

54



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

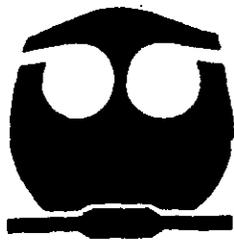


EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

ELABORACION DE ESPUMADOS DE POLIETILENO  
RECICLADO, RETICULADO POR RADIACION.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A ;  
MARTHA GALICIA ROSAS



279385

MEXICO, D. F.

2000



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

Presidente Prof. Sofía Guillermina Burillo Amezcua.

Vocal Prof. Carlos Guzmán de las Casas.

Secretario Prof. Victor Manuel Luna Pabello.

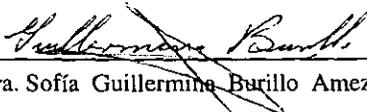
1er. Suplente Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado.

2o. Suplente Prof. Agueda Elena Ceniceros Gómez.

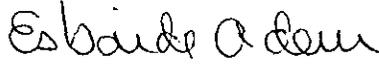
Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M.

Asesor del tema:

  
Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua

Supervisor técnico:

  
M. en C. Esbaide Adem.

Sustentante:

  
Martha Galicia Rosas.

## **DEDICATORIA:**

Con mucho cariño a mis padres:

Marcos Galicia Sandoval y Mercedes Rosas de Galicia.

A mis hermanas:

Araceli, Blanca E. y Elisa.

A Angeles, quién es para mí más que una buena amiga.

A la Dra. S. Guillermina Burillo con mucho cariño  
por ser una gran persona y apoyarme en todo.

A todos mis amigos, en especial a Ricardo,  
Edgar Manuel, Sandro, Héctor, Alberto  
y Gerardo Cedillo.

Y a tí como te llames . . .

## **AGRADECIMIENTOS:**

A Dios por permitirme realizar tantas cosas y sobre todo conservar mí fe en tí. Muchas Gracias.

A la Dra. Guillermina Burillo, por el inmenso apoyo recibido de su parte en todo momento. Muchas Gracias.

A la M. en C. Esbaide Adem por todo el apoyo recibido de su parte. Gracias.

A Conacyt por el apoyo al proyecto 2524-PA.

Al M. En C. Carlos Guzmán de las Casas y el Dr. Víctor Manuel Luna Pabello por asesorarme en la revisión y corrección final de este trabajo de tesis.

A Margarito Vázquez, Emilio Bucio , Ma. Del Pilar Carreón, Epifanio Cruz, Jaqueline Cañetas, Salvador Ham Lizardi y Saúl Trujillo por el apoyo técnico recibido de su parte.

A la Familia Lomas Pérez, por abrir siempre para mí las puertas de su casa. Gracias.

A Héctor J. Correa Peragallo. Muchas Gracias. tú sabes cuanto.

A todas las personas que hicieron posible la realización de éste trabajo de tesis, en especial a todos los compañeros del Laboratorio de Macromoléculas del I.C.N.

## INDICE

<b>Introducción.....</b>	<b>i</b>
<b>Objetivos.....</b>	<b>iii</b>
<b>Abreviaturas.....</b>	<b>iv</b>
<b>Capítulo I Química de radiaciones.....</b>	<b>1</b>
1.1 Introducción.....	1
1.2 Interacción de la radiación con la materia.....	2
1.2.1 Absorción fotoeléctrica.....	2
1.2.2 Efecto Compton.....	3
1.2.3 Producción de pares.....	4
1.3 Conceptos básicos sobre unidades de medición.....	5
1.4 Fuentes de radiación ionizante.....	6
1.4.1 Fuentes de radionúclidos.....	7
<b>Capítulo II Polietileno.....</b>	<b>9</b>
2.1 Polímeros.....	9
2.2 Efectos de la radiación ionizante sobre los polímeros .....	10
2.3 Polietileno.....	11
2.4 Breve historia del polietileno.....	11
2.5 Procesos de polimerización del polietileno.....	12
2.6 Tipos de polietileno y sus características.....	14
2.6.1 Polietileno de baja densidad.....	14
2.6.2 Polietileno lineal de baja densidad.....	16
2.6.3 Polietileno de alta densidad.....	17

2.7 Producción de polietileno en México.....	17
2.7.1 Producción de PEAD.....	18
2.7.2 Producción de PEBD.....	19
2.8 Efectos de la radiación sobre polietileno.....	19
2.9 Reciclamiento de plásticos.....	24
2.9.1 Codificación.....	26
2.10 Situación actual del reciclamiento de plásticos.....	28
2.10.1 Legislación en México respecto al reciclamiento de plásticos.....	32
2.10.2 Normas oficiales mexicanas para el manejo de residuos sólidos.....	34
2.10.3 Anteproyectos de Normas Oficiales Mexicanas programadas en relación con la gestión de residuos sólidos municipales.....	35

**Capítulo III Espumas Poliméricas.....36**

3.1 Introducción.....	36
3.2 Antecedentes históricos.....	39
3.3 Mecanismo de formación de un espumado.....	41
3.3.1 Formación de burbujas.....	42
3.3.2 Crecimiento de las burbujas.....	43
3.3.3 Estabilización de las burbujas.....	44
3.4 Estructura celular y propiedades de los polímeros espumados.....	46
3.4.1 Densidad de los polímeros expandidos.....	48
3.4.2 Forma de las celdas.....	49
3.4.3 Tamaño de las celdas.....	51
3.5 Propiedades físicas, químicas y térmicas de los materiales espumados.....	52
3.6 Agentes de expansión.....	55
3.6.1 Azodicarbonamida.....	57
3.7 Procesos industriales de producción de espumados de PE de baja densidad.....	61
3.7.1 Espumados extruidos.....	63
3.7.2 Espumas de burbujas moldeables.....	66
3.7.3 Espumados reticulados.....	68
3.7.3.1 Promotores de la reticulación, aditivos ó sensibilizantes.....	71
3.7.3.2 Control de la expansión, densidad y tamaño de celda de un espumado reticulado.....	71
3.7.3.3 Reticulamiento químico.....	73
3.7.3.4 Reticulamiento mediante radiación ionizante.....	76
3.7.3.5 Comparación de los dos métodos.....	81
3.8 Usos.....	81

<b>Capítulo IV Desarrollo Experimental.....</b>	<b>83</b>
4.1 Materia prima.....	83
4.2 Preparación de las muestras a irradiar.....	84
4.3 Irradiación de las muestras bajo condiciones y dosis adecuadas.....	85
4.3.1 Fuente de radiación Gamma Bean 651 PT de dosis variable.....	85
4.3.2 Acelerador de electrones Vann de Graff.....	87
4.4 Elaboración de espumados.....	88
4.5 Caracterización.....	89
4.5.1 Determinación del % de reticulación (% de gel).....	89
4.5.2 Cálculo de los rendimientos radioquímicos y dosis de iniciación de gel.....	90
4.5.3 Análisis Térmico.....	91
4.5.4 Espectroscopia de Infrarrojo.....	92
4.5.5 Determinación de la densidad aparente de los espumados de acuerdo a la Norma ASTM-1622-88.....	93
4.5.6 Microscopia electrónica de barrido.....	96
 <b>Capítulo V Análisis de resultados.....</b>	 <b>97</b>
5.1 Porcentaje de reticulación (% de gel).....	97
5.2 Rendimientos radioquímicos (Gc y Gd) y dosis de iniciación de gel (Rg).....	101
5.3 Calorimetría diferencial de barrido.....	102
5.4 IR de las mezclas utilizadas.....	104
5.5 Elaboración de espumados.....	107
5.6 Densidad aparente.....	111
5.7 Microscopia electrónica de barrido.....	111
 <b>Capítulo VI Conclusiones.....</b>	 <b>120</b>
 <b>Bibliografía.....</b>	 <b>122</b>

## INTRODUCCION

Uno de los principales problemas del mundo actual es el aumento en el consumo de productos procesados y con esto la cantidad de desechos sólidos generados. Es por esto que surge la necesidad de hacer un uso y conservación más eficientes de los recursos materiales disponibles. El reciclamiento representa una manera muy efectiva de conservar dichos recursos y permite al mismo tiempo minimizar la cantidad de desechos destinados a la confinación.

A pesar de que el mundo ha considerado las alternativas existentes en cuanto a reciclamiento de refiere, todavía existe mucho por hacer, ya que el uso de materiales reciclados es aún mínimo debido a la serie de factores que se deben tomar en cuenta para poder llevar a cabo un reciclamiento adecuado, los cuales son:

- Recolección
- Separación de la materia prima
- Procesamiento de la materia prima para elaborar un producto
- Mercado y consumidores para el producto generado

eso sin tomar en cuenta que en algunos casos se parte de mezclas de materiales que no permiten una adecuada separación y que debido a los mismos deterioran la calidad del material obtenido finalmente.

La ciencia y tecnología de polímeros permite, mediante el empleo de diversas técnicas, mejorar el procesamiento de dichos materiales, reduciendo así su costo y aumentando su moldeabilidad; aunque el reciclamiento de polímeros es aún una tecnología emergente esta continua creciendo y permitirá en poco tiempo obtener materiales benéficos al medio ambiente. Se sabe por estudios previos que los polímeros pueden ser modificados en su estructura y propiedades si son expuestos a la radiación ionizante, ya que dicha energía es tan grande y localizada que provoca que los enlaces químicos que caracterizan a una especie molecular puedan reconfigurarse provocando efectos como son la reticulación y la degradación; ambos procesos, se verifican simultáneamente aunque en general sólo uno de ellos predomina dependiendo entre otros factores de las propiedades del polímero a irradiar y de las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo dicho proceso.

A lo largo de éste trabajo se presentan algunos de los resultados obtenidos al efectuar pruebas de irradiación sobre material polimérico reciclado (polietileno) así como de mezclas de éste con cierta clase de aditivos ( Agentes espumantes y agentes reticulantes), mismas que serían empleadas para la posterior elaboración de los espumados, objetivo principal de este trabajo. Como se sabe los plásticos espumados se encuentran conformados por dos fases: la sólida o plástica y la fase gaseosa o derivada de un agente espumante. A pesar de que la naturaleza química del polímero es un factor dominante en la determinación de las propiedades de un espumado, la composición de la fase gaseosa también afecta propiedades importantes como son la geometría, tamaño y tipo de celda, ya que de acuerdo al tipo de celda éstos pueden ser clasificados en:

- a) Unicelulares o de celda cerrada, materiales en los cuales una celda se encuentra completamente rodeada por una delgada membrana de polímero sólido.
- b) Celda Abierta, material en el cual las celdas se encuentra interconectadas entre sí.

Es importante señalar que la producción comercial de los espumados comenzó hacia el año 1914 durante la primera guerra mundial, sin embargo la producción de los espumados de polietileno no se dio sino hasta los años 40 a través de la compañía Du Pont; en la actualidad los espumados de polietileno son producidos por compañías como Hitachi Chemical Company Ltd, Toray Industries y Furukawa Electric Company Ltd. entre otras grandes compañías principalemnete de origen japonés.

El polietileno es uno de los polímeros mayormente usados para efectuar la reticulación por irradiación debido a la serie de propiedades que presenta y que obviamente determinan su uso, ya que en la actualidad existen un serie de procesos que permiten llevar a cabo la producción del mismo a costos rentables.

Existen básicamente dos tipos de espumados elaborados a base de polietileno de baja densidad, los cuales son:

- a) Extruidos
- b) Reticulados : Mediante radiación ionizante  
Químicamente

*Algunas de las propiedades más importantes que exhiben los espumados de PE son la flexibilidad, resistencia, estabilidad térmica, propiedades mecánicas intermedias entre los espumados altamente flexibles y los rígidos, entre otras. Todas ellas determinadas por el tipo de celda que los conforma.*

El Polietileno de Baja Densidad (PEBD) expandido tiene su uso principalmente en el recubrimiento de cables y alambres debido a su baja conductividad térmica y constante dieléctrica que lo convierten en un excelente aislante, también es ampliamente usado como empaque ya que su alta absorción de energía proporciona una buena protección a partes electrónicas y superficies pulidas.

## **OBJETIVO**

Mejorar las propiedades del Polietileno de Baja Densidad (LDPE) reciclado mediante su reticulación y evaluar su posible uso en la formación de espumados, observando los cambios que provoca inducir dicha reticulación mediante el uso de radiación ionizante, la mezcla con agentes reticulantes y una combinación de ambas; así como llevar a cabo la caracterización del material obtenido finalmente contribuyendo de esta manera a disminuir la cantidad de desechos sólidos generados.

## ABREVIATURAS:

- ASTM:** Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (American Society for Testing and Materials).
- ATR:** Reflectancia Total Atenuada.
- AZO:** Azodicarbonamida.
- CBA:** Agente Químico de Expansión. (Chemical Blowing Agent).
- CFS:** Clorofluorocarbonos.
- DDF:** Departamento del Distrito Federal.
- DGSU:** Dirección General de Servicios Urbanos.
- DSC:** Calorimetría Diferencial de Barrido. (Differential Scanning Calorimetry).
- GSE:** Elemento Estructural de Gas. (Structural Gas Element).
- HAAP:** Hexakisililamino ciclotrifosfazatrieno.
- HDPE ó PEAD:** Polietileno de Alta Densidad. (High Density Polyethylene).
- HMWPE:** Polietileno de Alto Peso Molecular. (High Molecular Weight Polyethylene).
- ICI:** Imperial Chemical Industries.
- ICN:** Instituto de Ciencias Nucleares.
- IIM:** Instituto de Investigación en Materiales.
- INE:** Instituto Nacional de Ecología.

**IMPI:** Instituto Mexicano del Plástico Industrial.

**IR:** Infrarrojo.

**IRS:** Reflectancia Interna.

**LDPE ó PEBD:** Polietileno de Baja Densidad. (Low Density Polyethylene).

**LLDPE ó PELBD:** Polietileno Lineal de Baja Densidad. (Linear Low Density Polyethylene).

**PBA:** Agente Físico de Expansión. (Physical Blowing Agent).

**PCR:** Residuos de Consumo Posterior. (Post Consumer Waste).

**PE:** Polietileno.

**PER:** Polietileno Reciclado.

**PEV:** Polietileno Virgen.

**PP:** Polipropileno.

**PS:** Poliestireno.

**PVC:** Cloruro de polivinilo.

**RMN:** Resonancia Magnética Nuclear.

**RSM:** Residuos Sólidos Municipales.

**RSU:** Residuos Sólidos Urbanos.

**SEM:** Microscopia Electrónica de Barrido. (Scanning Electronic Microscopy).

**SPI:** Sociedad de la Industria del Plástico.

**TMPTMA:** Trimetil-ol propanetrimetacrilato.

**UHMWPE:** Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular. ( Ultra High Molecular Weight Polyethylene).

**VOBA:** Agente de Expansión Orgánico y Volátil.

## CAPITULO I

### QUIMICA DE RADIACIONES

#### 1.1 Introducción

La química de radiaciones es la ciencia que estudia los fenómenos químicos que tienen lugar cuando un sistema es expuesto a la radiación ionizante. La radiación ionizante puede ser definida como toda aquella energía capaz de convertir al menos una molécula o un átomo eléctricamente neutro en un par iónico (ionización) o de lograr la excitación, proceso mediante el cual es posible transferir a un nivel de energía más alto los electrones periféricos del material expuesto. La energía depositada por dicha radiación es tan localizada y grande que los enlaces químicos que caracterizan a una especie molecular pueden ser rotos y reconfigurados después de un corto tiempo de exposición.

Debido al uso de la radiación ionizante es posible lograr la síntesis, modificación, entrecruzamiento o degradación necesaria en la ciencia de polímeros y en muchos otros procesos industriales de gran importancia como son la esterilización de material de uso médico y alimenticio.

La radiación ionizante puede ser dividida en :

- Directa o de partículas cargadas, radiación corpuscular; la cual incluye electrones, protones partículas  $\alpha$  y partículas  $\beta$  provenientes de isótopos radiactivos.
- Indirecta o partículas sin carga, radiación electromagnética (fotones) que incluyen rayos  $x$  y rayos  $\gamma$ .

Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico son de 4 especies principales:

1.- Partículas  $\alpha$ , que consisten en 2 neutrones asociados con 2 protones. Pueden ser consideradas como núcleos de átomos de helio.

2.- Las partículas  $\beta$  son partículas de masa despreciable (su masa es la del electrón o sea aproximadamente  $(1/1832)$  de aquella del protón y  $(1/1834)$  de aquella del neutrón) y presentan carga negativa o positiva.

3.- Los neutrones son partículas sin carga teniendo una masa de aproximadamente 1 u.m.a. La emisión de neutrones se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características.

4.- Los rayos  $\gamma$  son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos x, la luz u ondas de radio, pero con mucho menor longitud de onda y en consecuencia de mucho mayor energía. Los rayos  $\gamma$  tienen energías bien definidas ya que son producidos por la transmisión entre niveles de energía del átomo y son emitidos por el núcleo. Los rayos  $\gamma$  son a menudo llamados fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer.

A diferencia de los electrones, los fotones son partículas sin carga que no pierden energía de manera continua a medida que penetran un material; sin embargo su interacción con la materia depende de factores como son la energía de los mismos y del número atómico ( $Z$ ) del elemento o absorbente.

## 1.2 Interacción de la radiación con la materia.

La diferencia más importante entre la radiación química y los procesos fotoquímicos radica en la absorción no selectiva de la radiación ionizante. Razón por la cual, cuando una sustancia es sometida a los efectos de la radiación de alta energía, la absorción es independiente de su naturaleza, y la energía absorbida es directamente proporcional al número total de electrones o fotones por unidad de volumen de sustancia.

La interacción de la radiación gamma con la materia produce tres efectos denominados: Efecto fotoeléctrico, Efecto Compton y Producción de Pares, los cuales tienen como efecto secundario la ionización y la excitación debido a la aparición de partículas cargadas eléctricamente.

### 1.2.1 Absorción Fotoeléctrica.

En el efecto fotoeléctrico, el fotón incidente proporciona toda su energía  $E$  a uno de los electrones internos de átomo, el cual es posteriormente expulsado con una energía cinética  $T_e$ , donde  $T_e = E - E_b$ , siendo  $E_b$  la energía necesaria para remover al electrón de la influencia del núcleo, la energía de enlace del electrón, en consecuencia el efecto fotoeléctrico es energéticamente posible cuando  $E > E_b$ . La dirección en la cual los electrones son expulsados del átomo depende de la energía depositada por el fotón. A bajas energías la tendencia es de

una emisión perpendicular a la dirección de incidencia del fotón, y a medida que la energía se incrementa dichos fotoelectrones son emitidos hacia adelante.

El ión positivo generado es energéticamente inestable ya que posee una vacante en una de los niveles internos del electrón, la cual es ocupada por un electrón proveniente de una órbita externa con la emisión correspondiente de energía, la cual es igual a la diferencia de energía de enlace entre los dos niveles energéticos y que aparece como una emisión de rayos x. Tales fotones son radiaciones terminales características.

Sin embargo, no todas las excitaciones resultan en la emisión de radiación característica, ya que la energía de excitación puede ser usada para expulsar un electrón de las capas externas de un ión positivo sin la emisión intermedia de radiación, fenómeno conocido como Efecto Auger. La absorción fotoeléctrica es característica de la radiación  $\gamma$  y de los rayos x de baja energía.

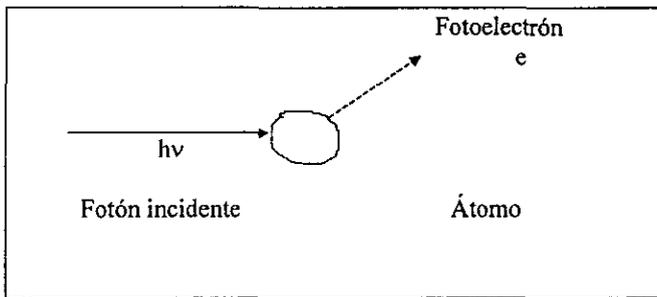


Fig. 1.1 Absorción Fotoeléctrica.

### 1.2.2 Efecto Compton.

El fotón incidente transfiere parte de su energía al electrón el cual es expulsado con un ángulo  $\phi$ . Después de la colisión, el fotón dispersado cambia su dirección en un ángulo  $\theta$ . La energía  $E$  del fotón diseminado está relacionado con su energía inicial  $E_0$  y con el ángulo  $\theta$  mediante la siguiente ecuación:

$$E = 0.51E_0 / [0.51 + E_0(1 - \cos\theta)]$$

La energía del electrón expulsado  $E_e$  es, virtualmente igual a la diferencia entre las energías de los fotones incidentes y los dispersados.

$$E_e = E_0 - E$$

Al interactuar con la materia, los fotones emitidos por el efecto Compton continúan perdiendo energía, aquéllos de baja energía transmiten al electrón expulsado una pequeña parte de ésta, mientras que aquéllos de alta energía transfieren casi la totalidad de ésta. La emisión Compton es el proceso principal para especímenes usados en la química de radiaciones para polímeros bajo el uso de partículas ionizantes.

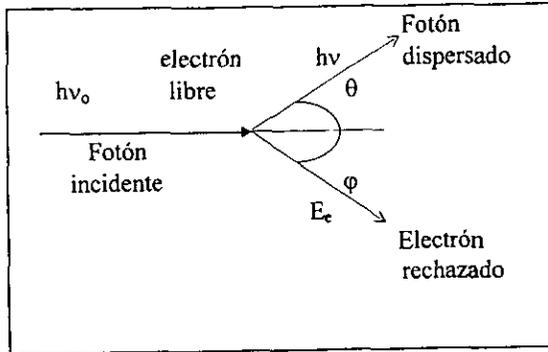


Fig. 1.2 Efecto Compton.

**1.2.3 Producción de Pares.**

Es energéticamente posible para un fotón con energía más grande que la masa-energía de dos electrones en reposo ( $2m_0c^2 = 1.022 \text{ MeV}$ ,  $m_0 =$  masa del electrón  $= 9.1 \times 10^{-28}$ ,  $c =$  velocidad de la luz  $\approx 3 \times 10^8 \text{ m/s}$  en vacío) convertirse espontáneamente en un par electrón-positrón.

$$h\nu = e^+ + e^-$$

Dicha formación de pares tiene lugar cerca de una tercera partícula (un núcleo o un electrón), lo cual es necesario para conservar la energía y el momentum simultáneamente. El proceso de producción de pares esta acompañado por la aniquilación de positrones y electrones, es decir, la interacción entre una partícula y su anti-partícula acompañado por su transformación en otras partículas con la conservación de la masa, la energía, el impulso y la carga del sistema:

$$e^+ + e^- \rightarrow h\nu$$

En la aniquilación, la energía de  $2m_0c^2$  es transferida a dos radiaciones de aniquilación que comprende dos fotones cada uno con energía  $c = 0.511 \text{ MeV}$ .

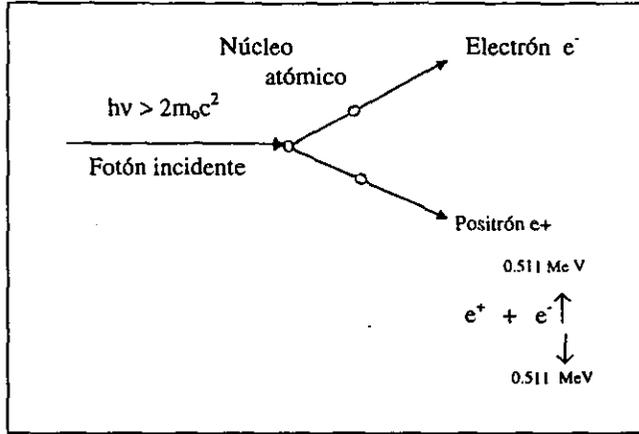


Fig. 1.3 Producción de Pares.

### 1.3 Conceptos básicos sobre unidades de medición.

Para poder evaluar el grado e intensidad de la radiación, se han establecido diferentes conceptos que permiten manejar adecuadamente el lenguaje empleado.

Dosis absorbida [D]: Es el promedio de energía media  $dE$  transferido mediante radiación ionizante a una sustancia por unidad de masa de volumen unitario,  $D = dE/dm$ . De acuerdo con el S.I. su unidad de medición es el gray (Gy); 1 Gy es igual a la dosis absorbida de radiación ionizante a la cual la energía de 1 J es transferida a una sustancia de masa 1 kg.

$$1 \text{ Gy} = 1\text{J}/\text{kg} = 6.24 \times 10^{15} \text{ eV}/\text{g} = 6.24 \times 10^{18} \text{ peV}$$

donde  $\rho =$  densidad de la sustancia irradiada en  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

La dosis absorbida también es medida en rads.  $1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy}$

$$1 \text{ Mrad} = 10 \text{ kGy} = 0.01 \text{ MGy}$$

La intensidad de dosis absorbida de radiación ionizante (Intensidad de dosis de radiación) es la dosis absorbida por unidad de tiempo  $D^* = dD/dt$ . La intensidad de dosis absorbida dentro del S.I. esta dada en unidades de Gy/s. Aunque previamente han sido también utilizadas unidades tales como: rads/s, Mrad/s y W/kg con las siguientes equivalencias entre sí:

$$1 \text{ rad/s} = 0.01 \text{ Gy/s}$$

$$1 \text{ Mrad/h} = 10 \text{ kGy/h}$$

$$1 \text{ W/kg} = 1 \text{ Gy/s.}$$

La energía de las partículas ionizantes  $E$ , y la energía de la radiación ionizante  $w$ , son expresadas en joules (J). Sin embargo, se prefiere utilizar una unidad no sistemática para  $E$ , el electron-volt, eV, el cual es ampliamente utilizado en la investigación dentro de la química de radiaciones.

$$1 \text{ MeV} = 1.6 \times 10^{-13} \text{ J} = 0.16 \text{ pJ.}$$

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J} = 0.16 \text{ aJ.}$$

La actividad de un radionúclido en la fuente A, es el número de transiciones espontáneas  $dN$ , desde un cierto estado energético del radionúclido que tiene lugar dentro de la fuente en un tiempo  $dt$ ;  $A = dN/dt$ . La actividad de un radionúclido en una fuente se expresa en Becquerels (Bq), aunque previamente había sido expresado en curies (Ci):

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq} = 37 \text{ G}$$

#### 1.4 Fuentes de radiación ionizante.

Como se sabe algunas de las aplicaciones de la radiación ionizante se tienen en la elaboración de copolímeros de injerto, en la esterilización de ciertos materiales y en la reticulación de materiales poliméricos entre otras debido a la capacidad de dicha energía de modificar las propiedades de polímeros ya formados; dichos efectos observados son los que permiten utilizar dicha energía para convertir un material termoplástico en un material termofijo. De acuerdo a sus orígenes, las diversas fuentes de radiación existentes se clasifican de acuerdo al esquema que se muestra a continuación.

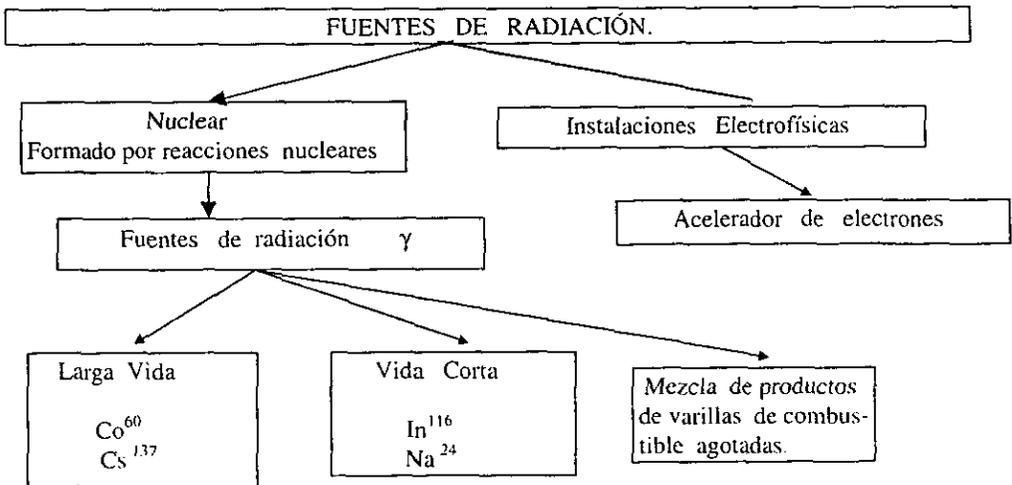
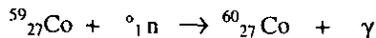


Fig. 1.4 Clasificación general de las fuentes de radiación existentes.

### 1.4.1 Fuentes de Radionúclidos.

...  
 $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$  son los radionúclidos de uso más frecuente en fuentes de radiación gamma, la radiación producida por dichos radionúclidos puede ser ya sea mono-energética pero característica de cada uno de ellos. Por ejemplo para el isótopo  $^{60}\text{Co}$  se absorbe la emisión de dos rayos gamma de energías 1.17 y 1.33 MeV. La vida media del  $^{60}\text{Co}$  es de 5.3 años mientras que para el  $^{137}\text{Cs}$  esta se extiende hasta 30 años, con una emisión de fotones de 0.66 MeV de energía; sin embargo el  $^{60}\text{Co}$  tiene un alto rendimiento por unidad de actividad, el alto valor promedio de la energía de los rayos gamma producidos indica una alta penetración y una mayor uniformidad en la dosis absorbida, por lo cual se prefiere ampliamente sobre el  $^{137}\text{Cs}$ .

El  $^{60}\text{Co}$  es producido en un reactor nuclear de acuerdo con la siguiente reacción:



siendo el mayor proveedor la Compañía antes denominada Atomic Energy of Canada Limited (AECL) y actualmente NORDION, mientras que el  $^{137}\text{Cs}$  es un producto de fisión y su disponibilidad depende de las facilidades de procesamiento. Ambos radionúclidos son encapsulados en acero inoxidable. Las propiedades del  $^{60}\text{Co}$  y del  $^{137}\text{Cs}$  se dan en el siguiente cuadro comparativo.

PROPIEDAD	$^{60}\text{Co}$	$^{137}\text{Cs}$
Energía del fotón (MeV)	1.17 ; 1.33	0.66
Fotones/desintegración	Cada 100%	85 %
Estado físico	Metálico	CsCl
Vida Media (años)	5.3	30
Reducción anual de actividad	12 %	2%

Por las razones anteriormente expuestas se prefiere la producción de radiación gamma partiendo del isótopo  $^{60}\text{Co}$ , misma que sigue como decaimiento la siguiente reacción:



La fuente de radiación gamma disponible en el Instituto de Ciencias Nucleares trabaja a base del isótopo  $\text{Co}^{60}$ . Por otro lado los electrones de alta energía son producidos en aceleradores de electrones, donde se consigue que mediante fuerza electromagnética se acelere a los electrones hasta que éstos obtienen una mayor energía, en ellos el poder y la geometría del haz así como la energía e intensidad de la corriente pueden ser controlados dentro de un amplio rango. La mayor limitación en el uso de aceleradores es el corto alcance del haz de electrones en un medio condensado dando como resultado la absorción de la radiación por el medio y por las paredes del reactor, sin embargo con su uso pueden lograrse procesos continuos o pulsados de radiación.

Los aceleradores se clasifican de diversas maneras:

- Por el método de transferencia de energía: a) Directos      b) Indirectos
- Por la geometría de la trayectoria del electrón:
  - a) Aceleradores lineares      b) Aceleradores cíclicos
- Por la energía de los electrones:
  - Baja energía      menos de 300 keV
  - Media energía      desde 300 keV hasta 4 MeV
  - Alta energía      mayor a 4 MeV.
- Por el campo de aplicación:
  - a) Aceleradores destinados a la investigación.
  - b) Aceleradores industriales

En el presente trabajo se utilizó un acelerador Van de Graaff de 2MeV de energía que se encuentra disponible en el Instituto de Física, UNAM. De ambas fuentes de radiación ionizante involucradas con el tema se hablará con detalle en capítulos posteriores.

## CAPITULO II

### POLIETILENO

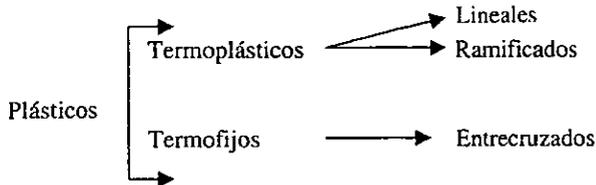
#### 2.1 Polímeros.

Un polímero es una macromolécula que esta formada por la unión de muchas “unidades repetitivas” que son equivalentes o similares al “monómero” o material de partida desde el cual esta formado el polímero. El proceso mediante el cual es posible que se lleve a cabo la formación de dicha macromolécula se denomina polimerización. Dada la gran cantidad de polímeros existentes éstos pueden ser clasificados de diversas maneras, siendo ninguna de estas una clasificación definitiva o excluyente de las otras. Algunas se basan en la composición o la estructura de las cadenas y algunas otras en el mecanismo que sigue el proceso de polimerización. De esta manera tenemos:

- Por la clase de unidades poliméricas que constituyen al polímero.
  - a) Homopolímeros: constituidos por una sola unidad repetitiva.
  - b) Copolímeros: constituidos por la adición de dos o más monómeros diferentes.
  
- Por el mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la reacción general de polimerización, etapas, cadena (radicales libres, iónica) .
  
- Por sus aplicaciones en base a sus propiedades (Comportamiento bajo ciertas condiciones de temperatura y frente a ciertos solventes).
  - a) Elastómeros: Poseen la propiedad de recuperar su forma original una vez que se ha dejado de ejercer fuerza sobre ellos, como su nombre lo indica son elásticos.
  - b) Fibras: Materiales con un alto grado de orientación molecular y una alta resistencia tensil, poseen una gran fuerza intermolecular.
  - c) Plásticos: Su forma es modificada cuando se ejerce una fuerza sobre ellos y dicha distorción permanece a pesar de haberse suspendido la aplicación de la fuerza. A su vez los materiales plásticos pueden ser clasificados por su estructura molecular en termoplásticos o termofijos.

Se sabe que a nivel molecular los materiales termoplásticos pueden ser estructuras lineales o ligeramente ramificadas; mientras que los termofijos son polímeros que forman redes tridimensionales a través de la reticulación.

Una clasificación general de los plásticos puede verse de acuerdo al siguiente esquema:



## 2.2 Efecto de la radiación ionizante sobre los polímeros.

La interacción de la radiación ionizante sobre los materiales poliméricos modifica ampliamente sus propiedades y provoca entre sus principales efectos:

- 1) Formación de enlaces intermoleculares laterales.
- 2) Formación de enlaces intermoleculares.
- 3) Degradación (rompimiento de enlaces tanto de la cadena principal como de los grupos laterales).
- 4) Descomposición y formación de dobles enlaces insaturados y conjugados (vinil, vinileno y vinilideno).
- 5) Isomerización y ciclización (incluyendo isomerismo cis-trans).
- 6) Reacciones de polimerización.
- 7) Oxidación por radiación.
- 8) Cambio en el estado cristalino del polímero.

Debido a la interacción de la radiación ionizante con un sustrato polimérico son formados:

- a) Electrones libres.
- b) Iones positivos.
- c) Moléculas excitadas.

Al reaccionar estas partículas primarias dan lugar a una segunda generación de partículas intermediarias activas que son:

- Moléculas excitadas.
- Iones positivos y negativos.
- Radicales libres.
- Combinación de las anteriores (radicales ionizados).

Los efectos antes mencionados serán estudiados posteriormente para el caso del Polietileno.

### 2.3 Polietileno.

El polietileno pertenece al grupo de los polímeros de las poliolefinas, las cuales provienen de la polimerización de pequeñas moléculas denominadas  $\alpha$ -olefinas, las cuales son hidrocarburos alifáticos insaturados que poseen un doble enlace sencillo entre el 1° y 2° carbonos, su fórmula general es  $C_nH_{2n}$ . Las  $\alpha$ -olefinas incluyen el etileno ( $CH_2=CH_2$ ), propileno ( $CH_3-CH=CH_2$ ) y buteno-1 ( $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ ), de las cuales las de mayor importancia comercial son el polietileno (PE) y el propileno (PP).

Las poliolefinas pertenecen a la clase de materiales denominados termoplásticos, es decir, pueden estar sujetos a procesos de calentamiento y enfriamiento a diferentes temperaturas y soportar todo proceso de moldeo repetidas veces.

Las propiedades mecánicas o físicas y las características de procesamiento de las poliolefinas son dependientes principalmente del peso molecular promedio, la distribución de pesos moleculares y del número y longitud de las ramificaciones de las moléculas del polímero. Las condiciones durante la polimerización, catalizadores e iniciadores y los co-monomeros influyen notoriamente dichas características de los polímeros.

### 2.4 Breve historia del polietileno.

Hacia los años 1869-1879 se tienen los primeros informes sobre la tendencia que presentan las olefinas a polimerizar, pero no es hasta el año 1898 que Von Pechmann obtiene el primer polietileno a partir de diazometano. Para el año de 1935, en Inglaterra los químicos e ingenieros W. Fawcett, G. Paton, W. Perrin y G. William utilizan altas presiones y temperaturas para lograr la polimerización del etileno, con lo cual la empresa ICI logra la fabricación de polietileno en 1938.

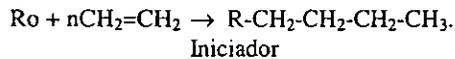
En 1952 K. Ziegler, desarrolló en Alemania un procedimiento de polimerización de etileno sin presión recurriendo a catalizadores de alquil-aluminio y otros similares. En 1954 se desarrolla el proceso Phillips, con el uso de catalizadores de óxidos metálicos. Estos procesos proporcionan polímeros a bajas presiones y temperaturas y en consecuencia se tienen algunas modificaciones en la estructura; esto se refleja en el aumento de la densidad, son más duros y tienen mayores temperaturas de ablandamiento.

Al término de los años 70 apareció el Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE), que fue visto con un interés considerable, ya que muestra propiedades y estructura intermedia entre los materiales obtenidos a baja y alta presión.

El polietileno de muy baja densidad es introducido por Union Carbide en 1985 y, en 1990 con las investigaciones de los catalizadores metalocénicos, las compañías Exxon y Dow comenzaron la producción de los primeros polímeros olefínicos que combinan procesabilidad y buenas propiedades mecánicas.

## 2.5 Procesos de polimerización del polietileno.

Como se ha visto el etileno posee un doble enlace que se rompe por la acción de un iniciador y del calor producido por la reacción exotérmica formando cadenas largas con una unidad etilénica repetitiva.



Iniciador

Ro = Radical libre producido por el iniciador.

En la fabricación de Polietileno existen dos procesos:

### A) Proceso de Alta Presión

- Polietileno de Baja Densidad (LDPE).

### B) Proceso de Baja Presión

- Polietileno de Alta Densidad (HDPE).
- Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE).
- Polietileno Alta Peso Molecular (HMWPE).
- Polietileno Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)

### A) Proceso de Alta Presión.

El etileno gaseoso, muy puro, se polimeriza en presencia de un iniciador (peróxido de benzoílo, azodi-isobutironitrilo u oxígeno), a presiones de 1000 a 3000 atmósferas y temperaturas de 100° - 300 °C. La reacción se puede efectuar en reactores autoclave con agitador o en reactores tubulares (tipo serpentín).

#### a) Reactor Autoclave-Agitado.

La polimerización se realiza a partir de una mezcla de peróxidos orgánicos con etileno altamente puro, el cual se inyecta en el autoclave. La reacción se inicia a 150°C con la descomposición de los peróxidos, de tal manera que al realizarse la polimerización se obtenga una conversión de 15% al 40%. El producto es una mezcla de polietileno, a presión y a una

temperatura de 200°C, para después pasar al área de extrusión y preparación de compuesto. Por este proceso se obtiene un polietileno de amplia distribución de pesos moleculares y grandes ramificaciones.

b) Reactor Tubular.

La reacción se realiza de 150 a 300°C, lográndose una conversión del 20 al 30%. El polietileno obtenido presenta pocas ramificaciones y una distribución de peso molecular angosta que implica mayor facilidad para su transformación.

B) Proceso de Baja Presión.

En los procesos de baja presión, se cambian las presiones altas por catalizadores de Ziegler-Natta, que son compuestos organometálicos de aluminio y titanio. La reacción se lleva a cabo en condiciones de 1 a 100 kg/cm<sup>2</sup> de presión y temperatura de 25 a 100°C. La polimerización puede efectuarse por cualquiera de los siguientes métodos:

- Solución
- Suspensión
- Fase gaseosa

a) Solución

Este proceso está basado en la polimerización continua de etileno, con 1-octeno en ciclooctano, con una temperatura de 250°C y presión de 77 kg/cm<sup>2</sup>, obteniéndose Polietileno Lineal de Baja Densidad (PELBD).

b) Suspensión.

La polimerización se efectúa por la mezcla de etileno e hidrocarburos disolventes en un catalizador de lecho fijo, para después separar al polímero del hidrocarburo disolvente. Las condiciones de la reacción son de 100 a 170°C de temperatura y de 5 a 15 kg/cm<sup>2</sup> de presión. El Polietileno obtenido se caracteriza por una estructura lineal y gran densidad. Este proceso fue patentado por la compañía Phillips Co.

c) Fase Gaseosa (Proceso Unipol)

La polimerización en fase gaseosa comienza con la alimentación directa del etileno, que debe ser de alta pureza (aproximadamente del 99.8%) y el catalizador en polvo (cromo modificado con sílice). Ambos se alimentan continuamente y el Polietileno es desalojado intermitentemente del reactor a través de una cámara con sello para gases.

## 2.6 Tipos de polietileno y sus características.

Los polietilenos son materiales parcialmente cristalinos. El % de cristalinidad de las ramificaciones existentes en las cadenas de los polímeros determina la densidad del material. Existe una clasificación adecuada de acuerdo a los diferentes tipos de polietileno existentes, la cual esta basada en la densidad que dichos materiales presentan, la cual a su vez deriva de las condiciones de presión y temperatura empleadas durante el proceso de elaboración, así como también el tipo de catalizador, originándose de esta manera la siguiente clasificación.

CLASE DE POLIETILENO	RANGO DE DENSIDAD	ACRONIMO
Alta Densidad	$\geq 0.941$	HDPE
Media Densidad	0.926 - 0.940	MDPE
Baja Densidad	0.910 - 0.925	LDPE

Existen dos tipos fundamentales de polietilenos, el de baja densidad (PEBD) y el de alta densidad (PEAD), aunque para cada uno de ellos existe una gama enorme de grados. Los procedimientos de obtención de ambos tipos son distintos y sus propiedades físicas y químicas también difieren de forma notable como consecuencia de una diferente estructura molecular [Ramos, 1998]. El polietileno ha sufrido modificaciones en cuanto a su uso debido a los nuevos grados comerciales. La clasificación utilizada en la industria se basa en la densidad de los diferentes materiales.

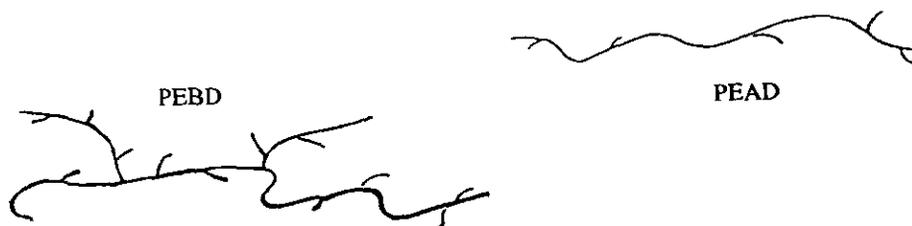


Fig. 2.1 Tipos de polietileno existentes.

### 2.6.1 Polietileno de baja densidad (PEBD o LDPE).

Es un material translúcido, inodoro, el rango de temperaturas de fusión varía dependiendo del grado de la resina como promedio en 110°C. Tiene una conductividad térmica baja como la mayoría de los materiales termoplásticos.

La naturaleza no polar del polietileno le confiere gran resistencia a los ataques de sustancias químicas. A temperaturas menores de 60°C resiste a la mayoría de los solventes ácidos, bases y sales en cualquier concentración. Por otro lado, a temperaturas superiores es soluble en solventes orgánicos alifáticos, y especialmente en los aromáticos y clorados. Es totalmente atóxico, impermeable al agua y relativamente poco permeable al vapor de agua y gases, puede estar en contacto directo con alimentos sin presentar riesgo para los consumidores.

Las aplicaciones más importantes de los polietilenos de baja densidad son:

- 55% se procesa en forma de películas principalmente para bolsa, y para usos agrícolas como acolchado, cubiertas para invernadero y túneles, así como para impermeabilizar canales y depósitos de agua. Las películas también se emplean en muchos tipos de empaques para alimentos.
- 10 al 15% se ocupa para hacer una gran variedad de artículos moldeados.
- También se emplea para aislamiento de cables y alambres eléctricos.
- El resto se extruye para laminarlo con papel, cartón, hojas metálicas o se co-extruye con otros plásticos. También se moldea por soplado para hacer botellas o se extruye para fabricar tuberías de varios tipos incluyendo la que se usa en el riego por goteo.
- La principal limitación en su aplicación para la fabricación de jeringas y otros artículos que deben ser esterilizados es su baja temperatura de deformación, por lo que se requiere en estos casos sustituirlo por el polietileno de alta densidad. [Ureta, 1989]

Tabla 2.1 Clasificación por densidad de los diferentes tipos de polietilenos de acuerdo al código ASTM.

<b>BAJA DENSIDAD DE:</b>	<b>0.910 – 0.949 g/cm<sup>3</sup></b>
PEBD	Polietileno Baja Densidad
PELBD	Polietileno Lineal Baja Densidad
<b>ALTA DENSIDAD DE:</b>	<b>0.941 – 0.965 g/cm<sup>3</sup></b>
PEAD	Polietileno Alta Densidad
PED - APM	Polietileno Alta Densidad Alto Peso Molecular
UHMWPE	Polietileno Ultra Alto Peso Molecular

Los efectos que se tienen al aumentar la densidad se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2.2  
Efecto del Aumento de la Densidad en el Polietileno.

PROPIEDAD	EFEECTO
Rigidez	Aumenta
Dureza	Aumenta
Resistencia a la Tensión	Aumenta
Resistencia a la Abrasión	Aumenta
Resistencia Química	Aumenta
Barrera a Gases	Aumenta
Brillo	Disminuye
Punto de Reblandecimiento	Aumenta
Impacto a Bajas Temperaturas	Aumenta
Resistencia al Rasgado (película)	Disminuye
Elongación	Disminuye

### 2.6.2 Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE ò PELBD).

Este material se fabrica copolimerizando etileno con otras olefinas. Las ramificaciones que posee le confieren la baja densidad que presenta, siendo estas de tamaño uniforme. Presenta un grado de cristalinidad superior al polietileno normal de baja densidad, es superior al polietileno de baja densidad con el mismo índice de fluidez. Estas propiedades son:

- a) Mayor resistencia al impacto.
- b) Mayor resistencia al desgarre.
- c) Mayor resistencia tensil.

Por sus propiedades, el PELBD es muy interesante para el sector de envase-embalaje. Su aplicación principal es en película y lámina. Se pueden encontrar en aplicaciones como película encojible, película expandible, bolsas grandes de uso pesado, en contacto con alimentos empacados al vacío como carnes frías y quesos en co-extrusiones con poliamida debido a que se requiere baja permeabilidad a gases, para bolsas de hielo y pañales desechables. En la agricultura tiene usos como acolchado agrícola, para protección y control del maduramiento de las pencas de plátanos en invernaderos y otros.

### **2.6.3 Polietileno de alta densidad (PEAD ó HDPE).**

El polietileno de alta densidad tiene una densidad en el rango de 0.941- 0.965 g/cm<sup>3</sup>, presenta un alto grado de cristalinidad, siendo así un material opaco y de aspecto ceroso, dichas propiedades se relacionan con las moléculas empacadas ya que casi no existen ramificaciones.

La rigidez, dureza y resistencia a la tensión de los polietilenos se incrementa con la densidad, el PEAD presenta mejores propiedades mecánicas que el PEBD y el PELBD, también presenta facilidad en su procesamiento y buena resistencia al impacto y a la abrasión.

El calor necesario para llegar al punto de fusión, está relacionado con la cristalinidad. El polietileno de alta densidad, muestra un punto de fusión entre 120 y 136°C, mayor al del PEBD.

Por su naturaleza no polar, es como una gran molécula de hidrocarburo parafínico. El PEAD tiene excepcional resistencia a sustancias químicas y otros medios. No es atacado por soluciones acuosas, salinas, ácidos ó alcalís. La solubilidad del Polietileno en hidrocarburos alifáticos, aromáticos y clorados depende de la cristalinidad, a temperaturas elevadas el PEAD es soluble en éstos. No resiste a fuertes agentes oxidantes como ácido nítrico, ácido sulfúrico fumante, peróxidos de hidrógeno o halógenos.

El polietileno de alta densidad cuenta con un número variado de aplicaciones en el sector de envase y empaque, se utiliza en bolsas para mercancía, botellas para leche y yogurth, cajas para transporte de botellas, envases para productos químicos, envases para jardinería, detergentes y limpiadores, frascos para productos cosméticos y capilares, recubrimiento de sobres para correo, sacos para comestibles, etc. En la industria eléctrica se usa como aislante de cable y alambre, para conexiones y cuerpos de bobina.

En el sector automotriz se usa en recipientes para aceite y gasolina, conexiones y tanques para agua además de tubos y mangueras. Otros usos son: artículos de cordelería, bandejas, botes para basura, cubetas, platos, redes para pesca, regaderas para aceites minerales y agua, tejidos técnicos y tapicería, tinas de baño para bebé, juguetes, etc.

## **2.7 Producción de polietileno en México.**

En México se producen PEAD y PEBD. Los diferentes tipos de cada uno son comercializados a través de una clasificación que PEMEX estableció de la siguiente forma:

La marca registrada de PEMEX para sus polímeros de alta densidad es PADMEX y para aquellos de baja densidad es PX. Para las denominaciones mencionadas se anteponen una serie de cinco números que corresponden a la densidad y al índice de fluidez del producto.

La densidad esta determinada por las dos primeras cifras (a las que se suprimió a 0.9) y esta dada en g/cm<sup>3</sup>. Por su parte el índice de fluidez esta representado por las últimas tres cifras de las cuales las dos primeras son enteros y la última un decimal y esta dado en g/10 min a 190°C [ Carrillo, 1998].

### 2.7.1 Producción de PEAD.

El proceso de producción del PEAD que utilizan las plantas de PEMEX es bajo la licencia de Imperial Chemical Industries Ltd. (ICI). Las plantas utilizan como materia prima etileno y la polimerización se lleva a cabo mediante una reacción catalítica a alta presión en presencia de una mezcla de peróxidos orgánicos en un reactor autoclave con agitación.

Del mercado total de los PE el de mayor volumen es el de baja densidad; su principal sector de consumo es la industria del envase y el empaque en la que se destina a muy diversos productos como bolsas comerciales, costales y sacos industriales entre otros. El proceso más ampliamente utilizado para la conversión de los polietilenos de baja densidad es el de extrusión, mediante el cual se obtiene la gran mayoría de la película y la totalidad de los recubrimientos eléctricos y la tubería.

Para el caso del PEBD se tienen los grados y características presentados en la siguiente tabla.

Tabla 2.3  
Tipos de PEBD producidos en México y algunas de sus características más importantes.[ Carrillo, 1998]

TIPO/PROPIEDAD FISICA	INDICE DE FLUIDEZ	DENSIDAD
PX 17070 L	7	0.917
PX 18450 G	4.5	0.918
PX 20020 P	2.0	0.920
PX 20020 X	2.0	0.20
PX 21200 I	20	0.921
PX 22004	0.4	0.922
PX 22007	7	0.922

Además de las características incluidas en esta tabla, algunas de las propiedades que también son evaluadas son las siguientes: alargamiento, brillo 45°C, claridad, resistencia al impacto, al rasgado y nebulosidad, entre otros. [ Carrillo, 1998]

### 2.7.2 Producción de PEBD.

El proceso de producción para el PEBD que utilizan las plantas de PEMEX es bajo la licencia de Asahi Chemical Industry. La reacción se lleva a cabo en un reactor continuo provisto de agitación utilizando un catalizador del tipo Ziegler. La corriente de salida es purificada a través de digestores, mezcladores y asentadores, mientras que el catalizador es desactivado con metanol y una solución de sosa caústica.

Tabla. 2.4 Tipos de PEAD y algunas de sus características.

TIPO/ PROPIEDAD	DENSIDAD	INDICE DE FLUIDEZ
PADMEX 50003	0.950	0.3
PADMEX 55010	0.955	1.0
PADMEX 60003	0.960	0.3
PADMEX 60120	0.960	12.0
PADMEX 65050	0.965	5.0

En este caso también son evaluadas las mismas propiedades ya antes mencionadas para el caso del PEAD no lineal, sin embargo en ambos casos sólo se mencionan dos de ellos. Para el caso del PEAB se utiliza principalmente el moldeo por inyección, obteniéndose como productos principales botellas, cajas para refrescos, juguetes y empaques diversos, además de recipientes de cocina, hogar y similares, perfiles cables y filamentos entre otros.

### 2.8 Efectos de la radiación sobre polietileno.

El PE fue uno de los primeros polímeros cuyo comportamiento a la exposición a la radiación mostró algunas anomalías, motivo por el cual rápidamente se incrementó el interés por su estudio. [Charlesby, 1960]

Se sabe que para lograr el entrecruzamiento del PE se requiere de la interacción de dos radicales adyacentes provenientes de cadenas poliméricas vecinas; para justificar dicho comportamiento se han propuesto diversas teorías una de las cuales propone diversas ionizaciones que provocan la formación de radicales uno muy cerca de otro. Existe evidencia de la formación de dichos radicales, los cuales desaparecen lentamente en períodos relativamente largos (dependiendo de la temperatura) debido probablemente a un proceso de migración necesario para la localización de otro radical vecino. [Cleeg, 1991]

Sin embargo, los principales efectos observados cuando el PE es irradiado son análogos a aquellos producidos en las parafinas de bajo peso molecular. [Charlesby, 1960]

- La evolución de hidrógeno y de hidrocarburos de bajo peso molecular.
- La formación de enlaces -C-C- entre moléculas.
- Incremento del número de insaturaciones.
- Destrucción de la cristalinidad a medida que aumenta la dosis de radiación.
- Cambio de color, el PE adquiere una ligera coloración amarillenta.
- Reacciones oxidativas particularmente cerca de la superficie cuando la radiación es efectuada en presencia de oxígeno.

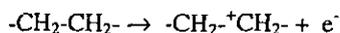
De esta manera, el oxígeno puede jugar un papel muy importante en el sitio de reticulación al competir con los radicales libres en los sitios generados durante la radiación. El papel del oxígeno depende críticamente de la naturaleza del polímero. El grado de oxidación depende de la concentración de oxígeno en el polímero, la cual está determinada por la solubilidad y la permeabilidad al oxígeno en el material y la velocidad a la cual el oxígeno penetra. La eficiencia de estos procesos está influenciada por una variedad de factores incluyendo las características del polímero, la microestructura de las regiones amorfas y defectuosas, el espesor de la muestra, la presión del oxígeno, la intensidad de dosis y la temperatura durante la radiación. En el PE las regiones cristalinas son impenetrables al oxígeno. Los macroradicales alquil y alil formados en estas regiones son incapaces de reaccionar con el oxígeno, de esta manera el consumo y los productos de oxidación disminuyen al incrementarse la cristalinidad. [Woods, 1994]

Sin embargo, la formación de redes es la reacción más importante desde el punto de vista de modificación de las propiedades físicas, el cambio depende del número promedio de unidades reticuladas por molécula o por la densidad de reticulación, es decir, de la propagación de átomos de carbono ligados a otras moléculas.

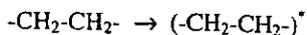
Para dosis bajas de radiación, insuficientes para producir una estructura reticulada, el efecto de la radiación únicamente se reduce al incremento en el peso molecular y grado de ramificaciones. Los cambios en la cristalinidad no son generalmente importantes. El efecto principal de la reticulación es incrementar la viscosidad.

Bajo los efectos de la radiación, pueden ocurrir las siguientes reacciones:

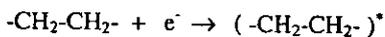
1) Ionización de las moléculas



2) Formación de moléculas excitadas



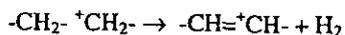
o



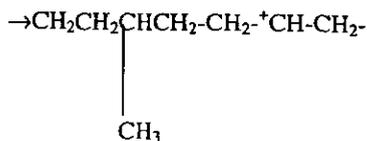
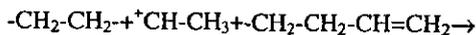
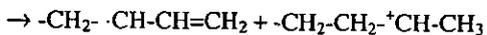
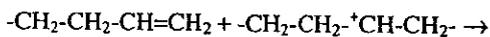
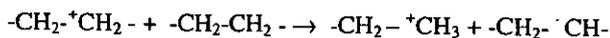
Subsecuentemente, reacciones de tipo ión-molécula, con la participación de los radicales son posibles.

Reacciones ión-molécula:

1) Aparición de insaturaciones

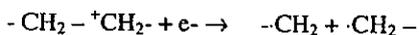
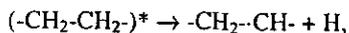


2) Otras reacciones:



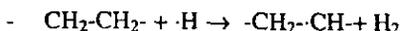
Reacciones de formación de radicales libres y su participación en el entrecruzamiento:

1) La formación de los radicales libres como un resultado de la fragmentación de moléculas excitadas o ionizadas.

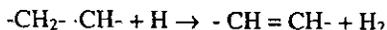


La presencia del hidrógeno, dobles enlaces y radicales libres resultan en las siguientes reacciones químicas.

2) La formación de un radical o molécula de hidrógeno:

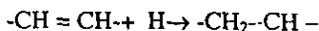


3) Formación de grupos trans-vinilenos:

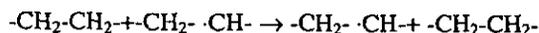


El contenido de grupos trans-vinilenos en el polietileno se incrementa linealmente con la dosis absorbida.

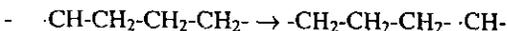
4) Formación de radicales alquilo



5) La transferencia de un centro radical como resultado de una reacción de intercambio:

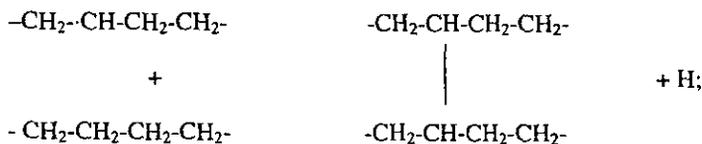


6) La transferencia del radical de H<sub>2</sub> a lo largo de la cadena:

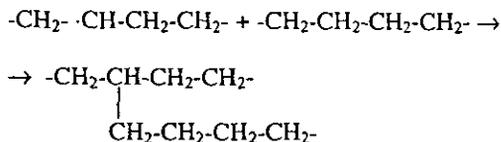


7) La interacción entre el radical y la cadena polimérica termina en:

a) Reticulación:

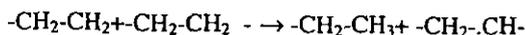


b) ramificación:

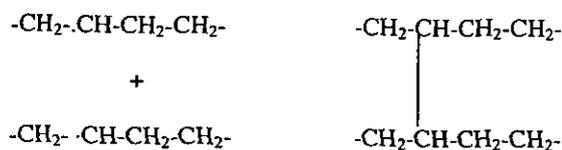


d) ciclación (que tiene lugar entre las dos reacciones anteriores a temperaturas de 150–200°C).

e) la estabilización de una cadena y la ramificación de otra:

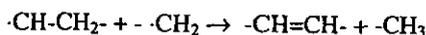


8) Combinación de dos macrorradicales que finalizan en la reticulación, ramificación, formación de cadenas largas o ciclación:

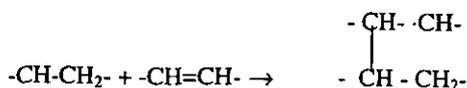


Además de las reacciones anteriores, las siguientes reacciones también son posibles:

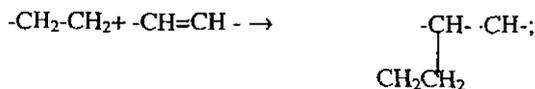
a) formación de un grupos vinileno



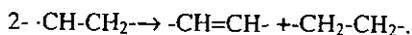
b) reticulación:



c) ramificación:



d) desproporción:



Sin embargo, las reacciones (a) y (d) ocurren con poca probabilidad. Muchos de los elementos de la microestructura del polietileno irradiado son determinados por análisis de IR.

## 2.9 Reciclamiento de plásticos.

Se puede comenzar por decir que el reciclaje significa la circulación de materiales dentro de un sistema cerrado con el propósito de optimizar recursos, disminuir la generación de basura, propiciar la separación de desperdicios y reintroducir los mismos en un sistema productivo para generar artículos útiles al ser humano.

A pesar de que no existe una clara evidencia de cuando fue implantado finalmente el primer proceso de reciclamiento de plástico, se sabe que ocurrió alrededor de los años setenta como una consecuencia del aumento inusitado en la cantidad de materiales plásticos en el mundo y la cada vez más alarmante escasez de materia prima (petróleo). Fue así como grandes de las empresas existentes en todo el mundo observaron que ciertas piezas defectuosas podían ser reincorporadas al proceso mediante su mezclado con material virgen y moldeado posterior o mediante la creación de otro tipo de tecnologías ocasionando con esto el surgimiento de nuevos proyectos, algunos de los cuales logran comercializarse, otros únicamente a nivel de planta piloto y otros quedan únicamente como desarrollo a nivel laboratorio. Un proceso importante es el logrado por Union Carbide Corporation que realiza la pirólisis de material de desecho para obtener químicos y combustibles, o también la técnica de separación de materiales propuesta por The Bureau mediante flotación utilizando soluciones de diferentes densidades (agua, solución salina, agua-alcohol). Empresas como Mitsui, Mitsubishi y Sekisui establecieron procesos similares al de Union Carbide [Ehrig,1992]. Alrededor de 1980 existen ya un número considerable de compañías involucradas con la industria del plástico (vía recolección, separación, reprocesamiento o fabricación) que desarrollan nuevas y mejores tecnologías; ya en nuestros días dada la cantidad de sólidos generados es que se han incrementado las disposiciones de tipo legal y público que permiten efectuar un reciclamiento adecuado o el desarrollo de nuevas tecnologías para la fabricación de plásticos degradables contraponiendo ahora el interés por la durabilidad del plástico. Sin embargo, existen problemas muy significativos en este aspecto ya que el reprocesamiento de todo material resulta generalmente en la pérdida de su rendimiento y propiedades iniciales y con esto es que se reducen sus posibles aplicaciones. A pesar de esto, el crear plásticos degradables en la actualidad puede lograrse con la introducción de nuevos grupos funcionales sensibles a la degradación pero que al mismo tiempo incrementan su calidad al adicionar estabilizadores y compatibilizantes.[Pospisil, 1997]

Dado que la degradación puede lograrse de dos maneras: vía fotodegradación o biodegradación es que se emplean diferentes aditivos, por ejemplo, en el primer caso los aditivos corresponden a sustancias altamente oxidantes denominadas fotoactivas (sales de cobre, copolímeros de monóxido de carbono) y en el segundo caso se basan en sustancias como la glucosa y los almidones; sin embargo, debe tenerse cuidado con el método de degradación seleccionado ya que para productos alimenticios puede provocarse contaminación del producto a causa de una degradación prematura durante su comercialización o consumo.

Los polímeros reciclados son usados para diversas aplicaciones, sus propiedades se encuentran determinadas por la historia de la síntesis del polímero, procesamiento inicial, su aplicación y fuente de recuperación. Un material reciclado es fuertemente dependiente de la pureza y uniformidad de los residuos plásticos. Sin embargo, ellos contienen diferentes cantidades de estructuras poliméricas no homogéneas formadas durante la vida inicial del plástico además de impurezas no poliméricas. La existencia de formas activas de estabilizantes durante su vida inicial contribuye a incrementar la sensibilidad al ataque ambiental y consecuentemente su vida útil. Los cambios físicos como fractura en la superficie o envejecimiento pueden ser reversibles mediante el procesamiento no así los cambios químicos como la reticulación, ruptura de cadenas o presencia de nuevos grupos funcionales. Los productos de degradación originados son distribuidos en la masa total del reciclado y actúan como promotores de la oxidación en el sistema.

El material reciclado directamente tiene muy poco valor como material de uso, su éxito está basado en el incremento de su resistencia a la deteriorización mediante la re-estabilización o modificando sus propiedades mediante la compatibilización.

El control en las tecnologías de reprocesamiento han tenido que ser debidamente ajustadas de modo que permitan obtener materiales con propiedades uniformes y comercialmente aceptables. Las demandas del mercado de plásticos reciclados establece estándares que son comparables con sus homólogos vírgenes. Los efectos pro-degradantes debido a la presencia o formación de impurezas y no-homogeneidad durante su uso inicial y la pérdida de sus propiedades iniciales tienen que ser compensados con el uso de los aditivos adecuados de acuerdo con el tipo y la complejidad del material, la fuente y la naturaleza de la aplicación que se espera pueda tener.

La composición constante del reciclado es un pre-requisito importante para mejorar su calidad. Es decir, debe asegurarse el incrementar su rendimiento y de esta manera conocer los requerimientos necesarios para lograrlo. Los materiales vírgenes y reciclados siguen principalmente mecanismos análogos de degradación, lo cual favorece el uso de los mismos estabilizadores, sin embargo, debido a las transformaciones a que son sometidos los diferentes materiales dichos estabilizadores sufren del mismo modo transformaciones indeseables modificándose de esta manera la funcionalidad esperada de ellos, ya que en algunos casos son transformados en otro tipo de compuestos químicos. La degradación de las poliolefinas en aplicaciones exteriores es incrementada por el efecto fotosensibilizador de los cromóforos tales como grupos carbonilo e hidroxperóxidos.

Los polímeros de diferentes estructuras usualmente no forman una mezcla homogénea. Las mezclas de polímeros que difieren en su estructura y polaridad se separan en la mezcla o después del enfriamiento como resultado de las débiles interfaces entre los componentes y las concentraciones locales, dicho problema resulta de la incorporación de una fase dispersa dentro de una fase o matriz continua.

Los compatibilizadores empleados modifican la interface polimérica al reducir la tensión interfacial de la mezcla incrementando la adhesión a los límites de la fase y minimizando la separación de fases una vez que se alcanza el estado sólido. Los compatibilizadores funcionan como estabilizadores de la morfología y previene la delaminación o aglomeración al crear puentes interfaciales entre las fases. Los compatibilizantes de mayor interés para materiales reciclados consisten principalmente en mezclas de poliolefinas, por ejemplo el copolímero de *polietileno-propileno es un compatibilizador muy efectivo para mezclas de LDPE-PP, HDPE-PP y LLDPE-PP.*

Mezclas inmiscibles de LDPE o HDPE con PS han sido compatibilizantes con varios copolímeros de injerto tales como injerto de PS en PE, PS injertado en EPDM o copolímeros de bloque tales como estireno-co-etilen-butadieno o tribloques de estireno-butadieno-estireno. La compatibilidad del PE con el PVC esta incrementada por el injerto de PE en cloruro de vinilo o con PE parcialmente clorado.

Las principales ventajas de la recuperación de materiales al incrementar su calidad es la extensión de la vida útil al mantener sus propiedades mecánicas y apariencia superficial, la extensión de las posibles aplicaciones y la reducción del material de consumo.

Los materiales reciclados han sido utilizados exitosamente en la industria automotriz, embalaje, construcción, hogar y transportación, entre muchos otros materiales elaborados a base de ellos.

El color resultante del reciclado depende de la fuente de PCW (Post Consumer Waste). La decoloración debida a la degradación del polímero no limita el uso de los reciclado en una segunda vida de servicio. El uso de compatibilizadores o modificadores de impacto es una necesidad para mezclas incompatibles, sin embargo, se requiere de una buena distribución de dichos aditivos en la mezcla polimérica. Desarrollos posteriores en el campo de los estabilizadores y aditivos permitan que los reciclados sean capaces de competir con los materiales vírgenes. En los 90's el desarrollo alcanzado en cuanto a mejorar la calidad de los *residuos de consumo posterior (Post Consumer Residues, PCR por sus siglas en inglés)* a alcanzado un nivel de seguridad que permite el reprocesamiento de reciclados simples.

### **2.9.1 Codificación.**

Debido a la gran cantidad de plásticos existentes en la actualidad, se hace necesaria la implementación de una serie de medidas que permitan tener un control más adecuado sobre ellos, de esta manera la American Society for Testing and Materials (ASTM) establece mediante la designación D-5033-90 una guía de designación para el manejo adecuado de los plásticos reciclados estableciendo la terminología necesaria para distinguir entre una y otra

clase de material obtenido una vez que este haya sido sometido a cualquier tipo de proceso que permite que dicho material pueda convertirse en un material de reúso. De esta se tienen dentro de este contexto las siguientes definiciones:

**Reciclamiento de plásticos.** Proceso mediante el cual los materiales plásticos que podrían ser considerados como residuos sólidos son recolectados, separados o procesados para volver a ser usados.

**Plástico reciclado:** Aquellos plásticos constituidos ya sea de material de post-consumo o de material recuperado, que pueden o no haber estado sujetos a una etapa adicional de acondicionamiento de aquellos usados normalmente para elaborar productos tales como molienda de reciclado o plásticos reprocesados o reconstruidos.

**Reducción en fuente:** Sistema que incluye la designación, manufactura, adquisición y reúso de los materiales (incluyendo productos y empaques) que reduzcan la cantidad de residuos producidos.

**Plástico virgen:** Material plástico en forma de pellets, granos, polvo o líquido que no ha estado sujeto a uso o proceso alguno que no sea aquel requerido para su manufactura inicial.

Los términos anteriores han sido desarrollados para clasificar el reciclamiento de los plásticos en cuatro tipos de tecnologías denominadas: Reciclamiento Primario, Secundario, Terciario y Cuaternario. Las cuales se diferencian entre sí por el tipo de productos obtenidos que varían desde materiales con características similares al material original, obtención de combustibles o simplemente recuperación de energía.

Y no es sino hacia el año de 1988 que la Sociedad de la Industria del Plástico (SPI) reconoció la necesidad de contar con un método fácil y sencillo de identificar el tipo de plástico utilizado en contenedores y botellas y de acuerdo con lo anterior desarrolla el llamado Sistema de Codificación Voluntario para Plásticos Contenedores.

El sistema desarrollado por "The Society of the Plastic Industry" (SPI) y adoptado en todo el mundo se basa en una simbología simple que permite identificar y separar los diferentes productos en el proceso de recolección y reciclaje, este se compone de tres flechas que conforman un triángulo con un número en el centro y letras en la base. Se ha encontrado que el símbolo es simple y fácil de distinguir de otras marcas tradicionalmente colocadas en los envases por sus fabricantes.

El código es moldeado mediante un inserto o grabado en el fondo del recipiente o lo más cerca posible según lo permite la geometría del artículo. El tamaño mínimo recomendado es de 2.5 cm para lograr su rápido reconocimiento. Los envases con bases pequeñas pueden llevar el símbolo en un tamaño proporcional.

El código establecido es el siguiente:

- 1= PETE Polietilentereftalato.
- 2= HDPE Polietileno de Alta Densidad.
- 3= PVC Cloruro de Polivinilo
- 4= LDPE Polietileno Baja Densidad.
- 5= PP Polipropileno.
- 6= PS Poliestireno.
- 7= Otros. [ Ehrig, 1992]

## 2.10 Situación actual del reciclamiento de plásticos en México.

A pesar de la existencia de tecnología para reciclar cualquier material inorgánico que forme parte de los RSU en el DF sólo se recupera aproximadamente un 7.5% de subproductos para ser reciclados.

Los residuos provenientes de actividades que se desarrollan en casas-habitación, sitios de servicios privados y servicios públicos, demoliciones, construcciones, establecimientos comerciales y de servicios, así como residuos industriales que no se deriven de su proceso son considerados como Residuos Sólidos Municipales (RSM).

Los problemas que enfrenta el manejo de los RSM se han agudizado en México dada la transformación de la sociedad de agraria a agraria industrial o a industrial-agraria, y el elevado índice de crecimiento urbano, siendo en éste ámbito donde se presentan las condiciones más graves y el mayor riesgo de salud pública.

En México, el problema de manejo y disposición ambientalmente adecuada de los RSM se acentúa por dos factores: el volumen y la composición de los RSM no es homogénea en todo el territorio nacional sino que responde a la distribución, hábitos y costumbres alimenticias, al nivel de consumo y al poder adquisitivo de la población distribuida en las diferentes regiones, ya que los sistemas responsables de recolección y disposición final de los RSM no siempre son diseñados para responder a las necesidades específicas para una ciudad o zona, lo que ocasiona que éstos presenten grandes deficiencias.

El establecimiento de un sistema integral para la gestión ambientalmente adecuada de los RSM implica: la generación, el conocimiento de la cantidad y la composición de basura generada en la fuente, el almacenamiento temporal y la recolección.

El reciclaje de la basura representa una práctica que se ha venido realizando con el concurso de pepenadores principalmente durante el proceso de recolección y en los sitios de disposición. En estos casos lo primero que se recupera son los materiales de alta calidad y valor que se generan en cantidades apreciables como residuos puesto que requieren un mínimo de

procesamiento o cumplen adecuadamente con las especificaciones del comprador o son los que generan los precios más altos. El incremento en la demanda de este tipo de productos ha ocasionado que el interés por su recuperación se vea elevado. En la mayoría de las ciudades no se tiene identificada la cantidad ni la composición de la basura que genera la población y la industria, la cual es un elemento indispensable para la adecuada planeación del servicio. La contaminación de los materiales reciclables con materia orgánica dificulta su recuperación, de ahí que se requiera promover una separación de la basura desde la fuente generadora y durante la recolección. La clasificación de las fuentes generadoras de residuos que integran las diversas actividades de la vida urbana en cualquier localidad esta en función de la cantidad y del tipo de residuos que generan. En el siguiente cuadro se presenta la composición física promedio en el D.F. a nivel domiciliario en el que se indican aquellos subproductos que son factibles de ser reciclados, así como la composición física promedio de los RSM generados a nivel municipal. Un aspecto importante para definir la vocación de dichos residuos lo representa la caracterización fisico-química de los mismos, por lo cual a partir de 1994 se ha iniciado una serie de estudios para definir los parámetros mencionados en los subproductos contenidos en los residuos sólidos.

Según datos del Instituto Nacional de Ecología (INE), la generación media diaria de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) a nivel nacional en 1994 fue de 80746 toneladas equivalentes a una generación total anual de 2947 millones de toneladas. Se estima que en promedio 60560 toneladas/día (75%) son recolectadas y trasladadas a tiraderos a cielo abierto o seuderrellenos sanitarios, mientras que 20186 toneladas/día (25%) quedan dispersas en lugares públicos, lotes baldíos, alcantarillado, barrancas, ríos, mares, etc.

De conformidad con cifras recientes se están generando diariamente 11140 toneladas de RSU de los cuales se recolecta un 86% quedando disperso el 14% restante. La recuperación y aprovechamiento de subproductos de los residuos en el D.F. son mínimas, desiguales y sin control, por lo que no existen cifras muy precisas al respecto, sin embargo se destaca el hecho de que a pesar de la existencia de tecnologías para reciclar cualquier material inorgánico que forme parte de los RSU, en el D.F. sólo se recupera aproximadamente un 7.5% de subproductos para ser reciclados.[ INE/SEDESOL, 1994]

Hasta 1993 el reciclaje se llevaba a cabo principalmente por las personas que seleccionaban materiales en los sitios de disposición final por los prestadores del servicio de recolección y los barrenderos y por algunos comercios que recuperan algún tipo de subproducto. Existían además, y aún existen infinidad de centros de acopio clandestinos que fungen como intermediarios en la comercialización de subproductos.

Cuadro 2.1 Composición física promedio de los residuos sólidos generados y el destino sugerido de los mismos.

Material	%	Toneladas/día	Destino sugerido	Fuente de datos:
Abatelenguas	0.09	10	E	DGSU/DDF, 1995
Algodón	1.25	139	B-C-E	
Cartón	9.27	1033	R-B	Propuesta de valorización: IIR
Cuero	0.19	21	R-B-C	
Envase de cartón	1.86	207	C	Codificación: B=
Fibra dura veget.	0.36	40	B	
Fibra sintética	0.44	49	C	Biodegradación controlada.(biome tanización y/o compostaje)
Gasa	0.70	78	E	
Hueso	0.21	23	R-B-C	C= Combustión o pirólisis. (recuperación de energía y/o de componentes)
Hule	0.66	74	C	
Jeringa desecha.	0.25	28	E	D= Disposición en relleno sanitario.
Lata	1.45	162	R	
Loza y cerámica	0.24	27	D	E= Especiales y Peligrosos. (confinamiento especializado).
Madera	1.70	189	B-C	
Material de const.	4.79	534	D-R	R= Reciclaje (recuperación de materiales)
Metal ferroso	1.03	115	R	
Metal no ferroso	0.70	78	R	
Papel bond	7.59	846	R-B	
Papel periódico	6.78	755	R-B	
Papel sanitario	5.90	657	E	
Papel desechable	0.46	51	E	
Placas radiológ.	0.01	1	R	
Plástico-película	3.43	382	C-R	
Plástico-rígido	3.65	407	C-R	
Poliuretano	0.48	53	C	
Poliestireno exp.	0.74	82	C-R	
Residuo aliment.	28.06	3126	B	
Residuo de jardí.	3.55	395	B	
Residuo fino	2.16	241	D	
Toallas sanitarias	0.25	28	E	
Trapo	0.78	87	R-C	
Vendas	0.02	2	E	
Vidrio-color	2.73	304	R	
Vidrio-transparente	3.87	431	R	
Otros	4.35	485	D	

En los últimos años se ha intensificado esta actividad con algunas variantes debido a la creación de organizaciones no gubernamentales ecologistas a la incipiente concientización ciudadana, al bajo ingreso económico que prevalece en la ciudad y porque existe una demanda de recursos recuperables atribuible a la frágil situación económica del país. Por ello se han creado industrias de acondicionamiento de materiales reciclables así como agrupaciones de reciclables tales como el Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI), entre otros.

El Departamento del Distrito Federal preocupado por el bienestar poblacional y ambiental ha implementado un sistema de aprovechamiento basado en los principios rectores de racionalización, minimización y reuso cuyo inicio es la construcción de las plantas de separación y acopio ubicadas en Bordo Poniente y San Juan de Aragón. Sin embargo, como parte de dicha iniciativa de separación de subproductos se proponen dos alternativas:

- a) Recuperación en fuente
- b) Recuperación en planta.

Donde las principales ventajas y desventajas de estos dos sistemas son:

a) Recuperación en fuente.

- Requiere de mucha participación ciudadana.
- Demanda de alta inversión de equipo.
- Representa un sistema más costoso, principalmente por el transporte y acondicionamiento de los subproductos.
- El material obtenido es limpio y homogéneo.
- Demanda baja inversión en instalaciones.
- No es posible ofrecer gratificaciones económicas a la ciudadanía por su participación, la que se enfoca desde el punto de vista de la conciencia ecológica.

c) Recuperación en planta.

- Alta inversión en instalaciones.
- Baja inversión en equipos.
- Es un sistema más económico.
- El material obtenido es menos limpio y homogéneo.
- Requiere poca participación ciudadana.

Eventualmente todos los productos elaborados con plástico en el país llegan de una u otra forma a convertirse en residuos sólidos. La diferencia entre uno y otro estriba en la velocidad con que esto sucede. Sin embargo, todo material plástico para su separación una vez que este es considerado como material de desperdicio es clasificado como rígido o película, el material seleccionado PE para efectuar este trabajo representa el polímero de mayor uso para la producción de película y uno de los cuales ocasiona con esto la abundancia de material con posibilidad de ser reciclado; a pesar de que existen los procedimientos y técnicas que permitan efectuar dicho proceso la contaminación del material desde su generación en fuente

imposibilita la implantación de un proceso exitoso ya que el previo acondicionamiento se ve gravemente elevado en costo haciéndolo poco rentable, por lo tanto, únicamente es factible que dicho material pueda ser reciclado si se parte de material de desperdicio generado en fuente, a pesar de esto, se debe considerar que dado que en nuestro país la industria del reciclamiento se encuentra en vías de desarrollo todavía falta mucho por hacer y más por concientizar a la población del uso adecuado de los recursos no sólo materiales sino también naturales, camino en el que desgraciadamente aún falta mucho por hacer.

A continuación se muestra la legislación que existe en nuestro país respecto al reciclamiento *de residuos sólidos dentro de la cual como se verá a continuación no especifica debidamente los procedimientos ni requerimientos que permitan efectuar un reciclamiento obligada y organizada por parte de los particulares y/o gobierno federal, empresas y población en general.*

### **2.10.1 Legislación en México respecto al reciclamiento de plásticos.**

En nuestro país la gestión de los residuos sólidos municipales (RSM) o más propiamente urbanos (RSU) comprende la recolección, el manejo y la disposición final de los mismos y tiene por objetivo único la preservación de la salud pública.

El 1° de marzo de 1988 entró en vigor la Ley General de Equilibrio Ecológico Protección al Ambiente (LGEEPA) que contiene algunos artículos referentes al manejo de los residuos sólidos; a pesar de que dicha ley fue actualizada en el año de 1996, el contenido de interés se señalará a continuación:

Ley General Del Equilibrio Ecológico.

Artículo 134.

III.- Es necesario racionalizar la generación de residuos sólidos municipales e industriales; e incorporar técnicas y procedimientos para su reuso y reciclaje.

Artículo 135. En los criterios para prevenir y controlar la contaminación del suelo se consideran,

II.- La operación de dos sistemas de limpia y de disposición final de residuos municipales en rellenos sanitarios;

III.- Las autorizaciones para la instalación y operación de confinamiento o depósito de residuos.

Artículo 137.- Queda sujeto a la autorización de los gobiernos de los estados o, en su caso, de los municipios, con arreglo a las normas técnicas ecológicas que para tal efecto expida la Secretaría, el funcionamiento de los sistemas de recolección , almacenamiento, transporte, alojamiento, reúso, tratamiento y disposición final de residuos sólidos municipales. Los materiales y residuos peligrosos se sujetarán a lo dispuesto en el Capítulo V de este mismo Título.

Artículo 138.- La Secretaría promoverá la celebración de acuerdos de coordinación y asesoría de los gobiernos estatales y municipales para:

I.- La implantación y mejoramiento de sistemas de recolección, tratamiento y disposición final de residuos sólidos municipales, y

II.- La identificación de alternativas de reutilización y disposición final de residuos sólidos municipales, incluyendo la elaboración de inventarios de los mismos y sus fuentes generadoras.

Artículo 139.- Toda descarga, depósito o infiltración de sustancias o materiales contaminantes en los suelos se sujetarán a lo que se disponga esta Ley, sus disposiciones reglamentarias y las normas técnicas ecológicas que para tal efecto se expidan.

Artículo 140.- Los procesos industriales que generan residuos de lenta degradación llevarán a cabo con arreglo a lo que disponga el reglamento correspondiente.

Artículo 141.- La Secretaría de Comercio y Fomento Industrial promoverá la fabricación y utilización de empaques y envases para todo tipo de productos cuyos materiales permitan reducir la generación de residuos sólidos.

La responsabilidad de llevar a cabo la gestión de los RSU, conocida simplemente como Servicio de Limpia, recae en los municipios, de conformidad con el artículo 115, fracción III, de la Constitución Política de México, que a la letra dice:

“Los municipios, con el concurso de los Estados cuando así fuere necesarios y lo determinen las leyes, tendrán a su cargo los siguientes servicios públicos:

- a) Agua potable y alcantarillado
- b) Alumbrado Público
- c) Limpia
- d) Mercados y centrales de abasto
- e) Panteones
- f) Rastro
- g) Calles, parques y jardines
- h) Seguridad Pública y tránsito
- i) Los demás que las legislaturas locales determinan según las condiciones territoriales y socioeconómicas de los municipios, así como su capacidad administrativa y financiera.

“ Los municipios de un mismo Estado, previo acuerdo entre sus ayuntamientos y con sujeción a la ley, podrán coordinarse y asociarse para la más eficaz prestación de los servicios públicos que les corresponda”.

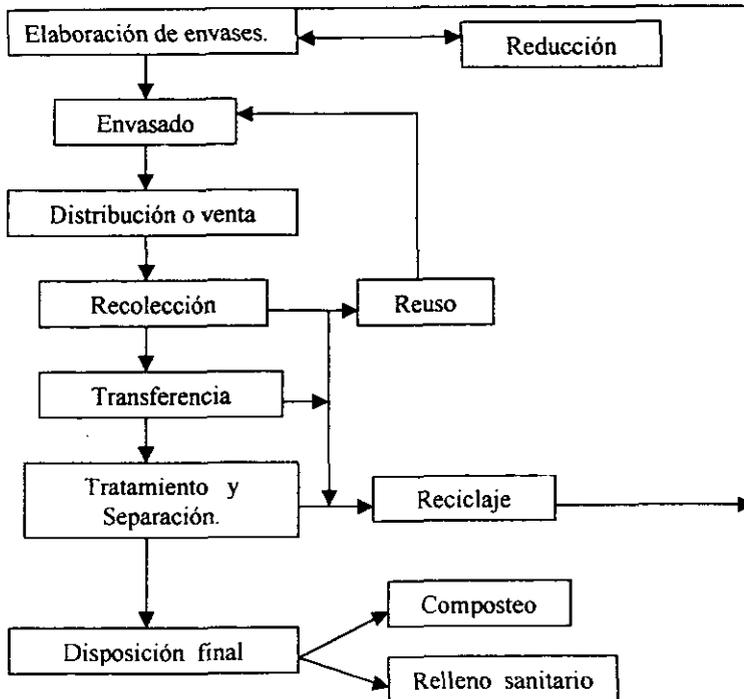


Fig. 2.2 Esquema de legislación en México sobre los residuos sólidos.

### 2.10.2 Normas Oficiales Mexicanas para el manejo de residuos sólidos.

Además de lo anterior existen una serie de Normas Oficiales relacionados con el manejo de los residuos sólidos municipales, las cuales se mencionan a continuación.

Normas Oficiales Mexicanas para el manejo de los residuos sólidos municipales:

NOM-AA-61-1985. Protección al ambiente del suelo, residuos sólidos municipales: determinación de la generación.

NOM-AA-91-1985 Protección al ambiente del suelos, residuos sólidos municipales. Terminología.

NOM-AA-15-1985 Protección al ambiente del suelo, residuos sólidos municipales. Muestreo, métodos de cuarteo.

NOM-AA-19-1985 Protección al ambiente del suelo residuo, residuos sólidos municipales. Peso volumétrico in situ.

NOM-AA-22-1985 Protección al ambiente del suelo, residuos sólidos municipales: selección y cuantificación de productos.

NOM-AA-52-1985 Protección al ambiente del suelo, residuos sólidos municipales: preparación de muestras en el laboratorio para su análisis.

Sin embargo, también existen algunos anteproyectos de Normas Oficiales Municipales relacionadas con el manejo de residuos municipales.

### **2.10.3 Anteproyectos de normas oficiales mexicanas programadas en relación con la gestión de los residuos municipales.**

. Condiciones que debe reunir el sitio destinado a relleno sanitario para la disposición final de residuo sólidos municipales.

. Requisitos para el diseño de un relleno sanitario y la construcción de sus obras complementarias.

. Condiciones para el control de la operación de un relleno sanitario.

. Procedimientos para la clasificación, separación, envasado, almacenamiento, recolección, transporte, tratamiento y disposición final de los residuos generados en hospitales y establecimientos que presten atención médica.

. Requisitos para la impermeabilización de celdas de un confinamiento controlado.

El objetivo principal del Sistema de Gestión Integral De Residuos es disminuir la cantidad de desechos que requieren disposición final, por lo que sus elementos se jerarquizan de la siguiente manera:

. Minimización de generación en la fuente.

. Reutilización (principalmente de envases)

. Valorización (biodegradación, reciclaje, recuperación de energía y/o componentes).

. Reducción en disposición final.

## CAPITULO III

### ESPUMAS POLIMÉRICAS

#### 3.1 Introducción

En los últimos años los polímeros espumados han surgido como una de las industrias de mayor desarrollo tecnológico y consumo a nivel mundial teniendo como países líderes en producción a los Estados Unidos de Norteamérica, a la Comunidad Económica Europea y principalmente a Japón, país donde se ha dado gran parte del desarrollo alcanzado. Sin embargo, algunos países latinoamericanos y asiáticos desarrollan en los últimos años métodos y mercados para la producción de dichos materiales.

En la producción, la naturaleza química del polímero base es un factor determinante en las propiedades de un material espumado, así como también la composición, funcionalidad y la cantidad de agente espumante empleado que se encuentra finalmente presente. Dichos materiales pueden ser rígidos o flexibles dependiendo de si su temperatura de transición vítrea se encuentra por debajo o por encima de la temperatura ambiente, lo cual a su vez depende de su composición química, la rigidez de la cadena polimérica, el grado de cristalinidad y del % de reticulación.

Los espumados también suelen denominarse plásticos celulares, plásticos expandidos, espumas estructurales o simplemente espumas; una definición de éstos es la siguiente: Espumado es todo aquel material que consiste en dos fases, la sólida de origen polimérico y la gaseosa derivada generalmente de un agente espumante, aunque dicha definición sólo sea aplicable a los espumados que se encuentran conformados en su mayoría por celdas cerradas, para aquellos de celda abierta la fase gaseosa existente es aire y entonces es posible aplicar el término porosidad.

La geometría y el tipo de celda que los conforman afectan considerablemente sus propiedades, ya que de acuerdo con el tipo de celda, éstos pueden clasificarse en: celda cerrada(unicelulares) en los cuales las celdas están completamente rodeadas de una membrana muy fina de polímero sólido o de celda abierta en los cuales las celdas individuales se encuentran interconectadas. Dichos materiales pueden ser flexibles, rígidos o semiflexibles, propiedades que determinan conjuntamente con otras su uso adecuado.

Es importante señalar que la producción comercial de los espumados en general comenzó hacia el año de 1914 durante la primera guerra mundial, sin embargo la producción de los espumados de polietileno no se dio sino hasta los años 40's a través de la Compañía Du Pont; en la actualidad los espumados elaborados a base de dicho polímero son producidos por compañías tales como Hitachi Chemical Company Ltd, Toray Industries y Furukawa Electric Company Ltd entre otras.

Los plásticos espumados pueden ser producidos en una gran variedad de densidades que van desde 1.6 kg/m<sup>3</sup> (0.1 lb/ft<sup>3</sup>) hasta los 960 kg/m<sup>3</sup> (60lb/ft<sup>3</sup>). Dado que la propiedad de resistencia mecánica es proporcional a la densidad de los espumados, las aplicaciones de éstos espumados usualmente determinan el rango de densidades dentro del cual deberán producirse.

El espumamiento de materiales poliméricos puede ser llevado a cabo ya sea por medios mecánicos, químicos o físicos, como pueden ser los siguientes:

- 1) Descomposición térmica de agentes químicos espumantes.
- 2) Empuje mecánico de gases dentro de un sistema polimérico.
- 3) Volatilización de líquidos de bajo punto de ebullición dentro de la matriz polimérica, ya sea como resultado de la aplicación de calor o por el calor generado debido a la exotermicidad de la reacción.
- 4) Volatilización de gases producidos durante la polimerización.
- 5) Expansión del gas disuelto en la masa de polímero debido a una reducción de presión en el sistema.
- 6) Incorporación de microesferas dentro del sistema polimérico.

Mientras que la producción de espumados a nivel industrial puede llevarse a cabo mediante diferentes técnicas, algunas de las cuales son:

- a) Moldeo por compresión.
- b) Moldeo por inyección reactiva.
- c) Rociado de la espuma.
- d) Extrusión usando granos o lechos expandibles.
- e) Moldeo por compresión usando lechos o granos expandibles.
- f) Moldeo rotacional.
- f) Expansión de espumas utilizando aire o un solvente volátil de bajo punto de ebullición.

- h) Laminación.
- i) Precipitación
- j) Sinterización, entre otros. [ Klempner,1991]

Sin embargo, existen algunos problemas que deben enfrentarse en la producción de espumados, los cuales son: la inflamabilidad, la disposición de residuos o reciclamiento cuando esto es posible o económicamente viable, y por último el problema del daño a la capa de ozono debido al uso de ciertos agentes espumantes. Sin embargo, se han adoptado medidas que permiten afrontar dichas dificultades por ejemplo, la inflamabilidad y la evolución de gases durante la combustión mediante el uso de aditivos, la modificación de la estructura básica del polímero al incorporar estructuras resistentes a las altas temperaturas ó a través de la incorporación de grupos funcionales que contienen retardantes de flama que reaccionan en algunos casos con los componentes del espumado para convertirse en parte integral de la cadena polimérica.

La alta producción de espumados ha creado el problema de una adecuada disposición de residuos para lo cual se han desarrollado algunos métodos que permiten la utilización de los residuos de espumado y en el caso de espumas termoplásticas su reprocesamiento ya sea mediante termoformado, moldeo ó simplemente mediante la recuperación parcial de los monómeros respectivos vía degradación térmica. Por otro lado, a raíz de la celebración del Protocolo de Montreal en el año de 1987 se regula la producción y uso de los clorofluorocarbonos (CFC's) como agentes de expansión, ya que dichos compuestos son los responsables de la destrucción de la capa de ozono y dado que absorben una gran cantidad de radiación ultravioleta su presencia en la alta atmósfera contribuye al llamado efecto invernadero. A pesar de que muchos de ellos resultan altamente eficientes en varias formulaciones de espumados; actualmente se evalúan compuestos alternativos pertenecientes a los CFC's que contienen H en su molécula y que presentan menor estabilidad lo cual permite se descompongan antes de alcanzar la alta atmósfera sin embargo; aún no se cuenta con una evaluación completa de la toxicidad que podrían alcanzar dichos compuestos.

Como puede observarse, aún existen tecnologías por desarrollar y más aún problemas por resolver sin embargo; el desarrollo alcanzado hasta el momento permite que muchas industrias se encuentren ya involucradas con el uso de dichos materiales, algunas de las cuales son la construcción, la industria automotriz y la industria textil; su versatilidad permite emplearlos también en empaques, juguetes, amortiguadores de sonido e impacto, zapatos, deportes, muebles, contenedores de comida y bebidas, entre muchos otros.

A lo largo del presente capítulo se pretende mostrar un panorama general de los parámetros que permiten caracterizar a un material espumado, los métodos de producción y las propiedades que determinan el uso adecuado dentro de la industria de aquéllos elaborados a base de Polietileno, motivo del presente trabajo.

### 3.2 Antecedentes históricos.

El primer material espumado puesto en el mercado fue la esponja de caucho desarrollada durante el año de 1914 al adicionar productos generadores de gas tales como carbonato de sodio, carbonato de amonio y polisulfuro de sodio al látex de caucho natural; sin embargo dicho proceso de producción denominado "Quala" fue interrumpido debido al comienzo de la 1ª Guerra Mundial. Muchos otros procesos fueron desarrollados para la producción de espumados de látex de caucho pero el único en alcanzar importancia comercial fue aquel denominado Talalay cuyos orígenes se remontan al año 1935. Dicho proceso consistía inicialmente en el uso de un espumante químico el cual más tarde fue reemplazado por una expansión al vacío del espumado mecánicamente formado. La ebonita fue el primer plástico rígido espumado producido hacia el año 1920 mediante un proceso similar a aquel descrito para elaborar espuma de caucho pero cambiando la formulación y haciendo uso de un agente reticulante para producirla en lugar de generar una matriz de caucho.

Por otro lado, el primer espumado sintético fue producido por los ingenieros suecos Monters and Tandberg al llevar a cabo la extrusión de poliestireno espumado en 1931 aunque algunos otros métodos de producción de poliestireno fueron investigados también en 1940 en Alemania por Badische Anilin and Soda Fabrik (BASF) y en Inglaterra por la Compañía de Plástico Expandido Ltd.

El desarrollo comercial de los espumados fenólicos se llevó a cabo hacia el año 1945, y en 1949 fueron por primera vez desarrollados los espumados epóxicos usados para la encapsulación de componentes electrónicos.

Los espumados derivados de la urea-formaldehído en forma de losa que fueron usados como aislantes térmicos se produjeron por primera vez en Alemania antes de la 2ª Guerra Mundial, ya que durante la guerra, los espumados de urea-formaldehído producidos en Estados Unidos fueron utilizados para llevar a cabo operaciones acuáticas. También en Alemania durante la 2ª Guerra Mundial se elaboraron por primera vez los espumados de vinilo (cloruro de polivinilo expandido), dicho proceso de elaboración de espumados mediante expansión de resinas vinílicas originalmente hacia uso de un agente químico espumante de materiales que producían en su descomposición sustancias tóxicas lo cual causó un retraso considerable en su desarrollo comercial. Alrededor de los años 30's el profesor Otto Bayer y sus colaboradores desarrollaron por primera vez los espumados rígidos de uretano dentro de los laboratorios alemanes I.G. Farbenindustrie; y antes de que la 2ª Guerra Mundial terminara dichos espumados encontraron aplicación en la aviación, tanques y submarinos. Por el contrario los espumados flexibles de uretano se produjeron hacia el año de 1952 y poco tiempo después comenzó su comercialización basada en el poliéster. Los espumados de uretano muestran el más grande desarrollo dentro de la industria entera de los plásticos celulares debido al asombroso desarrollo de tecnologías para su producción y en consecuencia al enorme uso de los mismos.

Los espumados de Polietileno fueron descubiertos en una patente por medio de la compañía Du Pont establecida en 1941, grandes esfuerzos fueron realizados para llevar a cabo su comercialización. El uso de los espumados de polietileno como aislantes para cables y alambres comenzó hacia el año de 1944, más tarde la compañía American Angile Co. hizo disponibles dichos espumados en formas muy variadas, tales como varillas y bloques, mientras que las hojas y cintas fueron procesadas por Ludlow Papers Inc. Los espumados de baja densidad en forma de lozas y bloques fueron desarrollados por la Compañía Dow Chemical.

Antes de 1958 todos los espumados de polietileno usados como aislantes estaban elaborados con aquel de baja y alta densidad, aunque con la introducción de aquel de alta densidad o baja presión se obtuvieron productos que presentaron mejoría en el esfuerzo a la tensión, mayor dureza y una mejor resistencia a la abrasión. La mejora en las propiedades, el uso de mejores agentes espumantes y la selección adecuada de la técnica de producción permitió que dichos espumados de polietileno encontrarán aplicaciones en diferentes campos incluyendo la industria automotriz, la construcción, empaques y algunos otros. A pesar de que su producción es llevada a cabo en los Estados Unidos dichos espumados se encuentran disponibles comercialmente en Japón, país que ha alcanzado un alto desarrollo en este tipo de materiales.

Los espumados de polipropileno reticulados y termoplásticos han sido introducidos en los últimos años gracias a su alta temperatura de servicio y resistencia a la abrasión y se espera en un futuro una mayor penetración para éstos y aquellos elaborados a base de mezclas de poliolefinas.

*El desarrollo de los espumados de silicón comenzó hacia el año de 1950 debido a la necesidad de producir un material ligero que pudiera soportar temperaturas de 200 - 375 °C por largos períodos de exposición; sin embargo debido a la necesidad de emplear altas temperaturas para llevar a cabo la expansión (lo cual era indeseable para la mayoría de sus aplicaciones) han sido desarrollados nuevos sistemas en los cuales la expansión puede darse a temperatura ambiente.*

En los últimos años se han desarrollado otros tipo de espumados que presentan buena resistencia a las altas temperaturas, éstos incluyen espumados de fluorocarbonos tales como FEP (copolímeros de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno) así como también espumados de resinas poliaromáticas y poliheterocíclicos. Además de las antes mencionadas han sido desarrolladas otros tipos de espumados rígidos y flexibles basados en productos de origen natural y sintético, los cuales incluyen butadieno-estireno, butadieno-acrilonitrilo, neopreno, ABS, acrílicos, acetato de celulosa, ionómeros y muchos otros. Se concluye fácilmente que un espumado puede ser elaborado a base de cualquier polímero empleando uno o más técnicas de producción.

### 3.3 Mecanismo de formación de un espumado.

La preparación de un espumado polimérico involucra primeramente la formación de burbujas de gas dentro de un sistema líquido, su crecimiento y la posterior estabilización de éstas a medida de que la matriz polimérica incrementa su viscosidad solidificando finalmente como una fase continua. Sin embargo, existen básicamente dos métodos de formación de un espumado. En el primero, la fase gaseosa continua (aire) es dispersada en la fase líquida también continua para generar un sistema coloidal que tiene como fase dispersa al gas. En el segundo método la fase gaseosa es obtenida al generarla dentro de la fase líquida, donde el gas aparece como burbujas dispersadas en el líquido de manera separada. La generación de dicho gas puede darse como producto de una reacción de polimerización, de la evaporación de un gas disuelto o de un solvente de bajo punto de ebullición y de la descomposición térmica de un compuesto adicional (agente espumante).

Dentro de la primera clase de espumados, la formación de las burbujas de gas depende de la distribución apropiada de la fase gaseosa dentro de la líquida, la cual esta controlada por factores tales como el grado de agitación, la tensión superficial y la viscosidad del líquido.

En el segundo método, donde la formación del espumado se lleva a cabo internamente existen diferentes etapas. En la primera el agente espumante (cualquiera que sea su clase) genera gas en solución dentro de la fase líquida y a medida que ésta alcanza su límite de saturación en la solución se convierte en supersaturado para dejar finalmente la solución en forma de una burbuja, éste proceso de formación de una burbuja es un ejemplo de nucleación o proceso de generación de una nueva fase. dicho proceso puede ser asistido por la presencia de una segunda fase denominada agente de nucleación, la cual puede ser un sólido finamente dividido o una superficie sólida e irregular tal como un agitador o la pared de un recipiente. Inicialmente cuando una burbuja se forma esta representa una esfera rodeada por una fase líquida espesa. A medida que el agente espumante genera una mayor cantidad de gas, éste se encuentra en posibilidad de generar nuevas burbujas si su concentración excede suficientemente la de supersaturación a la cual se formaron las primeras de ellas, puede difundirse hacia superficies externas o hacia las burbujas ya existentes haciéndolas crecer. Los tres procesos anteriores son competitivos y dependen del número de burbujas generadas, de la cantidad de gas disponible, de la velocidad a la cual se da dicha disponibilidad y de la relación volumen-superficie. A medida de que la fase líquida representa menos del 25% del total de la mezcla, las burbujas pierden su forma esférica asumiendo finalmente el de una estructura rodeada por diversas caras planas o membranas. A continuación consideramos con mayor detalle cada una de las etapas de formación de un espumado.

### 3.3.1 Formación de burbujas.

El primer paso en la producción de un espumado mediante la generación interna de gas es la formación de burbujas dentro del sistema líquido. La formación de burbujas en un líquido requiere de un incremento en la energía libre del sistema,  $\Delta G$ :

$$\Delta G = \gamma \cdot A \quad (1)$$

donde  $\gamma$  es la tensión superficial del líquido y  $A$  es el área interfacial total. De modo que el disminuir la tensión superficial en algunos sitios favorecerá la formación de la burbuja. Los agentes de nucleación son especialmente útiles para disminuir la tensión interfacial. La figura 3.1 utilizada inicialmente por La Mer para describir la nucleación de soluciones de azufre puede ser aplicada como sigue para aquellos espumados poliméricos que utilizan agentes espumantes, asumiendo primeramente que no se encuentran presentes agentes de nucleación; a pesar de que un sistema de esta naturaleza resulta bastante hipotético su discusión establece factores clave para el entendimiento de las etapas posteriores.

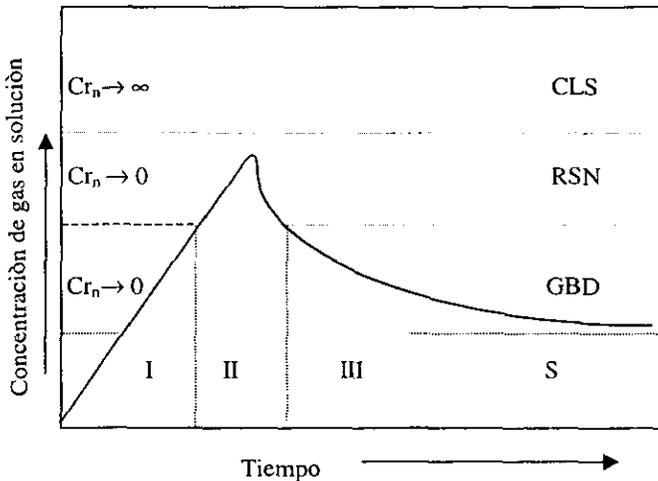


Fig. 3.1 Relación entre los cambios de concentración de gas en solución durante la nucleación y crecimiento de las celdas de un espumado. [Klempner, 1991]

$Cr_n$  = Rapidez de Nucleación.

CLS = Límite Crítico de Supersaturación.

RSN = Auto-Nucleación Rápida.  
Alivio parcial de la Supersaturación.

GBD = Crecimiento mediante Difusión.

S = Saturación.

En la zona I, la concentración del gas en solución crece hasta que excede la concentración de saturación - equilibrio, S (se convierte en supersaturado), y con la rápida generación de gas alcanza la concentración donde comienza la autonucleación.(RSN). La autonucleación puede ocurrir a altas presiones de supersaturación (Zona II) a medida que la concentración de gas se encuentra dentro de dicho rango.

Cuando la concentración de gas en solución disminuye por debajo del nivel donde ocurre la autonucleación debido a la formación de una cantidad considerable de burbujas, no existe ya la formación de más de ellas pero el gas continua difundándose desde la solución hacia las burbujas ya existentes (Zona III, región GBD). Cuando no existe más gas disponible, éste alcanza su concentración de saturación-equilibrio en la solución. Desde este momento, las burbujas sólo podrán crecer por la difusión del gas, mediante coalescencia o debido a la expansión exotérmica del gas que se encuentra dentro de ellas. La rapidez de dichos procesos depende de un gran número de variables, siendo las más importantes la temperatura y la viscosidad de la fase líquida.

### 3.3.2 Crecimiento de las burbujas.

Una vez que una burbuja se ha formado esta crecerá debido a la difusión de gas desde la solución en fase líquida hacia la burbuja. De acuerdo con la ecuación (1), en un sistema espumado líquido siempre se tenderá a reducir el área interfacial, lo cual significa que se requiere un alto incremento en la energía libre del sistema para producir celdas finas en lugar de celdas grandes, adicionalmente la coalescencia de las celdas y el colapso del espumado se verá favorecido grandemente sino es que prevenido por la solidificación.

Resulta aparente que al disminuir la tensión superficial del líquido ya sea mediante calor o con la adición de un surfactante, disminuirá el incremento en energía libre asociado con la dispersión de gas que ayudará en el desarrollo de celdas finas, lo cual corresponde a un alto valor para A. El tamaño de la celda cambia con el tiempo debido a la difusión de gas desde la fase líquida hacia la celda y también por coalescencia de otras celdas.

De acuerdo con la teoría clásica, en el equilibrio la presión dentro de la burbuja esférica es mayor que la presión del fluido que le rodea por una diferencia  $\Delta p$  dada por la ecuación:

$$\Delta p = 2 \gamma / R$$

donde R corresponde al radio de la burbuja (m) y  $\gamma$  a la tensión superficial del líquido (N/m). Lo cual indica que la presión dentro de una burbuja pequeña es mayor que dentro de una de mayor tamaño.

La diferencia en presión  $\Delta p$  para dos burbujas de radio  $R_1$  y  $R_2$  esta dada por:

$$\Delta p = 2\gamma (1/R_1 - 1/R_2)$$

de manera que el gas tenderá a difundirse desde las burbujas pequeñas hacia aquellas de mayor tamaño. Debido a ésto es que se ve incrementada la presencia de celdas de mayor tamaño con la consecuente pérdida de aquellas de menor tamaño. Los bajos valores de  $\gamma$  favorecen bajas diferencias de presión entre burbujas de diferentes tamaños, la estabilidad en ellas y un promedio pequeño de tamaño de celda. [Frisch, 1972]

### 3.3.3 Estabilización de las burbujas.

Para conseguir la estabilidad de un espumado líquido, deben existir al menos dos componentes en el líquido, con uno preferentemente absorbido en la superficie. De este modo la tensión superficial estará controlada por el tipo y la concentración del soluto adsorbido de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$d\gamma = -\Sigma\Gamma d\mu$$

donde  $\Gamma$  es el exceso en la superficie del componente adsorbido con potencial químico  $\mu$ . Si sólo existe una cantidad limitada de soluto un incremento en el área superficial provoca un decremento en  $\Gamma$  y como consecuencia un incremento en  $\gamma$ . Esta relación contrarresta cualquier incremento en el área o espesor mínimo de la membrana celular.

Cuando una celda se expande, la concentración del componente adsorbido se reduce; la cual puede ser re-establecida por cualquiera de los dos mecanismos siguientes:

- a) La capa superficial puede fluir desde una área de baja tensión superficial hacia aquellas de alta tensión superficial. En este mecanismo se considera que el flujo de la superficie arrastra consigo algunas de las capas inferiores restaurando de esta manera el espesor de la película, a dicho mecanismo se le conoce como Efecto Marangoni.
- b) El surfactante existente en el interior de la fase líquida puede difundirse hacia la superficie (Efecto Gibbs); es decir, existe un reemplazamiento rápido de la concentración de surfactante en la superficie que permite disminuir la tensión superficial sin restaurar el líquido en la película.

La existencia de dos mecanismos que permiten restaurar la concentración de surfactante en la superficie le confieren a éste cierta importancia. Sin embargo, la mejor estabilización de un espumado puede ocurrir cuando el Efecto Marangoni predomine sobre el Efecto Gibbs, necesitándose una concentración óptima de surfactante así como también una rapidez

adecuada de difusión. Si la rapidez de difusión es demasiado elevada o si la concentración es muy alta podría esperarse que domine el efecto Gibbs.

La temperatura del espumado también puede afectar la estabilidad, ya que un incremento en la temperatura reduce tanto la viscosidad como la tensión superficial haciendo que las membranas de espesor pequeño sean aún más susceptibles a la ruptura.

Un aspecto adicional que afecta la estabilidad de las burbujas es el consumo de líquido en las paredes de la burbuja debido a la acción capilar y a la gravedad. La Place and Young observan que la presión capilar en la unión de dos o más bordes en una burbuja espumada es menor que sobre la pared de la burbuja, en consecuencia existe una tendencia del líquido a fluir desde la membrana hacia los bordes de la misma siendo este consumo capilar proporcional a la raíz cuadrada de la distancia entre dos uniones de borde. El efecto final de dicho proceso es un espesor mínimo en la pared de la celda con la consecuente ruptura de la misma. Cuando una película se vuelve demasiado delgada, las fuerzas de Van de Waals de una superficie pueden atraer moléculas de otra superficie provocando con esta atracción el espesor mínimo de la película. Un efecto contrario lo tiene el efecto de la doble capa que involucra la acumulación de la carga eléctrica en cada superficie de la película como resultado de la orientación iónica y a medida de que las superficies se acercan éstas cargas eléctricas se repelen evitando con esto un espesor mínimo.

Un factor que permite estabilizar a los espumados líquidos y que se convierte en el de mayor importancia a medida que transcurren cada una de las etapas de formación del espumado es el rápido incremento en la viscosidad. Cuando se efectúa la expansión de un polímero termoplástico éste es enfriado inmediatamente para lograr el adecuado incremento de viscosidad. Durante el crecimiento inicial del espumado las celdas permanecen cerradas (lo cual es correcto ya que de lo contrario el agente espumante escaparía sin lograr un crecimiento adecuado) convirtiéndose en abiertas cuando se rompen una o más membranas debido al espesor mínimo que es incapaz de soportar el esfuerzo existente. Un elemento crítico que permite obtener celdas abiertas es el ajuste en la rapidez de expansión y en la rapidez de estabilización.

El colapso generalmente ocurre en espumados de celda cerrada cuando se desarrolla un vacío parcial dentro de la celda y la membrana no es lo suficientemente fuerte como para resistir el exceso de presión atmosférica. Las celdas abiertas no tienen esta diferencia de presión y por lo tanto no presentan dicho fenómeno. Por otro lado, espumados de celda cerrada son producidos cuando las membranas de las celdas son lo suficientemente fuertes (elásticos) como para soportar la ruptura en el punto máximo de crecimiento del espumado y el módulo del polímero se incrementa tan rápidamente a un alto nivel ocasionando que las celdas se vuelvan dimensionalmente estables a pesar del desarrollo parcial de vacío dentro de ellas.

### **3.4 Estructura celular y propiedades de los polímeros espumados.**

Los materiales celulares han sido clasificados morfológicamente a través del tiempo mediante simulaciones de sistemas reales o estableciendo esquemas geométricos que permitan una caracterización adecuada de ellos. Dicha clasificación parte del hecho de que en todo material celular o poroso es posible aislar un elemento estructural denominado celda o poro. Sin embargo, la diversidad de tamaños y formas de las celdas no permite establecer en éstos materiales un parámetro geométrico estructural característico de todos estos materiales a diferencia de otro tipo de sólidos.

En los polímeros espumados la unidad morfológica fundamental que determina las propiedades está definida no sólo por el tamaño y la forma de las celdas, sino también por el tamaño y la configuración del espacio intercelular relleno de matriz polimérica que conforma las paredes y los bordes de las mismas. Las diferencias físico-mecánicas encontradas en espumados que presentan el mismo tamaño y forma de la celda pueden ser atribuidas a dichos parámetros. [Klempner, 1991]

La teoría de esferas empacadas es un modelo que ayuda a entender fácilmente la morfología de los espumados. De hecho, resolver el problema del máximo llenado de un espacio con esferas nos ayuda a tener una visión más clara de las diferentes estructuras celulares de los plásticos espumados teniendo en cuenta que en todos los casos las esferas sólidas estarán substituidas por esferas huecas y el espacio libre entre las esferas por un medio polimérico continuo.

En la actualidad se cree que el concepto de "celda" debe ser reemplazado por aquel denominado "Elemento Estructural de Gas" (GSE) de carácter más general y que representa un modelo estadístico promedio para una estructura espacial que consiste en una cavidad de gas (celda), paredes y bordes. Por tanto celdas de tamaño y forma similares podrán originar diferentes tipos de GSE's.

La relación que existe entre la densidad y la proporción de GSE de celdas abiertas o cerradas no ha sido estudiada aún, lo que sí es sabido es que para cualquier composición de espumado polimérico la proporción de elementos estructurales de gas abiertos se incrementa a medida que la densidad del plástico espumado decrece debido a que un incremento en el tamaño de la celda significa un decremento en el espesor de las paredes de las celdas y bordes. Para efectuar el estudio de los materiales espumados, el término porosidad deberá ser reemplazado por el término gas-filling (gas de relleno) y el factor de porosidad por el factor de gas de relleno; dichos conceptos involucran la interacción que existe entre las fases polimérica y la gaseosa.

En contraste con los sistemas inorgánicos porosos, los sistemas poliméricos espumados si son afectados por la composición de la fase gaseosa, es decir, por la naturaleza del gas que llena los huecos ocasionando la porosidad. Ya que aún bajo el mismo proceso de expansión y la misma composición de la mezcla de polímero, el factor de porosidad (densidad) del espumado resultante puede variar dentro de un cierto rango debido sólo a la modificación de la composición química del agente espumante. La naturaleza química del agente de expansión y su presión dentro de las celdas (huecos) afecta el comportamiento y las propiedades físicas de los espumados no sólo durante la formación sino también después de largos períodos de uso.

Variando parámetros tales como la composición química de la fase polimérica y las condiciones de espumado pueden obtenerse aquellos espumados que sean predominantemente de celda abierta o de celda cerrada. Desde un punto de vista morfológico se obtienen estructuras de celda abierta si se satisfacen las siguientes condiciones:

- 1) Cada celda esférica o poligonal debe tener al menos dos poros o caras rotas.
- 2) Una gran mayoría de los bordes de las celdas deben de pertenecer al menos a tres elementos estructurales de gas.

Estas diferencias en la estructura física son las responsables como se ha dicho de las propiedades que presentan los materiales espumados al variar las proporciones de las celdas abiertas.

En comparación con los polímeros espumados de celda cerrada, aquellos de celda abierta presentan una mayor capacidad de absorción al agua y a la humedad, una alta permeabilidad al gas y al vapor, menor efectividad como aislantes ya sea del calor o de la electricidad y una mayor habilidad por absorber y amortiguar el sonido.

En las estructuras de celda abierta, la fase gaseosa es aire, mientras que en las de celda cerrada esta puede constar adicionalmente de hidrógeno, dióxido de carbono o líquidos volátiles dependiendo del agente espumante usado. Al cabo de cierto tiempo, cualquier tipo de gas existente es reemplazado por aire mediante un proceso de difusión, pero a pesar de esto la composición original de la fase gaseosa tiene por algún tiempo un marcado efecto sobre ciertas propiedades incluyendo la conductividad de calor o la electricidad, la estabilidad de la forma y algunas otras. Si se desea evaluar cuantitativamente la relación que existe entre la morfología y las propiedades de los polímeros espumados, deben entonces determinarse parámetros tales como el número relativo de celdas abiertas y cerradas, la densidad aparente, el tamaño y forma de las celdas, el espesor de la pared, la distribución de las celdas de acuerdo con el tamaño y la forma en un volumen dado, así como el área superficial específica del material polimérico espumado.

### 3.4.1 Densidad de polímeros expandidos.

La densidad aparente o peso volumétrico ( $\rho$ ) que caracteriza el contenido de gas y de sólido en una material, es el parámetro morfológico fundamental de los polímeros espumados y se encuentra íntimamente relacionado con las propiedades termofísicas y eléctricas más relevantes de éstos. [Klempner,1991]

La tecnología permite en nuestros días, obtener plásticos espumados dentro de un amplio rango de densidades, el cual abarca desde los 3 hasta los 900 kg/m<sup>3</sup>. Los valores de  $\rho$  que permiten dividir o encasillar a los plásticos espumados en 5 categorías son los siguientes:

Categoría	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
◊ Muy ligeros	3 a 50
◊ Ligeros	50 a 200
◊ Medianamente Intermedio	200 a 500
◊ Pesados	500 a 700
◊ Super pesados	> 700

Sin embargo, las poliolefinas espumadas se encuentran divididas en dos categorías: Alta y Baja Densidad, donde la diferencia entre una y otra son aproximadamente 240 kg/m<sup>3</sup>. En general, la densidad de un espumado se encuentra determinada por la verdadera densidad de la fase sólida polimérica y la de la fase gaseosa, además del gas que contenido en las celdas del mismo de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\rho = \rho_p (1 - G) + \rho_g (G)$$

donde:

$\rho_p$  = Densidad verdadera de la fase polimérica

$\rho_g$  = Densidad del gas dentro de las celdas

G = Porosidad del espumado.

Si ignoramos el peso del gas dentro del plástico espumado, la fracción del volumen de las celdas (poros) esta dado por la siguiente ecuación:

$$\phi = (\rho_p - \rho) / \rho_p$$

donde  $\rho$  y  $\rho_p$  representa la densidad aparente de los plásticos espumados y la densidad del polímero base (compacto).

En general, la densidad verdadera  $\rho^*$  y la densidad aparente  $\rho$  de los polímeros expandidos es diferente, dado que  $\rho^*$  representa la masa del polímero por unidad volumétrica, mientras que  $\rho$  denota la suma del polímero y del gas dentro de la misma unidad de volumen. Se deduce de tal manera, que en general  $\rho^* < \rho$ , sólo en el vacío es correcto afirmar que  $\rho^* = \rho$ .

En la práctica la densidad de los plásticos espumados es calculada de acuerdo con el peso de la muestra ( $m$ ) y su volumen geométrico ( $V_0$ ):

$$\rho = m / V_0$$

con la densidad dada en  $\text{kg/m}^3$  o en  $\text{g/cm}^3$  de acuerdo con las condiciones y métodos establecidos por la American Society for Testing and Materials (ASTM) en lo referente a plásticos celulares de acuerdo con la designación D-1622 - 88.

La densidad de un plástico espumado no es uniforme en un bloque y dicha variación es una función de la profundidad. La no uniformidad en la distribución de las densidades de los plásticos espumados se debe principalmente a las condiciones de procesamiento que se tienen o a la diferencia de temperaturas que provoca diferentes tiempos de descomposición del agente espumante a través de las diferentes porciones del polímero fundido.

### 3.4.2 Forma de las celdas. [Klempner, 1991]

En la aplicación, el término forma es usado por convención, ya que cuando se habla de forma de un GSE, se involucra el uso de alguna característica promedio. Dicha característica esta determinada a partir de la medición de un gran número de celdas y dando posteriormente a los resultados obtenidos un tratamiento estadístico adecuado (método cuantitativo) ó a través de la estimación visual de la forma de la mayoría de las celdas (método cualitativo).

Una estructura real de espumado aún dentro de un volumen mínimo de material contiene celdas de diversas formas y dimensiones, razón por la cual el panorama real es tan complicado que no existen métodos para calcular la distribución de GSE; razón por la cual todo tratamiento cualitativo de la relación entre las propiedades y la aplicación de los espumados y la forma o tamaño de GSE esta basada en promedios estadísticos de la forma de la celda o en modelos idealizados y siempre simplificados de las celdas reales.

En análisis matemáticos, la morfología de los plásticos espumados y las estructuras reales han sido simuladas por las siguientes formas idealizadas: esféricas monodispersas, esferoides, cubos, hexágonos, dodecahedros rómbicos, polihedros complejos, capilares y algunos otros.

En la práctica, la forma de las celdas de los polímeros espumados casi nunca es esférica. Razón por la cual el espacio ocupado por las celdas en estos materiales puede siempre exceder el 95%. El volumen relativo de la fase sólida en estructuras celulares idealizadas es independiente del tamaño absoluto de las esferas y está determinado únicamente por el tipo de empaquetamiento espacial que exhiben; como una primera aproximación, este volumen es inversamente proporcional al número de coordinación, es decir, al número de contactos por celda. La forma asumida por la fase sólida en un sistema celular está definida por el tipo de empaquetamiento y para esferas del mismo tamaño, las partículas sólidas exhiben generalmente la forma de polígonos regulares. En la actualidad, el empaquetamiento de las esferas macroscópicas del mismo tamaño y su forma es menos ordenada y por consiguiente no homogénea. Los plásticos espumados reales se caracterizan por contener celdas en un amplio rango de diámetros.

De acuerdo con el principio matemático de Laplace, la Teoría de Plateau y la Teoría de Estabilidad de los materiales espumados, un espumado líquido es más estable cuando las burbujas de gas son estrictamente de forma esférica dado que el área interfacial y la presión capilar se encuentran en sus valores mínimos. Para una estructura celular esférica monodispersa el máximo patrón de empaquetamiento se obtiene cuando cada esfera tiene 12 caras vecinas y el volumen de gas es de 74%, si dicho volumen de gas se incrementa las esferas se convierten en polígonos y en el caso ideal en dodecahedros con caras pentagonales. Los parámetros geométricos de un cuerpo de 14 caras están mejor situados para la formación de una estructura ideal por encima de aquel de 12 caras, ya que de éste modo se encuentra más cerca de la geometría de una esfera regular.

Las teorías de expansión existentes son aún inadecuadas para predecir todas las variaciones que ocurren en las estructuras morfológicas de los sistemas espumados reales. Los modelos morfológicos propuestos por Harding, basados en el concepto de una estructura dodecaédrica abarcan un amplio rango de aquellas estructuras que ocurren en la actualidad. En particular, la forma observada en todos los plásticos espumados de celda cerrada vistos al microscopio es dodecaédrica. Para los espumados de celda abierta, la forma de las celdas y de los bordes es muy cercana a la de un dodecahedro abierto.

En algunos casos la falta de forma en la morfología de un espumado podrá tener un marcado efecto en algunas características de resistencia del plástico espumado por sobre la naturaleza química del polímero, la densidad del espumado o el porcentaje de celdas cerradas en el espumado. Cuando dos muestras de espumado presentan el mismo esfuerzo a pesar de ser diferentes física y químicamente, esto se debe a la diferencia en la distribución del material polimérico en las membranas de las celdas y en los bordes.

Los sistemas reales presentan un alargamiento de las celdas en la dirección del espumamiento, debido a que durante la expansión el esfuerzo mecánico generado no es distribuido uniformemente a través del volumen del plástico espumado y como resultado las burbujas de gas tienden a expandirse a lo largo de la dirección del mínimo esfuerzo local. Razón por la cual existen diferentes direcciones en un volumen dado a diferentes ángulos del plano basal de observación y también celdas de diversos radios aún en una misma dirección. El alargamiento es aún más pronunciado en aquéllos espumados producidos mediante la libre expansión; en éstos, la elongación de la celda decrece del fondo hacia la parte superior con las celdas superiores siendo substancialmente esféricas. Cuando un plástico se expande dentro de un espacio cerrado, las irregularidades en la forma se ven reducidas y la elongación sólo ocurre cerca de las paredes del molde; debido a la presión desarrollada dentro de éste es de esperarse la forma esférica de las celdas, lo cual repercute grandemente en las propiedades del material. Motivos por los cuales, el estudio de la morfología implicará el uso de muestras provenientes de diferentes posiciones y profundidades o planos del material.

Por todo lo anterior visualizar la macroestructura de un material polimérico real y espumado requiere de la existencia de un modelo geométrico creado por convención y válido únicamente para el modelo de GSE en cuestión. Dicha conceptualización permitirá realizar un análisis comparativo de los parámetros morfológicos de los diferentes plásticos celulares así como un descripción cuantitativa de su macroestructura en general.

### 3.4.3 Tamaño de las celdas

Así como la forma de las celdas, también el tamaño de las mismas puede ser caracterizado sólo mediante valores nominales los cuales dependen de el método de observación empleado (directo o indirecto), el modelo adoptado para la estructura y la forma de la celda y del procesamiento dado a los datos obtenidos.

Una forma alternativa de caracterizar el tamaño de la celda es mediante el radio hidrodinámico, el cual es igual al radio del área de sección transversal de la celda. Otra posibilidad es usar el diámetro nominal de celda igual a aquel de la esfera más pequeña que circunscribe la celda. Una caracterización indirecta del tamaño de celda incluye una superficie específica, el coeficiente de conductividad térmica, la permeabilidad al aire o a la humedad y otros parámetros.

Una estructura real espumada esta compuesta de celdas que contienen diferentes formas, tamaños y volúmenes. La función de distribución de tamaño de celda es una de las características más importantes de la estructura de los plásticos espumados. El tamaño de las celdas y la distribución de tamaño de las mismas depende no solamente del tipo de polímero sino también de las condiciones del proceso de espumamiento.

El número de celdas por unidad de volumen de espumado ( $N_c$ ) es un parámetro importante y frecuentemente utilizado especialmente para estimar la efectividad de un agente de nucleación o la homogeneidad macroestructural a través de toda la mezcla. Dicho parámetro es una función del tamaño de las celdas y de la densidad del plástico espumado dado por la siguiente ecuación:

$$N_c \cong 1 - (\rho / \rho_p) / 10^{-4} d$$

donde:

$N_c$   $\cong$  Número de celdas por  $\text{cm}^3$  de espumado

$\rho$  = densidad del espumado en  $\text{g/cm}^3$

$\rho_p$  = densidad de la matriz polimérica en  $\text{g/cm}^3$

$d$  = tamaño promedio de celda en mm

La densidad y el promedio de celdas abiertas contra las celdas cerradas son uno de los parámetros fundamentales de los plásticos espumados. Sin embargo, existe evidencia de que algunos espumados de la misma densidad, número de celdas abiertas (o cerradas) y tipo de polímero presentan diferencias en su esfuerzo y otros parámetros termofísicos; la cual es atribuida a las diferencias en la forma y tamaño de la celda. [Klempner, 1991]

Para un plástico espumado de celdas esféricas monodispersas, la relación general entre el espesor promedio de pared ( $\delta$ ) y el diámetro promedio de celda ( $d$ ) esta dado por:

$$\delta = d ( 1 / (\sqrt{1 - \rho / \rho_p}) - 1 )$$

donde  $\rho$  y  $\rho_p$  representan lo especificado en la ecuación anterior. Las condiciones seguidas en el proceso de expansión y el criterio de estabilidad del espumado determinan los límites inferiores y superiores del tamaño de la celda. El tamaño de las celdas puede tener una influencia considerable sobre algunas de las propiedades de los plásticos espumados como por ejemplo el coeficiente térmico de conductividad ya que a mayor tamaño de celda existen también un mayor número de caminos para la transferencia de calor mediante radiación y convección. El incremento en el tamaño de la celda origina al mismo tiempo un incremento en el módulo de Young para los plásticos espumados flexibles y rígidos. [Klempner, 1991]

### 3.5 Propiedades físicas, químicas y térmicas de los materiales espumados.

Las propiedades físicas de las poliolefinas están directamente relacionados con muchas otras variables estructurales entre las cuales se encuentran la densidad, la geometría de la celda, el contenido de celdas abiertas y la composición de la fase polimérica.

A pesar de que las propiedades mecánicas de la matriz polimérica están determinadas principalmente por el tipo de polímero base también son afectadas por las condiciones de proceso y por el grado de entrecruzamiento, el cual a su vez afecta la cristalinidad, la orientación molecular y las propiedades reológicas de la fase polimérica. El tamaño de la celda también juega un papel muy importante al desarrollar otras propiedades deseables en una poliolefina celular como son la conductividad térmica, la dureza y su apariencia general.

El uso ampliamente difundido de los espumados elaborados a base de poliolefinas encuentra tan acrecentado desarrollo de tecnologías en su producción debido a las propiedades muy particulares que presentan en relación a las poliolefinas ordinarias. Las propiedades obtenidas varían de acuerdo a la forma y método de producción de los diferentes materiales. Las propiedades químicas, mecánicas y térmicas de los espumados reticulados y extruídos elaborados a base de LDPE resultan muy similares, sin embargo la diferencia primordial entre unos y otros radica en el tamaño y uniformidad de la celda que se obtiene.

Los espumados de PE son usados extensamente en aplicaciones de flotación debido a sus excelentes propiedades de resistencia al agua, ya que al conformarse en su mayoría por celdas cerradas absorben menos del 0.5% en volumen después de permanecer sumergidos durante 24 horas.

Los espumados de PE son químicamente inertes y no contienen materiales solubles en agua. La resistencia a la mayoría de los solventes y sustancias químicas se da a temperatura ambiente. No se ven afectados por su contacto con materiales combustibles o con hidrocarburos pesados, pero presenta un ligero hinchamiento cuando se sumerge por un largo período de tiempo en gasolina. Los ácidos y los alcalís normalmente no afectan sus propiedades, pero los agentes oxidantes fuertes pueden causar su degradación especialmente a altas temperaturas (superiores a los 130° F) durante las cuales son susceptibles a ciertos tipos de solventes.

Un prolongado período de exposición a la luz ultravioleta causa cierta degradación en el material. Esta degradación es más lenta en los productos de alta densidad y es notoria por la ligera coloración amarillenta en la superficie del material. Un período de exposición aún más prolongado afecta las propiedades físicas. [Frados, 1976]

#### Propiedades Eléctricas

Las excelentes propiedades dieléctricas del PE se mantienen una vez que dicho material es utilizado para elaborar un espumado. El PE celular tiene una constante dieléctrica mucho menor que otros materiales, con lo cual se reducen las pérdidas eléctricas.

El propósito de producir un espumado para aislamiento es disminuir la constante dieléctrica, la cual es directamente proporcional al grado de expansión de acuerdo con lo siguiente:

$$E = 2P + 0.436$$

Donde:

E = Constante dieléctrica

P= Densidad del espumado  $\text{g/cm}^3$  [ Trageser,1976]

Como aislante eléctrico esta baja constante dieléctrica permite una reducción en el espacio entre un conductor interno y externo sin cambiar las características de impedancia. Consecuentemente la atenuación podrá ser reducida al incrementar en el tamaño del material interno sin incrementar el diámetro total, o el peso podrá ser reducido al disminuir el diámetro total sin disminuir el tamaño del conductor interno. La constante dieléctrica no es afectada por los cambios en la frecuencia.

#### Propiedades Térmicas

La transmisión de calor a través de una material espumado esta determinada por factores tales como: el polímero base, el tamaño de celda, contenido de estructuras de celda cerrada y otros. Esta propiedad conocida como conductividad térmica y de la cual ya se ha hablado anteriormente varía entre los diferentes espumados de PE. Por otro lado la estabilidad térmica de éstos espumados depende de la carga impuesta, el tiempo de exposición y de la temperatura en cuestión, una temperatura máxima de uso no puede darse sin involucrar éstos y otros parámetros.

#### Propiedades Mecánicas.

Los espumados de polietileno presentan propiedades similares a los espumados flexibles y semi-rígidos como lo muestra la característica de deflexión a la compresión. En ocasiones dichos materiales son tensados o sometidos a carga durante un período de tiempo para observar su tendencia a deformarse o perder parte de su espesor original, dicha prueba se conoce o denomina apropiadamente como arrastre o creep y es importante porque refleja la habilidad de carga del material, lo cual afecta su capacidad de amortiguamiento. El polietileno de baja densidad presenta menores propiedades como amortiguador por sobre aquel del de alta densidad.

Los valores de esfuerzos a la tensión y a la deformación que presentan los espumados de PE son bastante altos comparados con aquellos de otros plásticos espumados, sin embargo dichos valores varían a diferentes planos del espumado. Los espumados de PE resultan excelentes materiales como absorbentes de energías mecánicas, razón por la cual el uso de dichos materiales para tareas de amortiguamiento es bastante generalizado.

En términos de propiedades mecánicas, éstas son básicamente las mismas para las hojas de materiales reticulados y extruídos. Los espumados reticulados presentan entre otras muchas ventajas la resistencia al colapso térmico necesaria para llevar a cabo el termoformado además de que se obtienen celdas más finas y una superficie más lisa.

Todos estos materiales además de lo anterior presentan un sinnúmero de ventajas no sólo durante su fabricación sino aún después de ser terminados, ya que pueden ser producidos hasta un espesor dado, cortados, moldeados y unidos entre sí o con otros materiales sin requerir de una inversión adicional o costoso equipo.

### **3.6 Agentes de expansión.**

Se conoce como agente de expansión a todo aquel material capaz de generar una cantidad apreciable de gas dentro de una matriz polimérica una vez que éste ha sido debidamente disuelto dentro de ella y que permite la formación de las llamadas celdas.

Dichos compuestos se encuentran clasificados de diversas maneras, sin embargo, el esquema más general esta basado en el mecanismo mediante el cual el gas es liberado y que se muestra a continuación:

1) Agentes Físicos de Expansión (Physical Blowing Agents, PBA): Son compuestos que forman celdas como resultado de un proceso físico (evaporación, desorción, etc.) a temperaturas elevadas o presiones reducidas. No existe reacción química y su estado físico generalmente es líquido.

2) Agentes Químicos de Expansión (Chemical Blowing Agents, CBA): Son compuestos que liberan gases como resultado de una reacción química incluyendo descomposición térmica del mismo o en algunos casos vía reacción química con otros componentes del sistema. Su estado físico generalmente es sólido.

El conocimiento de la química de los agentes espumantes así como de los productos de descomposición asociados a los mismos resulta de gran ayuda en la caracterización y selección del agente de expansión adecuado para una aplicación en particular, dichas características son determinadas a diferentes velocidades de calentamiento o a temperaturas constantes mediante técnicas tales como la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) , Análisis Térmico Diferencial o Análisis Termogravimétrico. La construcción de las curvas típicas de Arrhenius para estos compuestos muestra que éstos se descomponen siguiendo una cinética de primer orden; la extrapolación adecuada de su curva de descomposición a las condiciones de tiempo y temperatura del proceso a establecer permite estimar si sus uso resulta o no conveniente.

Existen una serie de requerimientos necesarios a cumplir por todo aquel compuesto que se estipule sea adecuado para funcionar como un agente de expansión:

- 1) La liberación del gas deberá ocurrir dentro de un estrecho rango de temperatura.
- 2) La rapidez de liberación del gas deberá ser elevada y controlable mediante factores como: temperatura, presión y descomposición de los activadores.
- 3) Él y sus residuos no deberán ser corrosivos, tóxicos o inflamables.
- 4) Debe ser lo suficientemente soluble o de fácil dispersión en la composición polimérica.
- 5) Los residuos deberán ser inodoros, incoloros y no persistentes.
- 6) Debe tener un bajo costo.
- 7) Debe presentar facilidad en su manejo y durante su almacenamiento.
- 8) Debe funcionar adecuadamente aún dentro de moldes cerrados. [ Frados,1976]

Si el agente de expansión a utilizarse es de funcionalidad química deben entonces adicionarse las siguientes características:

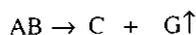
- 9) La temperatura de descomposición debe estar cercana al punto de fusión y temperatura de manipulación del polímero.
- 10) El CBA y sus productos de descomposición no deberán afectar la velocidad de polimerización o causar la destrucción de la matriz polimérica debido a un exceso en la liberación de calor.
- 11) La rapidez de liberación del gas no debe decrecer apreciablemente durante el proceso de descomposición térmica a medida que la presión en el sistema se incrementa.
- 12) Los gases liberados deberán permanecer durante un largo tiempo en el material a espumar (baja difusibilidad).

Los agentes químicos de expansión son los más ampliamente usados y se dividen a pesar de pertenecer a la misma clase en los siguientes tres grupos:

- 1) Compuestos que liberan productos gaseosos como resultado de un equilibrio reversible de descomposición térmica; pertenecen a estos las sales de amonio de ácidos orgánicos e inorgánicos, así como los carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalino-térreos, lo anterior puede representarse de la siguiente manera:



- 2) Compuestos que sufren un proceso irreversible de descomposición térmica. Reacción irreversible de 1er. Orden. Ejemplos: Compuestos azo, diazo, alifático-aromáticos, diazoaminas que se descomponen a temperaturas elevadas de acuerdo con la siguiente reacción y que liberan principalmente  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $NH_3$  entre otros gases.



- 3) Mezclas de compuestos que liberan productos gaseosos como resultado de las interacciones químicas de los componentes.



Todo Agente Químico Espumante se encuentra caracterizado por los siguientes parámetros:

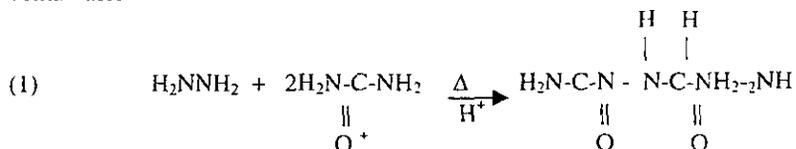
- a) La cantidad (volumen) de gas liberado durante la transformación de 1 gramo de material por unidad de tiempo (minuto) a la temperatura de máxima liberación de gas.
- b) La temperatura inicial de descomposición.
- c) El rango de temperatura de la rapidez máxima de descomposición.
- d) La cinética y rapidez de liberación del gas.
- e) La presión desarrollada por el gas y una vez formadas las celdas. El gas concentrado dentro de una celda no deberá difundirse rápidamente causando ya sea el colapso o una excesiva compresión. La estabilidad del espumado depende entonces de la solubilidad y estabilidad del gas dentro de la matriz.

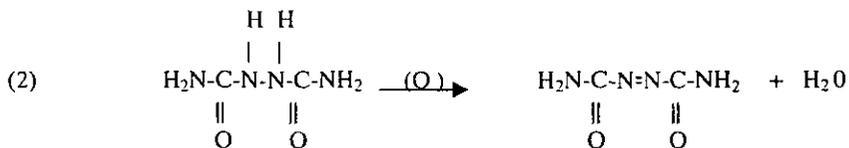
En los últimos 40 años más de 1000 diferentes compuestos han sido propuestos como agentes químicos de expansión, sin embargo de ellos, sólo una docena de los mismos ha cobrado verdadera importancia comercial. Algunos parámetros de primordial importancia como se ha mencionado son la temperatura de descomposición y la producción de gas así como una dispersión homogénea dentro de la mezcla polimérica antes de la liberación del gas.

Para ser útiles como nucleadores de burbujas de gas disuelto en polímeros fundidos durante la expansión u otro proceso, la descomposición del agente de expansión debe ser altamente exotérmica y el tiempo y temperatura de descomposición compatible con las condiciones del proceso. Los compuestos que tienen energías de activación de descomposición mucho más altas que 40 – 50 kcal/mol resultan demasiado estables para ser usados como nucleadores. Algunos otros compuestos se descomponen demasiado rápido o muy lento para ser nucleadores efectivos de gas disuelto que se encuentra supersaturado.

### 3.6.1 Azodicarbonamida.

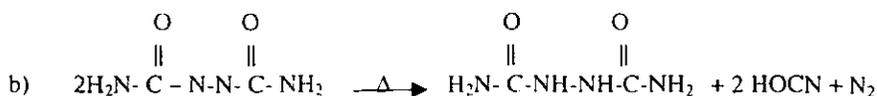
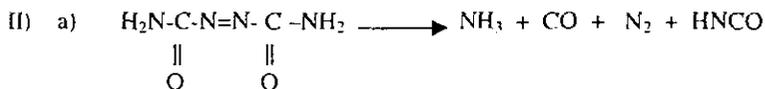
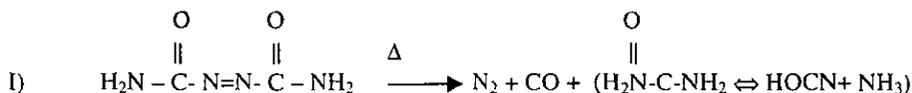
La azodicarbonamida es el agente químico de expansión de mayor importancia comercial en la producción de espumados de polietileno de baja densidad, es el compuesto que produce mayor cantidad de gas que ningún otro agente de expansión comercial. Sugerido por primera vez en Alemania durante la 2a. Guerra Mundial como un potencial agente de expansión de plásticos, la azodicarbonamida es introducida en los Estados Unidos hacia los años 50' s. Dicho compuesto es preparado mediante la reacción de hidrazina con urea bajo condiciones controladas para obtener como intermediaria a la hidrazodicarbonamida (1), la cual inmediatamente es oxidada para obtener la azodicarbonamida según se muestra a continuación:



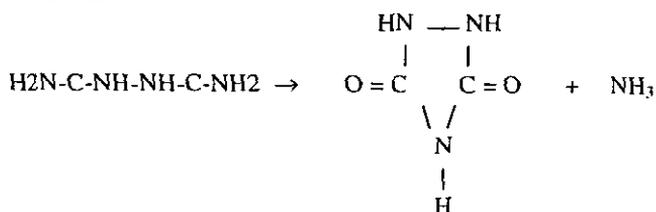


La azodicarbonamida es un sólido cristalino que se descompone en un rango de temperatura de 195 a 216° C dependiendo del método de preparación y produciendo con ello un alto volumen de gas (220-240 cc/gramo) a condiciones estándar de presión y temperatura. Los residuos son de color blanco, inodoros y no tóxicos. A diferencia de otros compuestos la azodicarbonamida no soporta la combustión y se extingue. El rango de temperatura de descomposición puede reducirse mediante activadores tales como: cadmio, zinc, sales de bario y plomo que lo convierten en una agente de expansión muy adecuado para el plástico y algunos otros materiales. A pesar de ser prácticamente insoluble en los solventes comunes ésteres plastificados el azodicarbonamida es fácilmente dispersado por medios convencionales en elastómeros, plastificantes y polímeros. La humedad puede afectar las características de expansión de éste compuesto.

La descomposición térmica del AZO es muy compleja y aún no se sabe con certeza cual es el verdadero mecanismo que sigue en su descomposición. A altas temperaturas produce una curva en forma de S que indica se trata de una reacción autocatalítica. Algunos de los mecanismos propuestos son los siguientes:



La hidrazodicarbonamida se descompone a 243° C mediante un proceso autocatalítico para producir gas que consiste principalmente en amoníaco, un poco de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, la ciclación produce urazol.



Puede darse un equilibrio entre el cianuro y ácido cianurico y la trimerización de cada uno puede escribirse de la siguiente manera:

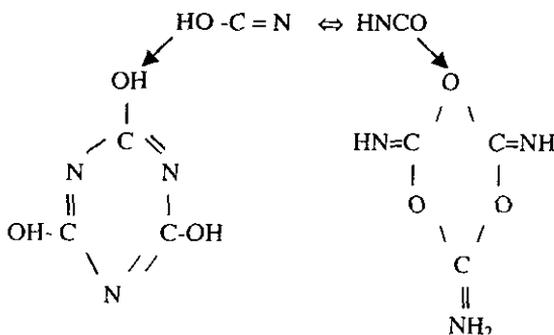


Fig. 3.2 Mecanismos propuestos para la descomposición de Azodicarbonamida.

Después de que el proceso de expansión ha sido completado, el agente espumante puede ser reemplazado por aire mediante difusión. El tiempo en el cual se alcanza el equilibrio mediante difusión esta influenciado por cinco factores:

- 1) La naturaleza química del polímero y del gas y especialmente de la permeabilidad de las paredes de las celdas del polímero a un gas determinado o al aire.
- 2) El tamaño de la celda (un gran número de celdas pequeñas resistirá mejor el intercambio que un pequeño número de grandes de ellas).
- 3) La fracción de celdas cerradas y la humedad.
- 4) La forma del espumado ( el reemplazamiento del gas comienza de la parte superior hacia zonas más profundas).
- 5) Las condiciones ambientales (humedad y temperatura) durante el almacenamiento.

De acuerdo con lo todo lo anterior, la permeabilidad del material polimérico en cuestión es el aspecto más importante debido al cual tomará algunos años el alcanzar el equilibrio mediante difusión.

La permeabilidad del polietileno a un cierto agente espumante puede ser modificado mediante su combinación con polímeros de baja permeabilidad tales como resinas acrílicas o poliestireno de impacto; la modificación de la permeabilidad permite hacer uso de una gran variedad de agentes de expansión.

A continuación se muestran las isothermas de evolución de gas de las azodicarbonamidas a diferentes temperaturas.

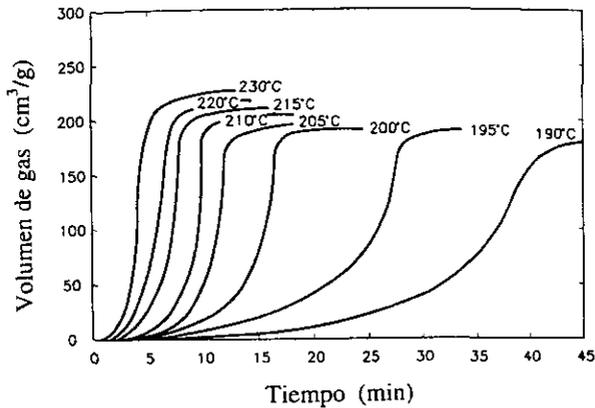


Fig. 3.3 Isothermas típicas de evolución de gas para Azodicarbonamida.

### **3.7 Procesos industriales de producción de espumados de polietileno de baja densidad.**

Los espumados comerciales elaborados a base de poliolefinas se clasifican de la siguiente manera de acuerdo al tipo de agente de expansión y proceso de manufactura empleados en su producción:

- 1) Espumados Extruídos
- 2) Espumas de Burbujas Moldeables.
- 3) Espumados Reticulados (Entrecruzados).

Los dos primeros grupos hacen uso de una agente de expansión de funcionalidad física mientras que el último emplea lo que se denomina un agente espumante de funcionalidad química. Los primeros espumados de Polietileno de Baja Densidad de éxito comercial fueron introducidos en el mercado en el año de 1958 por la Compañía Dow Chemical y fueron preparados mediante un proceso de extrusión haciendo uso de un agente espumante orgánico volátil (VOBA) por sus siglas en inglés. El éxito de la compañía se debió al descubrimiento hecho por Rubens et al. de que un espumado elaborado a base de una poliolefina podía ser preparada sin necesidad de reticularla al hacer uso del 1,2-diclorotetrafluoroetano (CFC114) como agente de expansión bajo un control muy estricto sobre la temperatura de gelación. Actualmente se practica a nivel mundial una versión de dicho proceso.

Los Espumados de Burbujas Moldeables de Poliolefinas fueron desarrolladas e introducidas a principios de los años 1970's por la compañía BASF AG de la República Federal Alemana y han sido preparados desde su instauración por un proceso de expansión que hace uso de una agente espumante orgánico volátil.

Los espumados reticulados surgen en el mercado japonés a mediados de los años 60's al hacer uso de agentes espumantes de funcionalidad química denominados como agentes químicos espumantes con lo cuales se hace estrictamente necesario reticular previamente al polímero a utilizar en el proceso. Dicha reticulación puede efectuarse por medios químicos o empleando radiación ionizante de alta energía lo que permite que en la actualidad se practiquen un gran número de procesos que presentan una o más variantes con respecto al método de reticulación empleado originalmente y que resultan suficientes para elaborar lo espumados de acuerdo al tipo y forma requeridos.

A continuación se muestra una tabla que permite visualizar los procesos de expansión que existen hoy en día de los espumados elaborados a base de una poliolefina de baja densidad y los parámetros involucrados dependiendo del agente espumante, el tipo de proceso y el método de expansión empleado así como el tipo de producto que dichas variantes permiten obtener.

Tabla 1. Procesos de elaboración de espumados a base de polietileno de baja densidad de acuerdo al tipo de agente de expansión usado.

Tipo de agente espumante:

Clase Funcional	Clase Química	Tipo de Proceso	Método de expansión	Entrecruzamiento	Tipo de producto
Física	Líquido	continuo	decompresión	no	tablón, lámina
	Orgánico Volátil	lotes	decompresión	no	burbuja
		lotes	calentamiento	sí	burbuja
	Nitrógeno	lotes	decompresión y calentamiento	sí	*panecillo
Químico	Compuesto	continuo	calentamiento	sí	lámina
		lotes	decompresión y calentamiento	sí	panecillo

\*No existe para la palabra bun (panecillo, bollo) una traducción que se adecue correctamente al contexto.

Además de dicha clasificación los espumados de polietileno se encuentran divididos de acuerdo a su densidad en dos categorías:

- a) alta densidad
- b) baja densidad.

La división entre ambas esta dada aproximadamente por 240 kg/m<sup>3</sup>. Los espumados de alta densidad son usados en cables y alambres y para propósitos estructurales, mientras que los de baja densidad son usados como empaques amortiguantes principalmente, de usos más específicos de ambas especies se hablará en páginas posteriores.

Para el caso de los espumados de polietileno de baja densidad, lo anterior puede resumirse de acuerdo con el siguiente esquema en función del tipo de agente espumante empleado.

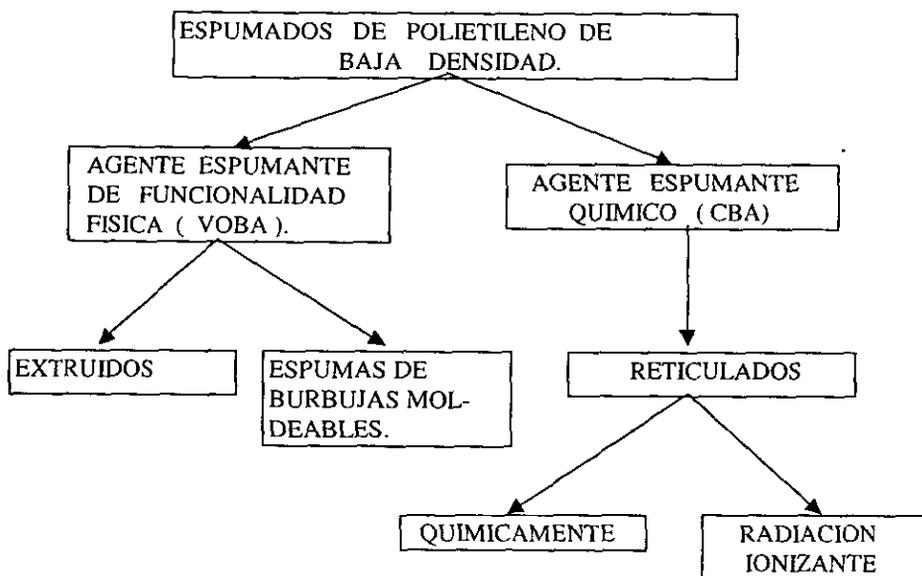


Fig. 3.4 Esquema de clasificación general de los espumados de PEBD.

A continuación se presenta una breve exposición de cada uno de los procesos involucrados en la elaboración de los espumados de PE de baja densidad.

### 3.7.1 Espumados extruidos.

#### Principios básicos.

La elaboración de espumados mediante extrusión representa un proceso continuo donde previamente se tiene el mezclado homogéneo del polímero fundido con un Agente Espumante Orgánico Volátil (VOBA por sus siglas en inglés) sometidos a altas presiones, posteriormente la mezcla es conducida a través de la boquilla abierta del extrusor de tornillo de temperatura controlada.

Cuando la mezcla es expuesta a la presión atmosférica tiene lugar la expansión y por consiguiente la formación de las celdas, simultáneamente la masa es enfriada para solidificar el polietileno fundido atrapando de esta manera el agente espumante en las celdas internas. El proceso de elaboración de espumados mediante extrusión es uno de los más simples y económicos y comprende en resumen los siguientes pasos:

- 1) Plastificación y bombeo del polímero base
- 2) Dispersión y solubilización del agente espumante en el polímero fundido
- 3) Enfriamiento a temperatura uniforme (baja) de la mezcla resultante
- 4) Bombeo de la mezcla a través del orificio de la boquilla para establecer la presión suficiente que permita prevenir el pre-espumamiento.
- 5) Expansión de la mezcla hasta una estructura celular estable.
- 6) Enfriamiento del espumado hasta obtener un cuerpo dimensionalmente estable.

La alimentación correcta del polímero, agente de expansión y un equipo adecuado aseguran un exitoso proceso de expansión. El grado de expansión, el tamaño de la celda y su orientación pueden ser controladas si se tienen variaciones en el flujo, las temperaturas de enfriamiento y calentamiento, así como en la caída de presión a través de la abertura de la boquilla.

El polietileno ramificado de baja densidad (LDPE) es el más adecuado para este tipo de procesos, ya que permite obtener productos dentro de un amplio rango de densidades. Las poliolefinas lineales son difíciles de extruir a espumados de baja densidad debido a su baja viscosidad extensional y alto punto de fusión; sin embargo, se han establecido algunos procesos que permiten obtener espumados de ultra baja densidad (proceso de extrusión instantánea) que con la adición de modificadores de viscosidad y agentes controlantes de la rapidez de espumamiento permiten salvar dichas dificultades. La viscosidad extensional del polímero es una propiedad que determina la estabilidad de la burbuja; la viscosidad de corte del polímero afecta la velocidad de extrusión y la dispersión del agente espumante en el extrusor principal. La viscosidad de corte de la mezcla (polímero y agente espumante) afecta la transferencia de calor en el extrusor secundario y la presión dentro de la boquilla.

Un agente espumante adecuado para este tipo de procesos deberá ser soluble en cantidades suficientes dentro del polímero fundido bajo altas presiones, por el contrario a temperatura ambiente no deberá difundirse excesivamente a través de las paredes del polímero expandido, deberá ser permeable a través de las paredes del espumado a velocidades aún más bajas que el aire, en cuanto a su solubilidad en el polímero a altas temperaturas y presiones su comportamiento deberá ser predecible por la termodinámica y propiedades moleculares del polímero y de sí mismo; al mismo tiempo que deberá tener un bajo costo, toxicidad e inflamabilidad. Sin embargo, para mantener el agente espumante disuelto en el polímero fundido, la presión hidrodinámica del sistema deberá exceder notablemente la presión de vapor de equilibrio del agente espumante.

Existen en la actualidad un sin número de estudios sobre los diferentes agentes de expansión existentes que permiten realizar una selección adecuada de acuerdo a los requerimientos y características del proceso a realizar.

El CFC 114 representa uno de los agentes espumantes de mayor éxito en este tipo de procesos junto con algunos hidrocarburos saturados y halogenados; sin embargo el uso de los CFC's como agentes espumantes se encuentra regulado desde la celebración del protocolo de Montreal en 1987, que restringe la producción de dichos compuestos que destruyen la capa de ozono; ya que como consecuencia de su exposición a la luz ultravioleta se generan radicales libres (cloro) que convierten catalíticamente al ozono en oxígeno; los posibles candidatos a sustituir a dichos compuestos son los CFC's que poseen hidrógeno dentro de su estructura denominados por tales razones CFC's suaves, los cuales contribuyen en menor proporción al efecto invernadero y son menos dañinos con la capa de ozono.

### Procesos comerciales.

Algunos de los procesos industriales existentes son: Extrusión Directa, Extrusión Acumulativa y Extrusión Instantánea, todos ellos derivados del proceso original establecido por Dow Chemical Company. El proceso general de extrusión puede representarse de la siguiente manera:

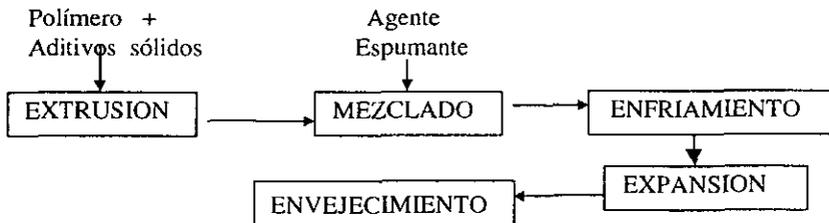


Fig. 3.5 Proceso general de producción de espumados mediante extrusión.

Comercialmente, cada una de las etapas se lleva a cabo en equipo de diferentes configuraciones: Equipo de tornillo largo y sencillo, equipo de dos tornillo y una línea de extrusores Tandem. A excepción de los productos de sección transversal pequeña que requieren de una velocidad baja de extrusión todos los demás espumados de poliolefinas son elaborados en una línea de extrusores Tandem. Donde el extrusor principal funde la resina y la mezcla con los aditivos sólidos y el agente espumante líquido en dos secciones diferentes respectivamente. El segundo extrusor enfría la mezcla hasta la temperatura óptima de espumamiento. Los extrusores Tandem comerciales son usados en combinaciones de 65mm - 90mm (2.5" - 3.5"), 90mm - 115mm (3.5" - 4.5"), entre otros.

La extrusión acumulativa es empleada comercialmente como una alternativa de las líneas extensas de extrusores Tandem para la producción de tablonés. La mezcla es acumulada mientras se alimenta con un extrusor de tornillo, misma que pasa a través del orificio de la boquilla. Lo anterior representa un proceso discontinuo de expansión instantánea de bajo rendimiento pero de bajo requerimiento de capital. La forma del espumado obtenido depende grandemente de la forma de la boquilla y en menor grado del patrón durante la expansión. Una boquilla circular es usada cuando lo que se quiere obtener son barras, una anular para producto laminado y un boquilla con ranura para tablonés. El diseño de la boquilla es crucial debido a la fricción generada. Las dimensiones de un producto espumado de poliolefinas debe ser estabilizado mediante envejecimiento, dado que la espuma se deforma de acuerdo con la presión interna de las celdas; dicha presión varía a medida que el aire y el agente espumante se difunden a través del espumado a diferentes velocidades. La mayoría de los agentes espumantes se difunden a través de las paredes con mayor rapidez que el aire provocando que el espumado se colapse. El tiempo de envejecimiento depende de las propiedades de transporte del polímero con respecto al agente espumante, el contenido de celdas abiertas, la densidad y espesor del espumado; mientras que una hoja delgada de producto toma menos de una semana en madurar, un tablón delgado necesita de varias semanas para estabilizar.

### **3.7.2 Espumas de burbujas moldeables.**

#### **Principios básicos.**

Los productos más comerciales de espumados de burbujas moldeable son producidos mediante un proceso batch que utiliza un agente espumante orgánico volátil (VOBA). Los granos de la poliolefina son impregnados con el agente espumante en el autoclave donde la expansión se logra mediante una descarga abrupta del lecho a la atmósfera o mediante su calentamiento con vapor, sin embargo es importante destacar que las burbujas de espumados de poliolefinas que contienen dentro de sus celdas presión atmosférica requieren de un método especial de moldeo.

Al igual que el proceso de extrusión, la expansión de burbujas por descompresión no requiere de reticulación, sin embargo, las burbujas moldeables de LDPE requieren del entrecruzamiento para poder ser moldeadas ya que involucran calentamiento como medio de expansión. La reticulación se efectúa por medio de irradiación o mediante el uso de peróxidos también en un proceso batch. Dado que el aire y el agente espumante se difunden rápidamente dentro y fuera de los pequeños lechos de espumado es más fácil la selección del agente espumante en comparación con aquel que se necesita en los productos extruidos delgados. El CFC 12 es el agente espumante más comúnmente empleado para la producción de lechos de PE y PP, aunque también pueden usarse otros VOBA tales como el butano.

**Procesos comerciales.**

Los lechos espumados de poliolefinas son comercialmente manufacturados por cuatro procesos básicos denominados: Proceso BASF, Proceso Kanegafuchi, Proceso JSP y Proceso Sekisui. Dado que dicho proceso no representa el tema central de éste estudio a continuación se muestra únicamente un diagrama de flujo de cada uno de los procesos mencionados:

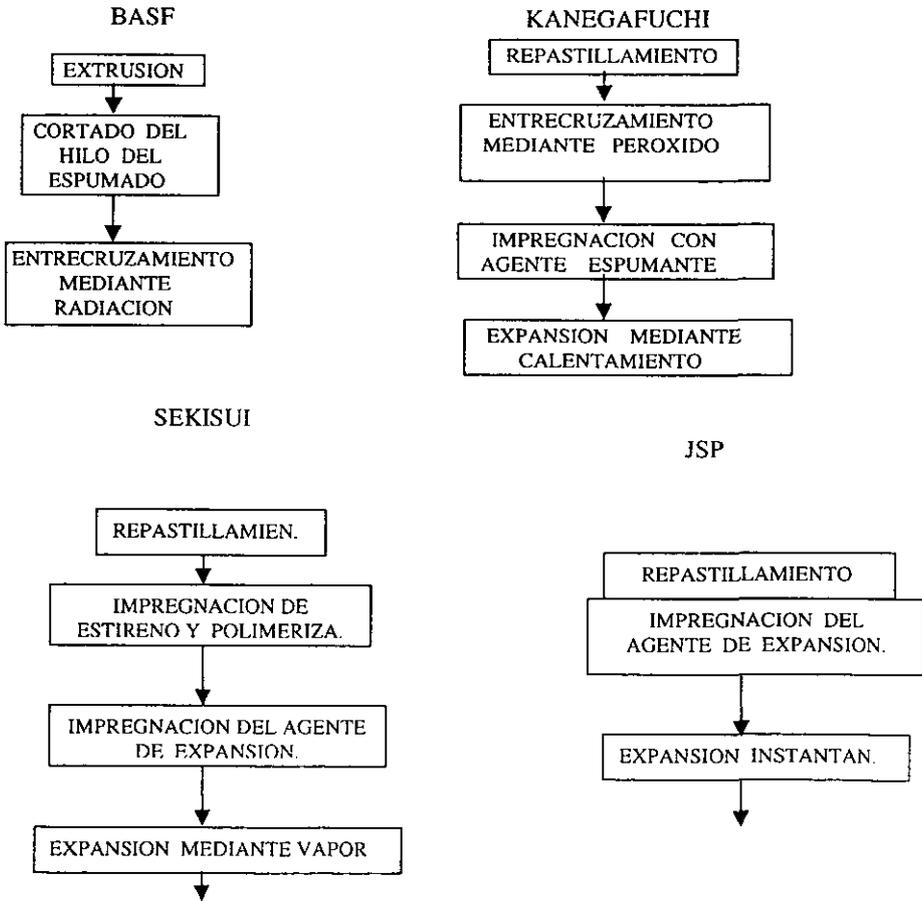


Fig. 3.6 Diagrama de flujo de los procesos de producción de espumas de burbujas moldeables existentes.

### 3.7.3 Espumados reticulados.

#### Introducción

La mayoría de los procesos que involucran el uso de un agente de expansión de funcionalidad química requieren de entrecruzamiento previo por lo cual son denominados como Procesos de Expansión de Poliolefinas Entrecruzadas. El agente de expansión y el método para efectuar la reticulación son seleccionados de modo que permitan satisfacer las necesidades del proceso en cuestión y del producto requerido. Sin embargo, la selección del proceso de manufactura en general depende del tipo de polímero base a ser utilizado así como también de la forma y calidad del espumado a producirse. Dado que todo proceso de producción de un espumado involucra tres etapas fundamentales la combinación de éstas entre sí hace posible la existencia a nivel industrial de un gran número de procesos donde la temperatura de operación de cada una de las etapas depende del punto de fusión del polímero ( $T_m$ ), de la temperatura de descomposición del compuesto generador de radicales ( $T_x$ ) si es usado y de la temperatura de descomposición del agente de expansión ( $T_d$ ).

Los productos espumados de poliolefinas de baja densidad son elaborados mediante el diseño de complejos procesos que permiten tener un control adecuado sobre la secuencia de entrecruzamiento-expansión.

La nucleación, el crecimiento de las burbujas y la estabilización de las mismas son las etapas fundamentales que conforman el proceso termodinámico de expansión y formación de un espumado donde las delgadas y alargadas paredes de las celdas producidas en la mezcla termoplástica son inestables y destinadas a la ruptura si no son estabilizadas rápidamente; el efectuar la estabilización de un espumado puede lograrse al llevar a cabo un aumento en la viscosidad (solidificación) o mediante el entrecruzamiento. Se sabe que el entrecruzamiento no sólo estabiliza a las burbujas durante la expansión sino que también incrementa la resistencia del producto al colapso térmico y la retención de antioxidantes en aquellos materiales que serán utilizados como aislantes de cables y alambres, mientras que por otro lado la termoformabilidad que imparte es la propiedad base en usos automotrices. La reticulación mediante radiación, la cual puede efectuarse con la extrusión-expansión incrementa la estabilidad térmica del espumado debido a la red de gel creada en las paredes de las celdas. [Trageser, 1976] La resistencia de que se habla es necesaria de acuerdo al tipo de aplicación que se dará al espumado.

Los propósitos de inducir la reticulación en un polímero son:

- a) Mejorar el comportamiento de expansión de un polímero en el proceso de expansión.
- b) Mejorar la procesabilidad térmica de la hoja de espumado para su segundo procesamiento tal como laminación.
- c) Incrementar la temperatura útil del producto.
- d) Mejorar las propiedades de amortiguación del producto. [Tabata, 1991]

El proceso de preparación de espumados a partir de poliolefinas de baja densidad motivo de nuestro trabajo involucra como proceso de estabilización el entrecruzamiento ya que el proceso de expansión es efectuado mediante calentamiento que permite la descomposición exotérmica del agente químico espumante. El entrecruzamiento estabiliza las burbujas que se expanden al incrementar pronunciadamente la viscosidad extensional del polímero. La alta viscosidad conseguida dificulta que los productos gaseosos producidos por el agente de expansión escapen de la mezcla produciendo por tanto un alto volumen de expansión y al mismo tiempo previniendo el agotamiento excesivo de las paredes de las celdas. Como se puede observar en la figura 3.7 el entrecruzamiento extiende la meseta elástica del polímero fundido ampliando de esta manera el rango de temperatura dentro del cual es posible producir un espumado estable.

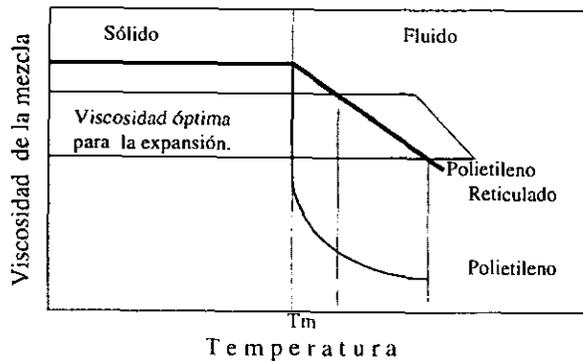


Fig. 3.7 Efecto del entrecruzamiento en un espumado elaborado a base de una resina poliolefínica. [Klempner, 1991]

El entrecruzamiento adecuado representa el parámetro crítico para la óptima expansión de un espumado. [Klempner, 1991] Un polímero óptimamente reticulado puede expandirse sin presentar ruptura hasta el máximo volumen posible para una cantidad dada de agente espumante, obteniéndose al final buenas propiedades físicas y celdas finas y uniformes. El grado, distribución y velocidad de entrecruzamiento afecta tanto la expansión como las propiedades del espumado. En contraposición con el método seleccionado para efectuar el entrecruzamiento, éste se encuentra influenciado por la estructura molecular del polímero, la atmósfera de irradiación y las condiciones de tiempo y temperatura. El nivel óptimo de entrecruzamiento esta normalmente determinado por el proceso de expansión del espumado para un proceso y producto dado.

La fracción gel definida como la fracción de polímero no soluble en xileno representa una medida muy conveniente del grado de entrecruzamiento. [Klempner, 1991] Un reticulamiento excesivo restringe la expansión del espumado mientras que un reticulamiento insuficiente

resulta en la ruptura de las burbujas. Dichos efectos se muestran a continuación para sistemas reticulados mediante peróxidos o a través de radiación ionizante.

Para procesos efectuados con peróxidos la reticulación continua durante la expansión del espumado obteniéndose generalmente un nivel de gel superior al anterior (60 al 70%). El comportamiento al esfuerzo-tensión de una mezcla de polímero es también una buena medida del grado de reticulación obtenido.

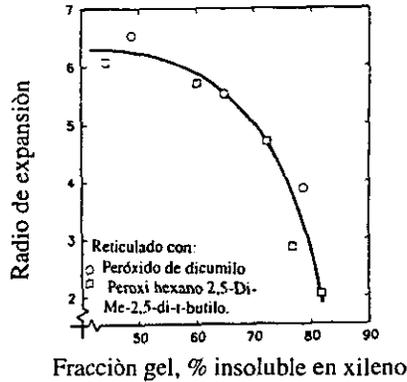


Fig. 3.8 Características de expansión de polietileno reticulado mediante peróxidos.

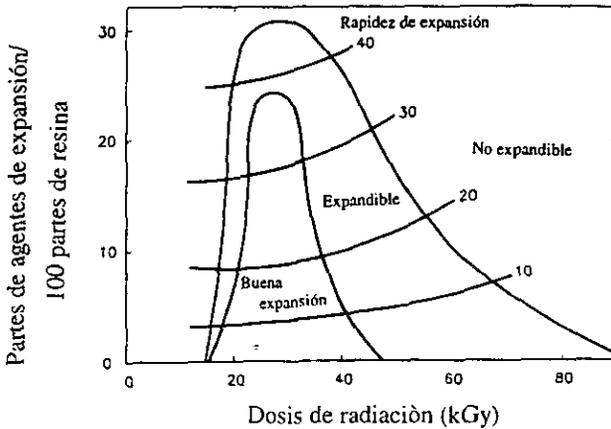


Fig. 3.9 Características de expansión del polietileno reticulado mediante radiación. [Klempner, 1991]

Como se observa para procesos de reticulación efectuados mediante radiación ionizante (Fig. 3.9) el intervalo que permite obtener un nivel óptimo de entrecruzamiento es bastante estrecho. Para una óptima expansión el nivel de gel al momento de la expansión necesita ser aproximadamente 20 - 40%, siendo preferentemente del 30 - 40%.

No sólo la cantidad de agente reticulante sino también la estructura molecular del polímero afecta dicha reticulación. Una resina de LDPE con un bajo punto de fusión (alto peso molecular) y una baja densidad es mayormente reticulada debido a que cuenta con cadenas ramificadas más cortas y por tanto con una mayor cantidad de hidrógenos terciarios que proveen los sitios adecuados para la reticulación. La reticulación también se encuentra influenciada por otros parámetros moleculares tales como la distribución de pesos moleculares y la longitud de la cadena.

### 3.7.3.1 Promotores de la reticulación, aditivos o sensibilizantes.

La sensibilización mediante radiación puede ser aplicada para reducir la dosis necesaria para proporcionar una modificación deseada del polímero, dichos compuestos denominados "sensibilizantes" no participan directamente en las reacciones de reticulación pero promueven el entrecruzamiento de una resina poliolefínica al inhibir la descomposición de los radicales del polímero mediante injertos, mediante la existencia de reacciones de polimerización por adición ó por reacciones secundarias que favorecen la formación de sitios de reticulación. Los compuestos más efectivos para lograr la reticulación de los polímeros son los acrilatos polifuncionales y los metacrilatos, especialmente los monómeros trifuncionales tales como el TMPTMA. Estos monómeros son particularmente eficientes debido a que producen una gran cantidad de radicales libres durante la radiación [Datta et al, 1996]. El TMPTMA polimeriza mediante radiación a través de sus insaturaciones y forma una estructura entrecruzada mediante reticulación y como resultado de esto se transforma del estado líquido al sólido. Todas las insaturaciones residuales que se observan en el material reticulado se deben a los doble enlaces que no reaccionan. La movilidad de dicha molécula se ve restringida debido a su gran estructura, sin embargo, aún bajo dicho proceso resulta de una alta eficiencia. A altas dosis de radiación tienen lugar varias reacciones competitivas entre las cuales se tienen la recombinación, la terminación, la degradación y la desproporción seguida por la adición de macroradicales a los electrones  $\pi$  del doble enlace. Existen muchos otros monómeros insaturados adecuados para la sensibilización del PE incluyendo fumarato de dialilo, diacrilato de etilenglicol y trialil cianurato entre otros.

### 3.7.3.2 Control de la expansión, densidad y tamaño de celda de un espumado reticulado.

La relación que existe durante el entrecruzamiento, la descomposición del agente espumante y la expansión volumétrica así como el control que debe ejercerse sobre cada uno de éstos

procesos se muestra en la Fig. 3.11 para el caso de reticulamiento químico y mediante radiación ionizante. En el proceso mediante radiación, la reticulación es efectuada completamente antes de la descomposición del agente espumante y de la expansión del espumado tengan lugar ya que ambos procesos ocurren simultáneamente. Dado que la velocidad de calentamiento no se encuentra controlada por la velocidad de reticulación, éste proceso puede efectuarse más rápidamente por sobre aquel efectuado con peróxidos. En el proceso por lotes para producir material de almacén la reticulación ha sido substancialmente completada bajo presión antes de que comience la expansión volumétrica. La selección del agente espumante se facilita debido a que en estos métodos de pre-reticulación el momento adecuado para efectuar la reticulación relativo a la expansión volumétrica esta controlada por otros factores más que por el calor.

Cuando se emplea un peróxido como agente reticulante, la selección de las materias primas y el control del proceso se dificulta notablemente ya que como se observa en la fig. 3.11 la reticulación ha avanzado sólo la mitad (30%) cuando comienzan ya la descomposición del agente espumante y la expansión del espumado. Se prefiere en estos procesos que la reticulación se de antes de que comience la descomposición del agente espumante. Dado que ambos compuestos son sensibles a la temperatura, la vida media del peróxido y del agente de expansión deberán diferir grandemente.

Por otro lado, el control sobre la densidad se logra a través de la cantidad de agente espumante presente, ambos, la densidad y el agente espumante guardan una relación inversamente proporcional. La eficiencia de todo agente espumante se ve pequeñamente afectada por los parámetros del proceso y del producto tales como la densidad del espumado, el espesor y el tamaño de la celda, contenido de celdas abiertas, nivel de reticulación, temperatura de expansión y ambiente de expansión. La eficiencia de un agente es baja en un producto de bajo espesor y densidad debido a la pérdida de gases a los alrededores mediante difusión.

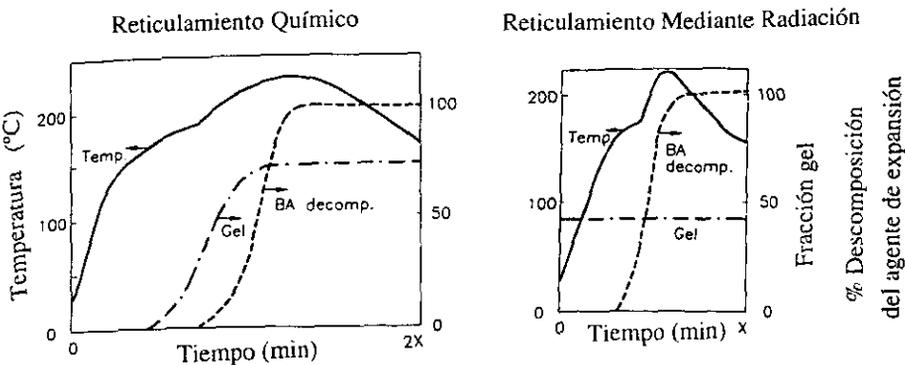


Fig.3.10 Historia Térmica del Proceso de Expansión. {Klempner, 1991}

La expansión de un espumado en aire a altas temperaturas ocasiona que la superficie de las celdas se colapse y degrade. La eficiencia de un agente espumante se ve acrecentada si se agrega un antioxidante o si la expansión se efectúa en una atmósfera deficiente de oxígeno, con lo cual también se logra mejorar la calidad de la superficie del espumado.

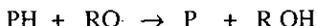
El tamaño de celda obtenido depende grandemente del proceso de manufactura. Lograr celdas finas es más fácil en el proceso de pre-reticulación que en el proceso de reticulación atmosférica usando un peróxido. La mayoría de las celdas son nucleadas en un estado en el cual su crecimiento está restringido por una fuerza superior alcanzándose de éste modo el estado de supersaturación.

En los procesos por lotes super-atmosféricos la fuerza restrictiva está aplicada mediante la presurización con nitrógeno obteniéndose así un tamaño de celda muy fino (a medida que la presión se ve incrementada el tamaño de celda disminuye). En los procesos de producción de hojas espumadas atmosféricamente, la fuerza de restricción contra el crecimiento está proporcionada por la reticulación. Reducir el tamaño de celda en un proceso de producción de hojas espumadas reticuladas químicamente resulta bastante difícil, ya que las celdas son nucleadas y comienzan a crecer antes de que el polímero consiga un entrecruzamiento substancial.

### 3.7.3.3 Reticulamiento químico.

#### Principios básicos.

El entrecruzamiento químico ocurre bajo el siguiente esquema de reacción en el cual con la excepción de generación de radicales libres, los peróxidos se rompen térmicamente para producir dos radicales oxi, los cuales sustraen átomos de hidrógeno de la cadena polimérica de acuerdo con la siguiente reacción:



La selección del agente reticulante para efectuar la reticulación químicamente depende del punto de fusión del polímero base. Para polímeros con un punto de fusión entre 100 - 120 °C, tales como el LDPE, el peróxido de dicumilo (DCP) es el compuesto más adecuado y comúnmente empleado. A continuación se muestra una pequeña tabla que enlista a los agentes reticulantes orgánicos de uso más común.

Tabla 2. Agentes orgánicos reticulantes de uso más común.

NOMBRE	TEMP. DE DESCOMP.		TEMP. MAXIMA PROCESAMIENTO °C
	EN °C		
	Vida 1 min	Media 10 hr	
1,1 -Di-t-butil peroxi 3,3,5-trimetil ciclohexano	148	95	100
Peróxido de dicumilo	171	115	120
2-5-Dimetil-2,5 di (t-butil peroxi) hexano	179	119	130
$\alpha, \alpha'$ Di(butilperoxi)-di isopropil benceno	182	122	125
2-5-Dimetil 2-5-di(t-butil peroxi) hexano	193	128	140

La cantidad de DCP como agente reticulante que se requiere para obtener un porcentaje de gel del 60 —70% es del 0.5 al 1.5% en peso. Un peróxido es seleccionado de acuerdo a su temperatura de descomposición relativa al punto de fusión del polímero, de su rapidez de descomposición y de su eficiencia como agente reticulante; y una vez que éste ha sido seleccionado las condiciones óptimas de tiempo y temperatura, así como también las dosis adecuadas se hacen necesarias para obtener un entrecruzamiento óptimo.

Dado que la reacción de descomposición es el paso determinante en el curado del polímero, dicha rapidez deberá asumirse como la rapidez de curado. En general, los peróxidos se descomponen por una reacción de primer orden; sin embargo, la velocidad de descomposición se ve también afectada por el medio en el cual se da dicha descomposición. El tiempo de curado bajo la producción comercial deberá ser determinada experimentalmente ya que es afectada por el tipo de polímero en cuestión, el tipo de cantidad de agente espumante, los aditivos, antioxidantes y medio que le rodea.

### Procesos comerciales.

Los espumados de PE reticulados químicamente son producidos mediante un proceso batch, donde el PE sólido es mezclado con un agente químico reticulante, usualmente un sólido que se descompone a una cierta temperatura  $T_{c1}$  y con un agente químico espumante, usualmente un sólido que se descompone a una temperatura  $T_{f1}$ , la cual es superior a  $T_{c1}$ . La mezcla es sujeta posteriormente a una temperatura  $T_{c2}$ , superior a la temperatura de descomposición  $T_{c1}$  del agente reticulante que permite iniciar la reticulación del polímero. Es importante que esta temperatura sea moderada para prevenir un espumamiento previo. Una vez que se ha logrado el grado de reticulación deseado, la temperatura es elevada hasta una  $T_{f2}$  (superior a  $T_{f1}$ ) para iniciar y mantener la expansión. Generalmente ambas operaciones son efectuadas en el mismo molde y bajo presión para ayudar a un mayor control sobre la velocidad de descomposición del agente reticulante y del agente espumante.

A continuación se muestra un diagrama de flujo para la producción de hojas de espumado de una poliolefina reticulada químicamente.

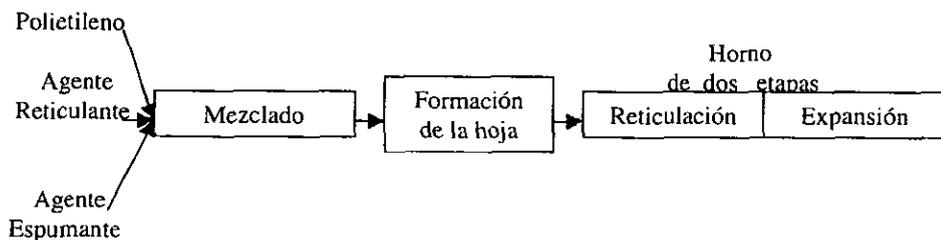


Fig. 3.11 Proceso de producción de espumados reticulados químicamente.

La diferencia primordial con respecto al proceso de radiación radica en la incorporación del agente de reticulación. En este proceso la reticulación prematura se evita teniendo un control muy específico sobre la temperatura. La selección de la materia prima es difícil en este tipo de procesos ya que la reticulación debe efectuarse térmicamente en el horno sin causar la descomposición del agente de expansión.

### Comercialmente

Globalmente las láminas de espumados a base de PE reticulado químicamente son elaborados por uno de los siguientes cuatro procesos, todos ellos de origen japonés los cuales están patentados por las siguientes compañías: Sekisui Chemical, Toray Industries, Furukawa Electric y Hitachi Chemical. En la siguiente tabla se incluyen algunos detalles de los procesos mencionados.

Tabla 3. Procesos comerciales de producción de hojas de espumados de polietileno reticulado

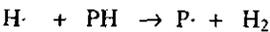
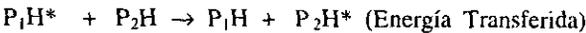
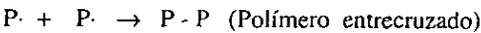
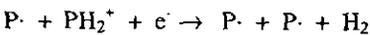
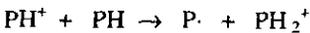
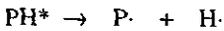
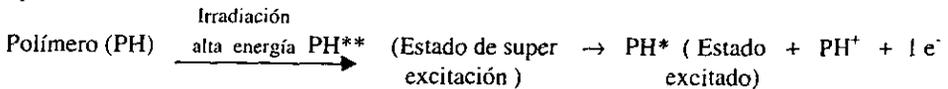
Identificación del proceso	Método de entrecruzamiento	Tipo de horno	Método de soporte
Sekisui	Radiación	Vertical	Gravedad, sujetadores
Toray	Radiación	Horizontal	Sal molida
Furukawa	Químico	Horizontal	Cinturón de maya de alambre, colchòn de aire.
Hitachi	Químico	Horizontal	Cinturón de PTFE, colchòn de aire, barras.

### 3.7.3.4 Reticulación mediante radiación ionizante.

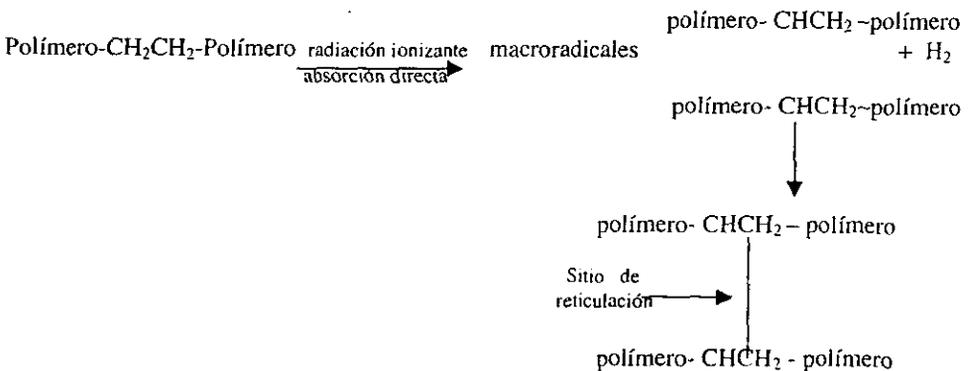
#### Principios básicos.

Los cambios físicos y químicos ocurridos en los materiales poliméricos debido a su exposición a la radiación ionizante fueron establecidos hacia los años 50' o 60' y continúan hasta nuestros días. Como se sabe algunas otras aplicaciones de la radiación ionizante se tienen en la elaboración de copolímeros de injerto, en la esterilización de ciertos materiales y en la reticulación de los ya mencionados materiales poliméricos. La interacción de la radiación electromagnética con los materiales poliméricos puede provocar entre otros efectos la reticulación o degradación de las cadenas que le conforman debido a la capacidad de dicha energía de provocar la formación de radicales libres que posteriormente se combinarán en el medio para reticular las cadenas moleculares existentes; una vez que se ha verificado dicho proceso las propiedades del material se modifican ampliamente contribuyendo generalmente al mejoramiento de las mismas. La reticulación como se observa representa la reacción de mayor interés y se ve favorecida por una baja cristalinidad y un alto peso molecular. La distribución de pesos moleculares y longitud de las cadenas ramificadas puede incluso afectar no sólo la eficiencia en la producción de gel sino el tipo de gel producido. La presencia de cualquier otro tipo de aditivo puede afectar la dosis de radiación necesaria para obtener el porcentaje de reticulación deseado. [Burillo, 1996]

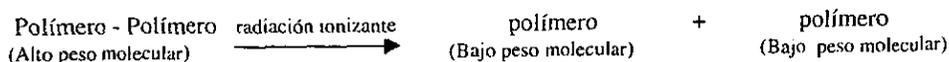
La eficiencia de todo proceso de radiación puede ser definida como la cantidad de reacciones que produce por unidad de energía absorbida, dichas reacciones comprenden la reticulación, degradación y formación de gases o insaturaciones, obteniéndose productos similares independientemente del tipo de radiación empleado. El mecanismo de reticulación mediante radiación se lleva a cabo mediante iones o radicales libres, los cuales son generados al separar los hidrógenos terciarios de los enlaces carbono-hidrógeno débiles. La reticulación por interacción con fuentes de radiación de alta energía ocurre a través de ambos mecanismos. La rapidez de combinación debe exceder la rapidez de ruptura de las cadenas para lograr un nivel óptimo o efectivo de reticulación.



En términos más generales la reticulación puede escribirse de la siguiente manera:  
Reticulación:



Degradación:



Formación de gel:

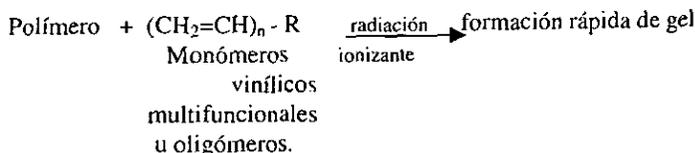


Fig. 3.12 Esquema general de las reacciones provocadas mediante la radiación ionizante.

Algunas de estas reacciones han sido observadas en estudios llevados a cabo con espectroscopia de masas y pueden o no aplicar a las reacciones de polímeros en estado sólido. Los radicales libres que actúan como intermediarios, las redes y los varios tipos de sitios de insaturación han sido observados directamente por medio de ESR, RMN en estado sólido y mediante modernas técnicas de IR. El tiempo ideado para la celebración de dichas reacciones se encuentra entre  $10^{-18}$  y  $10^2$  segundos.

La mayoría de las explicaciones teóricas acerca de la inducción de los cambios físicos y químicos en la estructura de los polímeros de alto peso molecular esta basada principalmente en los cambios que provoca dicha energía en la distribución de tamaños moleculares, los cuales pueden determinarse por una gran variedad de técnicas espectroscópicas. Un polímero que es irradiado con alta energía forma una gran variedad de estructuras intermedias relacionadas con los eventos asociados con la ruptura principal de la cadena de polímero. La segmentación de las cadenas en moléculas de menor tamaño cambia en consecuencia la distribución de tamaños moleculares del sistema.

En general, el reticulamiento de materiales poliméricos involucra cuatro aspectos fundamentales: 1) tipo de radiación y su fuente 2) naturaleza del polímero base y sus características de respuesta 3) el mecanismo de radiación 4) las propiedades químicas, físicas y mecánicas de las redes formadas. [Mark et al, 1986]

La selección de la fuente de radiación de alta energía depende de la disponibilidad, del impacto del proceso de manufactura (manejo del producto, producción, seguridad, costo del equipo y mantenimiento del mismo), de la profundidad de penetración requerida y de la dosis de radiación deseada.

Los aceleradores de electrones de alta y baja energía son los más comúnmente empleados para reticular muestras de polímero de pequeño espesor ( $< 6$  mm) a altas dosis de radiación. Las ventajas del equipo acelerador de electrones se presentan en la facilidad que se tiene de dirigir el haz, encenderlo o apagarlo con un alto grado de seguridad.

Industrialmente las fuentes de radiación ionizante usadas son la de  $\text{Co}^{60}$  ( $\sim 1.25$  MeV) y electrones de alta energía en el rango de 0.1 a 10 MeV. Los materiales poliméricos de grandes dimensiones requieren del poder de penetración de la alta energía de los rayos x y de los rayos gamma, los cuales involucran importantes medidas de seguridad, de un gran número de maniobras durante la producción y de bajas dosis de radiación con largos tiempos de residencia durante la producción.

La respuesta obtenida por la interacción de diferentes materiales con la radiación electromagnética depende de las propiedades físicas y químicas específicas de los materiales, los cuales pueden ser de diferentes clases: monómeros, oligómeros, polímeros y aditivos que interactúan con la radiación ionizante o que siguen reacciones térmicas o fotoquímicas. Algunos polímeros termoplásticos y vinílicos tales como el PE, PP y el PS tienden a mostrar un mejoramiento en sus propiedades físicas y químicas debido a la formación de sitios de reticulación.

Por otro lado, el efecto de la temperatura sobre la reticulación y ruptura de las cadenas poliméricas es compleja. En la ausencia de la fase polimérica o transiciones vítreas, se observa un pequeño coeficiente de temperatura, lo cual es indicativo de que no se trata de un proceso controlado térmicamente. En un polímero dado, la reticulación por radiación en la región elástica tiende a exceder a aquella lograda en las condiciones vítreas, la cual generalmente excede a aquella que se tiene en el estado cristalino. En los polímeros vinílicos la depolimerización por radicales libres es iniciada por radiación cuando se tienen temperaturas por encima de la temperatura máxima. El PE es uno de los polímeros mayormente utilizados en procesos de reticulación por radiación debido a la serie de propiedades especiales que presenta y que obviamente determinan su uso. Algunas de las características más usuales para el PE reticulado por radiación son: semi-rigidez, elasticidad, excelente amortiguamiento y resiliencia, alta resistencia tensil, alta estabilidad dimensional, baja conductividad térmica, entre otras. Dichas propiedades fomentan el uso de dichos polímeros espumados en el aislamiento térmico y eléctrico, juntas, embalaje, aislamiento térmico y material de protección en la industria automotriz y de la construcción, en la ingeniería eléctrica y en la producción de equipo deportivo. [Woods, 1994] En la actualidad existen una serie de procesos que permiten llevar a cabo la producción del mismo a costos muy rentables. Merece una mención especial el uso que se le da a las poliolefinas reticuladas por radiación para aislamiento de cables y alambres donde el requerimiento importante para una radiación efectiva de dichos materiales es la energía adecuada del haz de electrones empleado.

### Procesos comerciales.

El proceso de producción de espumados reticulados mediante radiación involucra cuatro etapas: Mezclado del polímero con el agente espumante, extrusión de la mezcla en una hoja sólida y de espesor deseado, reticulación de la hoja mediante un haz de alta energía y expansión dentro de un horno. La clave del proceso radica en el mezclado uniforme del polímero y del agente espumante, en el espesor uniforme de la hoja, el grado de reticulación deseado y de un mecanismo adecuado para la expansión de la hoja dentro del horno, sin embargo de todo lo anterior el diseño del horno es el aspecto que presenta mayor interés. Los dos procesos básicos existentes Toray y Sekisui presentan su mayor diferencia en este aspecto.

La tarea inicial en el proceso de reticulación con radiación es el mezclado de una gran cantidad de agente de expansión (polvo) con el polímero de alta viscosidad bajo un adecuado control de la temperatura. Un extrusor convencional resulta inadecuado para la dispersión uniforme del polvo dentro del polímero, razón por la cual el polímero y el agente espumante son usualmente pre-mezclados momentos antes de ser alimentados al extrusor. La hoja es preparada en la línea de extrusores que tiene un diseño especial en la puerta de alimentación, boquilla, tornillo y rodillos. Usualmente se emplea un extrusor venteado o un aspirador de vacío para minimizar la cantidad de hoyos o ahujeros en las hojas. El espesor y la uniformidad de la hoja son ajustados por la abertura de la boquilla. La reticulación generalmente es afectuada como una etapa más del proceso.

El proceso Sekisui emplea un horno vertical con una cámara de pre-calentamiento y una de expansión. En la cámara de precalentamiento se alcanza mediante calentadores infrarrojos una temperatura de 150° C, una vez introducida la hoja a ser espumada es sostenida mediante un cinturón recubierto con resina de fluorocarbono y otro agente de aceite de silicón para prevenir su adhesión con la hoja. La hoja precalentada comienza a expandirse inmediatamente después de entrar en la cámara donde la temperatura final excede los 200° C proporcionada por aire caliente o por bancos de calentadores infrarrojos. La hoja expandida se soporta a si mismo mediante gravedad y es enfriada por los rodillos de enfriamiento y por soplado. Las ventajas principales de este proceso es que permite obtener hojas muy delgadas al mismo tiempo un ahorro de energía en el calentamiento inherente al horno vertical.

En el proceso Toray, la hoja se expande mientras flota en la superficie de una mezcla de sales. La hoja expandida continuamente en la cámara de expansión es calentada desde el inicio por la introducción de calor con las sales y en el otro extremo por el calor de los rayos de la lámpara de infrarrojo. La superficie líquida permite que la hoja se expanda libremente en las tres direcciones ya que cuenta con una baja presión de vapor y una alta conductividad térmica. La mezcla líquida adecuada para este proceso comprende nitrato de potasio, nitrato y nitrito de sodio. Los residuos de la misma depositados sobre las hojas son removidos con aire caliente o mediante lavados con agua. Debido a que la expansión se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, la superficie de la hoja es más suave y libre de muchos de los defectos causados por la degradación oxidativa. El proceso Toray es el más adecuado para fabricar hojas espumadas de

polipropileno y polietileno reticulados. El alto punto de fusión y la susceptibilidad a la degradación oxidativa hacen que la resina de polipropileno sea aún más difícil de procesar que la resina de LDPE.

### 3.7.3.5 Comparación de los dos métodos.

Cualquiera de los dos métodos empleados para efectuar la reticulación presenta ventajas y desventajas en su uso, sin embargo por alguna razón u otra resultan de interés comercial en los mercados existentes. El proceso de reticulación mediante radiación presenta ventaja en la rapidez de producción del espumado, en la calidad del producto obtenido y en la flexibilidad de selección de la alimentación y la clave de dichas ventajas tal vez sea su capacidad de proporcionar hojas delgadas de alta calidad con celdas finas, superficies suaves y blancas.

En contraste con lo anterior, la reticulación vía química ofrece la ventaja de tener un bajo riesgo de inversión y la capacidad de obtener productos de bajos espesores y demasiado termoformables. En el siguiente diagrama se aprecian otros aspectos más de los mencionados anteriormente.

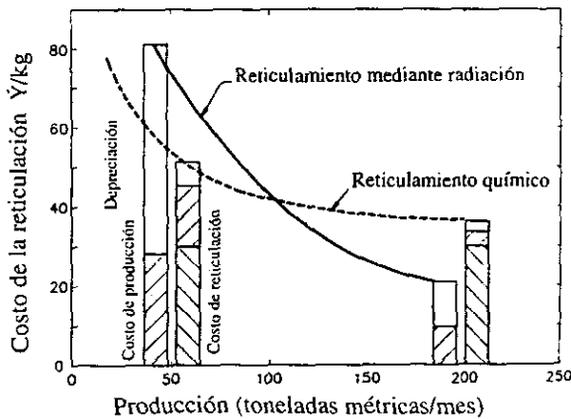


Fig. 3.13 Comparación económica de los procesos de reticulación química y mediante radiación ionizante. [Klempner, 1991]

## 3.8 Usos

Debido a las propiedades muy particulares que dichos materiales presentan es que han logrado penetrar en el mercado mundial de los espumados. La resiliencia, resistencia química, absorción de energía, baja conductividad térmica, termoformabilidad y facilidad de fabricación son algunas de las propiedades que se mencionan.

Los espumados de poliolefinas reticuladas resultan generalmente más costosos de elaborar, sin embargo, encuentran una aceptación creciente en la industria automotriz, en la de la construcción, en los deportes y el entretenimiento. La siguiente tabla muestra algunas de las principales aplicaciones de los espumados de las poliolefinas.

Tabla 4. Principales aplicaciones de los espumados.

Aplicación	Propiedad clave	Ejemplos
Empaquetamiento	Absorción de energía	Encapsulados, bloques
Construcción	Baja conductividad térmica Baja transmisión de vapor de agua, absorción del sonido	Recubrimiento de pisos
Aislamiento	Baja conductividad térmica	Aislamiento de tuberías, tanques de almacenamiento, túneles.
Usos industriales	Bajo peso, Termoformabilidad Absorción energía	Forro de aire acondicionado panel de automóviles, encabezado defensas.
Deportes	Baja absorción de agua Baja absorción de energía	Cinturones de patinaje, Baja de paredes, casas de campaña y para gimnasio
Agricultura	Aislamiento y amortiguación	Aislamiento de mantas para invernadero, producción de empaques.
Misceláneos	Termoformabilidad	Juguetes, forro de equipajes, suela de zapatos, etc

Como se observa las propiedades determinan su uso. El campo de la construcción, la amortiguación y la industria automotriz son las industrias más prometedoras para los espumados de LDPE, donde encuentran la mayor parte de sus aplicaciones.

## CAPITULO IV

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 4.1 Materia Prima

La materia prima [ Polietileno Virgen (PEV) y Polietileno Reciclado (PER)] utilizada para llevar a cabo la fase experimental involucrada en este trabajo cuenta con las siguientes características:

Pellets de Polietileno Virgen (PEV) de baja densidad no lineal fabricado por PEMEX, tipo PX-2002x. Peso molecular = 39000g/mol, densidad = 0.92 g/cm<sup>3</sup> y cristalinidad = 46%.

Polietileno Reciclado (PER) procesado por la compañía Reich Mexicana de Plásticos S.A. de C.V., a partir de desperdicio industrial y de compostaje (bolsas de plástico). Peso molecular = 29000, densidad = 0.88 g/cm<sup>3</sup> y cristalinidad = 46 %.

Además de lo mencionado también se hizo uso de:

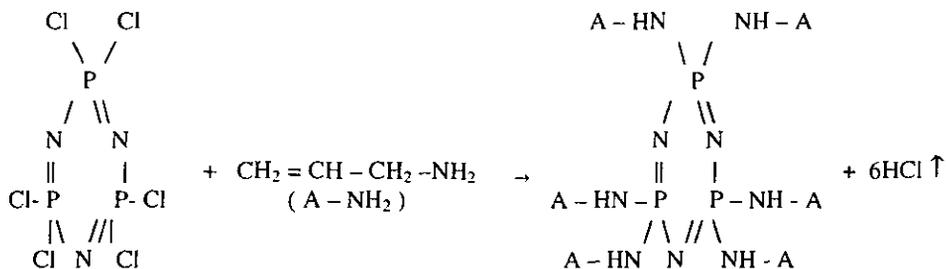
Agente Espumante: Azodicarbinamida abreviada AZO, el cual es un sólido amarillo cristalino que en su descomposición produce un alto volumen de gases, entre los cuales se encuentra en su mayoría N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>. Algunas de sus características y propiedades más importantes fueron ya mencionados.

Agentes Reticulantes: Trimetil-ol propanetrimetacrilato abreviado TMPTMA.

Hexakisalilamino ciclotrifosfazatrieno abreviado HAAP.

A lo largo de este trabajo se hará uso de las abreviaturas antes presentadas para mayor comodidad. Para el caso en el cual se trabaja con placas de material, su elaboración se llevó a cabo por medio de un extrusor disponible en el Instituto de Investigación en Materiales, U.N.A.M. La parte experimental así como la posterior caracterización de las muestras analizadas se realizó en varias etapas, cada una de las cuales será tratada a continuación.

El agente reticulante HAAP fue sintetizado mediante la reacción de hexaclorociclotrifosfazatrieno con un exceso de alilamina, como se muestra a continuación: (Burillo et al,1995).



#### 4.2 Preparación de las muestras a irradiar.

Se prepararon a lo largo de la parte experimental de este trabajo un variado número de mezclas, las cuales contaron en cada caso con una proporción en peso diferente de los aditivos seleccionados entre los que se encuentran agentes reticulantes y el agente espumante; los criterios utilizados para variar la presencia de los mismos en las mezclas se hizo de acuerdo con los resultados obtenidos una vez efectuadas las pruebas necesarias. El procedimiento general seguido para la elaboración de las mezclas utilizadas fue el siguiente: el polímero base (PER ó PEV) se muele en el molino marca Willey disponible en el laboratorio con el fin de obtener un tamaño de partícula adecuado (Malla 20) y que permita garantizar la mayor homogeneidad de la mezcla.

A continuación se coloca la cantidad previamente pesada de polímero base según sea el caso en un vaso de precipitado adecuado para la cantidad de éste. Se disuelve previamente el aditivo en la cantidad necesaria de solvente, el cual fue dicloroetano, se adiciona al polímero base contenido en el vaso de precipitado ajustando la cantidad necesaria de disolvente y se mantiene la mezcla bajo agitación constante una vez presentes todos los aditivos, se deja secar durante el tiempo necesario verificando que la evaporación del solvente se dé siempre de la manera más homogénea posible. Finalmente para garantizar la evaporación total, se mantiene la mezcla durante un día dentro de un desecador a vacío. Una vez logrado esto la muestra puede ser utilizada para la siguiente fase experimental (elaboración de espumados). El solvente empleado se seleccionó debido a la alta solubilidad que presentan los agentes reticulantes y espumantes empleados. Algunas de las muestras utilizadas se listan a continuación:

#### Muestras en polvo ( Presencia de agente reticulante y agente espumante):

PER + 10% TMPTMA + 5%AZO.

PER + 5% TMPTMA + 5%AZO.

PER + 1% TMPTMA + 5%AZO.

PER + 5% HAAP + 5%AZO.

**Muestras en polvo (presencia de agente espumante):**

PER

PEV

PEV + 5% AZO

PER + 5% AZO

PER(50%)/ PEV(50%) + 5% AZO

**Muestras en placa:**

PER

PER + 10% HAAP + 5%AZO

### **4.3 Irradiación de las muestras bajo condiciones y dosis adecuadas.**

Para llevar a cabo la irradiación de las muestras se hizo uso de dos diferentes fuentes de radiación ionizante las cuales son:

- 1)Fuente de Radiación Gamma, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.
- 2)Acelerador de electrones Van de Graaff, Instituto de Física, UNAM.

Las dosis seleccionadas para irradiar a las muestras estuvo basado en conocimientos previos del comportamiento del polímero y algunas de sus mezclas a los efectos de la radiación ionizante. Sabemos que las muestras de material virgen (PEV) reticuladas con radiación gamma requieren de una dosis de irradiación más baja que aquellas que son irradiadas mediante electrones si se quiere conseguir un % de gel del 20 al 40 % [Adem et al, 1995], además de que la presencia de los diferentes aditivos afecta el % de gel obtenido. En el caso de la irradiación con electrones las muestras de PEV requieren de dosis más bajas que el material reciclado (PER) para lograr la reticulación [Adem et al, 1998]; por lo tanto las dosis utilizadas en ambos casos cubren el intervalo de 0 a 50 kGy, aunque no en todas las mezclas utilizadas se trabaja sobre el intervalo mencionado.

La razón de dosis a que fueron sometidas las muestras en ambas fuentes es el único parámetro que difiere en la irradiación de éstas; para el caso de la fuente de rayos gamma esta fue de 0.3901 Mrad/hora, en el caso de radiación con electrones la razón de dosis fue mucho mayor: 2.5 Mrad/min, (25 kGy/min).

#### **4.3.1 Fuente de radiación Gamma Beam 651 PT de dosis variable.**

Instalado en el Instituto de Ciencias Nucleares (I.C.N.); dicha fuente esta compuesta por elementos de  $\text{Co}^{60}$  encapsulados doblemente en lápices de acero inoxidable de 45 cm de largo y 1.11 cm de diámetro, los cuales una vez ensamblados conforman dos líneas en ángulo recto almacenadas en una alberca de agua purificada, donde el movimiento de ellas se logra a través de un sistema que involucra el uso de motores de aire.

La intensidad de radiación es directamente proporcional a la distancia de la muestra a la fuente y la dosis de radiación debe alcanzarse de acuerdo al tiempo de exposición predeterminado.

Las partes principales que componen al irradiador son las siguientes:

- 1) Barras del isótopo  $\text{Co}^{60}$ .
- 2) Alberca.
- 3) Consola de control.
- 4) Laberinto
- 5) Cámara de radiación.
- 6) Laberinto.
- 7) Cuarto de motores.
- 8) Extractor
- 9) Cuarto de compresores.

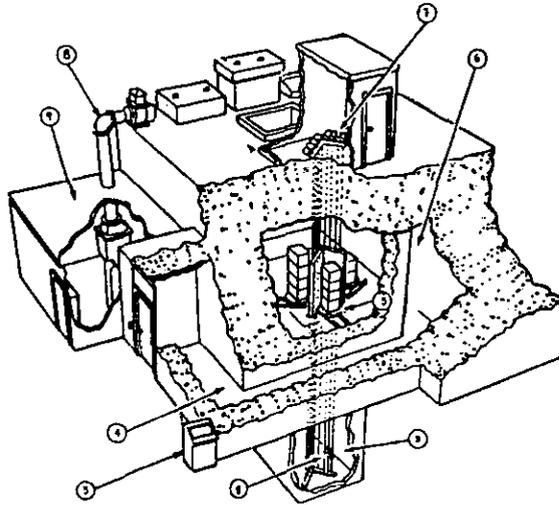


Fig. 4.1 Fuente de radiación gamma Gamma Beam 651 PT , Instituto de Ciencias Nucleares,(I.C.N.). U.N.A.M.

Los controles de operación que se encuentran en la consola permiten el control remoto del irradiador, a través del cual es posible detectar cualquier anomalía en el funcionamiento del mismo así como su posterior corrección.

La preparación y acondicionamiento de las muestras destinadas a la irradiación se llevo a cabo en ampollitas selladas al vacío donde previamente se había introducido la muestra ya que esta en forma de placa, para el caso de PER y PEV o en forma de polvo para el caso en el cual se prepararían espumados; se comprobó posteriormente el sellados de las mismas mediante el empleo de una bobina tesla.

### 4.3.2 Acelerador de electrones Van de Graaff.

Para la irradiación de las muestras en el acelerador de electrones el acondicionamiento de las mismas consiste en distribuir la muestra (aproximadamente 4g.) uniformemente dentro de bolsas pequeñas de plástico, efectuar el sellado a vacío de éstas, etiquetado y la posterior colocación de las mismas en el disco giratorio del acelerador.

Dicho acelerador fue construido por la Compañía High Voltage Engineering Corp., Burlington, Mass. U.S.A. e instalado en los laboratorios Van de Graaff del Instituto de Física de la U.N.A.M. en el año de 1952 como acelerador de iones positivos, en 1962 es transformado en acelerador de electrones [Vázquez, 1992].

El tubo acelerador está constituido con electrodos rectos de aluminio, separados por anillos de acrílico Kovar con un orificio de 2.5 cm y 1.3 cm de largo. El filamento es de tungsteno y tiene forma de V. El enfoque se logra mediante la diferencia del potencial entre el electrodo envolvente del filamento y el primer plato equipotencial del tubo. El circuito de alimentación por corriente alterna se controla por medio de un sistema de motores de paso interno alcanzando los valores máximos de 7.5 y 8 A. La corriente usual de alimentación en el intervalo de 1 a 3 A. El aislamiento de alto voltaje se logra con la relación de gas 4:1 de nitrógeno y bióxido de carbono contenidos en el tanque del acelerador entre 190 y 350 psi; los cuales son inyectados mediante un sistema presurizador y deshidratador que cuenta con una válvula de seguridad que abre a 400 psi de presión.

El vacío en el tubo acelerador y la extensión con volumen total de 120 litros se opera entre  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  Torr mediante un sistema de 2 bombas, una mecánica y otra de difusión.

El sistema de barrido del haz consiste en dos bobinas deflectoras alimentadas por corriente alterna que permite a la máxima corriente dar una mayor intensidad de campo magnético B. La extracción del haz a la atmósfera se lleva a cabo por medio de una ventana de titanio de un espesor de 60  $\mu\text{m}$  que permite aislar la zona necesaria al vacío en la máquina para la aceleración de electrones.

Funcionamiento del acelerador: la carga eléctrica es depositada por medio de la fuente de alimentación a la banda a través de un peine que forma un campo electrostático contra la polea del motor, la banda acarrea las cargas mecánicamente a la terminal de alto voltaje por medio de una escobilla colocada en la parte alta, la que por repulsión se desplaza de la superficie estableciéndose así una diferencia de potencial con respecto a la base del acelerador, razón por la cual los electrones son acelerados en el campo magnético conformando así el haz de alta energía barrido mediante el empleo de un sistema de bobinas que lo hace oscilar mediante la acción de un campo magnético variable (Fig.4.2).

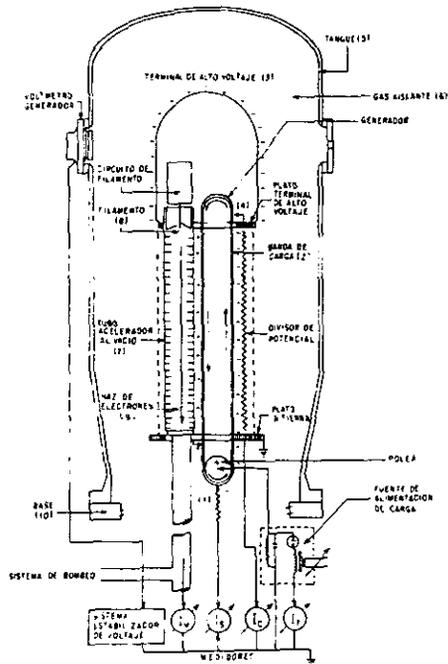


Fig. 4.2 Esquema del acelerador de Van de Graaff para electrones (2 MeV), Instituto de Física, U.N.A.M.

#### 4.4. Elaboración de espumados.

Los plásticos espumados también denominados plásticos expandidos o plásticos celulares se encuentran formados por dos fases: la fase sólida o de origen polimérico y la fase gaseosa derivada de un agente espumante. Existen diversas formas de producción de un espumado, sin embargo en el presente trabajo se elaboraron a partir de material polimérico reciclado una vez que se ha inducido la reticulación en él mediante el empleo de radiación ionizante. Debido a que la reticulación adecuada es el requerimiento crítico para obtener una óptima expansión del espumado, se optó por buscar primeramente el rango de dosis sobre el cual debía trabajarse así como también de los efectos de la presencia de ciertos aditivos. Para lograr dicho objetivo se trabajó con muestras en polvo de polímero virgen y reciclado a un espesor y tamaño de partícula que la malla 20 permite obtener y en presencia de diferentes cantidades de los aditivos mencionados.

Ya una vez acondicionadas todas las muestras se enviaron a la fuente para su posterior irradiación y determinación del % de gel presente. Todos los espumados elaborados contaron con un peso de 3.5 g. utilizando el mismo molde para su elaboración así como las mismas condiciones de calentamiento a que son sometidos en la mufla , las cuales son:

140	° C	durante	60 min.*
180	° C	durante	20 min.
230	° C	durante	20 min.

Como se observa el calentamiento es gradual y sin intervalos de tiempo largos, solo aquel que le toma al equipo alcanzar la temperatura programada. Para obtener mejores resultados se optó por calibrar la mufla así como también determinar el punto de fusión del agente espumante AZO para saber si la temperatura programada\* tenía el efecto esperado sobre la muestra.

El molde empleado para efectuar la prueba de espumado es de acero inoxidable y consiste de dos juntas de aluminio unidas por medio de tornillos, en su parte media contiene un empaque de aluminio que permite a la muestra tener mayor área al momento de espumar, dicho molde también esta provisto de una película de teflón alrededor y en el fondo del mismo para impedir que el espumado una vez formado se pegue a las paredes. Una vez elaborado el espumado, los resultados obtenidos permiten determinar los parámetros a variar dentro de la composición de la mezcla.

#### **4.5 Caracterización.**

La caracterización efectuada para todas y cada una de las muestras elaboradas se llevó a cabo en diferentes etapas, cada una de las cuales se trata a continuación de manera breve mostrando únicamente el aspecto fundamental de su empleo en este trabajo de tesis.

##### **4.5.1 Determinación del porciento de reticulación (% de gel).**

Como se ha mencionado, algunos de los efectos de la radiación sobre los polímeros son la degradación y la reticulación, el hecho de que predomine un efecto sobre otro depende de diversos factores como son la atmósfera de irradiación (presencia o ausencia de O<sub>2</sub>) y la dosis e intensidad de irradiación entre otros. Además del método seleccionado, la reticulación del polímero esta influenciada por la estructura molecular del mismo, así como de las condiciones de temperatura mantenidas durante el procedimiento.

Después de someter la muestra a irradiación, a la fracción de polímero que reticula se le conoce como gel y a la fracción de polímero que se degrada se le conoce como sol. El % de gel formado representa a aquella fracción del material inicial que debido a la irradiación comienza a ser insoluble en los solventes usuales del polímero no reticulado.

Por lo cual dicho parámetro representa una medida muy conveniente del grado de reticulación obtenido a través del siguiente procedimiento. En dicho análisis se debe colocar la muestra en un cartucho de porcelana seco previamente pesado y por diferencia de peso es conocida la cantidad de material colocado, se introduce fibra de vidrio y se coloca en el equipo de extracción Soxhlet durante 30 horas, el solvente utilizado es xileno, al final de la extracción permanecerá solamente la parte insoluble del material (gel), sin embargo, no puede considerarse todo el % de gel como material insoluble ya que para muchas moléculas dado el entrecruzamiento existente les resulta difícil presentar solubilidad; dicho % de gel será cuantificado entre el peso inicial y el final una vez que este alcance un valor constante. Para lograr esto, una vez terminada la extracción deberá permitirse que la muestra quede libre de cualquier cantidad de solvente presente mediante la evaporación del mismo primeramente utilizado la línea de vacío, posteriormente la campana y por último la estufa de calentamiento con vacío, efectuando el pesado de las mismas una vez que se encuentren frías. El % de gel es finalmente determinado con la aplicación de la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de gel} = (W_f - W_o) / W_o \times 100$$

donde  $W_f$  y  $W_o$  corresponden a los valores del peso final e inicial respectivamente. Los resultados obtenidos de las muestras sometidas a dicho análisis se muestran posteriormente.

#### 4.5.2. Cálculo de los rendimientos radioquímicos y dosis de iniciación de gel. [Charlesby,1960]

Como se sabe cuando un polímero es sometido a la radiación ionizante existe la probabilidad de que ocurra la reticulación o degradación en su estructura y una manera de cuantificar dichos efectos es a través de parámetros adimensionales conocidos como son: (p) probabilidad de degradación y (q) probabilidad de reticulación. Dichos valores se pueden expresar en términos de rendimientos radioquímicos ( $G_c$  y  $G_d$ ) que por definición corresponden al número de moléculas transformadas por cada 100 eV de energía absorbida, teniendo así:

$G_c$  = Rendimiento radioquímico de reticulación.

$$G_c = 0.48 \times 10^6 q / M_o.$$

&

$G_d$  = Rendimiento radioquímico de degradación.

$$G_d = 0.96 \times 10^6 p / M_o.$$

Donde  $M_o$  corresponde al peso molecular inicial del polímero en g/mol.

Para el cálculo de dichos rendimientos se aplica la Teoría de Charlesby -Pinner que se enuncia a continuación mediante la ecuación [Charlesby,1960] :

$$s + s^{1/2} = 1/qD\mu + p/q$$

donde:

- s = fracción soluble de polímero (sol).
- D = dosis de irradiación (Mrads).
- p = probabilidad de degradación.
- q = probabilidad de reticulación
- $\mu$  = grado de polimerización del polímero.

Si se grafican los valores de  $s+s^{1/2}$  vs  $1/D$  se obtiene una línea recta de la cual su ordenada al origen corresponde a  $p/q$  y su pendiente  $1/q\mu$ ; a partir de éstas relaciones es posible calcular los valores de p y de q. Esta etapa puede realizarse una vez que se ha determinado el % de gel existente en la muestra bajo análisis.

#### 4.5.3 Análisis Térmico.

Llamamos análisis térmico al grupo de técnicas con las cuales se determinan cambios en las propiedades físicas de una sustancia (o producto de reacción) en función de la temperatura; donde dicha sustancia esta sujeta a un programa de control de temperatura. La información que se obtiene al aplicar cualquiera de las técnicas derivadas del análisis térmico permite asegurar la calidad y el control de un proceso así como el desarrollo de nuevos materiales.

Punto de gelación, temperatura de transición vítrea (Tg), propiedades de expansión-contracción, cinética de una reacción, estabilidad de un polímero, predicciones de la vida de un material, son algunos de los datos que pueden ser determinados mediante análisis térmico.

El DSC (Differential Scanning Calorimetry ) ó Calorimetría Diferencial de Barrido es la técnica de análisis más ampliamente usada principalmente para la caracterización de polímeros y otros materiales orgánicos e inorgánicos tales como metales, cerámicas, etc. Dicha técnica mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte usado como referencia. Dichas referencias son registradas como una función de la temperatura de la muestra con el área bajo la curva resultante siendo directamente proporcional a la energía total transferida (q) dentro y fuera de la muestra. La ordenada del termograma es, de esta manera, proporcional a la velocidad de calor transferido  $dq/dt$  en un tiempo dado. Mediante la combinación de experimentos dinámicos a condiciones isotérmicas se puede obtener información acerca de:

- 1) Temperatura de transición vítrea (Tg).
- 2) Calor específico y capacidad calorífica.
- 3) Punto de fusión.
- 4) Rapidez de curado y
- 5) Cinética de reacción, entre otros.

#### 4.5.4 Espectroscopia de infrarrojo.

La espectroscopia de infrarrojo esta considerada como una de las propiedades más características de un compuesto,[Nakanishi, 1977]. La región infrarroja dentro del espectro electromagnético se extiende desde el rojo del espectro visible hasta la región de microondas. Dicha región incluye la radiación de longitudes de onda entre 0.7 y 500  $\mu\text{m}$ .

El estudio mediante espectroscopia de infrarrojo involucra la examinación de los movimientos rotacionales, circulares, giratorios y vibracionales de los átomos en la molécula, cuyos átomos o grupos de átomos se hayan en movimiento continuo con respecto a los otros. La frecuencia de dichas vibraciones no sólo depende de la naturaleza de los enlaces en particular sino también son afectados por le medio que les rodea y la complejidad total de la molécula. Debido a la interacción de la radiación infrarroja con la materia sólo parte de ella es absorbida a una longitud de onda específica. La multiplicidad de las vibraciones que ocurre simultáneamente producen un espectro de absorción altamente complejo que es característico únicamente de los grupos funcionales que conforman la molécula y de la configuración total de la misma. Sólo la radiación infrarroja con frecuencia exactamente correspondiente a aquella que se requiere para incrementar el nivel de energía de un enlace será absorbida. Para un análisis cuantitativo uno de los mejores aspectos del espectro infrarrojo es la absorción en regiones de frecuencia específica que puede ser correlacionada con movimientos específicos y en algunos casos con la relación de éstos con el resto de la molécula. De esta manera cuando se interpreta un espectro es posible establecer la presencia de ciertos grupos funcionales y la ausencia de algunos otros. Sin embargo, debe tenerse precaución cuando se usa el infrarrojo para establecer la identidad de los compuestos ya que algunos resultan similares o presentan diferencias únicamente en el modo de su preparación (polimorfismo).

El espectro infrarrojo se encuentra dividido para su estudio en tres zonas: Infrarrojo Cercano, Medio y Lejano. La región cercana se encuentra accesible con el uso de cuarzos ópticos y esta dotada de una gran sensibilidad en los detectores y fuentes de radiación demasiado intensas. Es frecuentemente usada para análisis cuantitativo en adición con la identificación cualitativa. Dicha región encuentra una amplia aceptación en la industria alimenticia y en la determinación de proteínas, grasas, humedad, azúcar, aceites, yodo, etc. en una gran cantidad de granos. También ha sido utilizada para la determinación de sustancias en madera, los componentes de un polímero y para la exploración geológica de arcillas. Las intensidades son pobres pero medibles y reproducibles.

El infrarrojo medio esta dividido en "frecuencia por grupo" que abarca de los 4000– 1300 $\text{cm}^{-1}$  y la región llamada de la huella digital que abarca desde 1300 – 650  $\text{cm}^{-1}$ . En el grupo de la región de frecuencias las principales bandas de absorción están asignadas a unidades de vibración que consisten en sólo dos átomos de una molécula. La región intermedia, en el rango de 2500 – 1540  $\text{cm}^{-1}$  es frecuentemente denominada región de insaturación y es aquí donde aparecen los dobles y triples enlaces.

El infrarrojo lejano incluye las vibraciones correspondientes a los plegamientos en átomos de nitrógeno, oxígeno, carbono, flúor y aquellos de masa molecular superior a 19. También incluye a los sistemas cíclicos o insaturados. Sin embargo, esta región es particularmente adecuada para el estudio de compuestos organometálicos u orgánicos cuyos átomos son pesados y cuyos enlaces son débiles.

La Reflectancia Interna (IRS) frecuentemente denominada Reflectancia Total Atenuada o ATR es una técnica ampliamente usada para el análisis de muestras de polímero de baja transmisión. Dicha técnica involucra el uso de un cristal con un alto índice de refracción y con una baja absorción en la región de interés. La profundidad de penetración depende del ángulo de incidencia y el índice de refracción. La mayor ventaja de la reflectancia interna es que permite obtener espectros de muestras opacas. El tamaño del cristal determina la sensibilidad de la técnica. Una de las desventajas de dicha técnica es la inhabilidad para obtener una presión y área de contacto reproducible entre la muestra y el cristal. La calibración debe hacerse cuidadosamente si se busca información cuantitativa.

Cabe señalar que la aplicación de la espectroscopia de IR a los problemas químicos se ha incrementado debido al uso de la Transformada de Fourier que se ha convertido en una técnica de uso muy común debido a la disponibilidad y el bajo costo de las computadoras digitales. La alta resolución y el corto tiempo de análisis son dos de las mayores ventajas por sobre cualquier otro análisis de IR convencional. Todas las frecuencias de radiación inciden sobre la muestra a través de un barrido y la señal resultante llamada interferograma resulta en una curva de intensidad vs. tiempo. El espectro final es obtenido al calcular la transformada de Fourier del interferograma obtenido en el dominio de las frecuencias indicado. La transformada de Fourier es una técnica matemática que permite estudiar el grado de curado, el efecto del procesamiento sobre la química de las resinas, la caracterización estructural de las superficies de un polímero, los productos de degradación y la estabilidad frente a la oxidación, entre muchos otros análisis, razones por las cuales se decidió utilizarlo en la caracterización de ciertas mezclas. El análisis de nuestras muestras se efectuó mediante un equipo de FTIR Perkin Elmer modelo 1600 usando la técnica de Reflectancia Total Atenuada que se encuentra disponible en el Instituto de Ciencias Nucleares. Se muestra más adelante en la figura 4.3 el espectro de IR para una muestra de Polietileno Virgen obtenido por una técnica de análisis convencional.

#### **4.5.5 Determinación de la densidad aparente de los espumados de acuerdo a la norma ASTM-1622-88.**

Métodos de prueba estándar para densidad aparente de plásticos rígidos celulares.

1. Este método de prueba cubre la determinación de ambas: la densidad total aparente y la densidad aparente de los plásticos celulares.

## 2. Documentos de referencia.

### 2.1 ASTM Standars.

D 618 Práctica para la prueba de acondicionamiento de plásticos y material eléctrico aislante.

E 691 Práctica para el estudio de conductividad y de interlaboratorio para determinar la precisión de un método de prueba.

## 3. Terminología.

### 3.1 Términos específicos de esta norma:

3.1.1 Densidad Aparente: (de un plástico celular) el peso en aire por unidad de volumen de una muestra después de que todas las burbujas formadas han sido removidas

3.1.2 Densidad Total Aparente (de un plástico celular) el peso en aire por unidad de volumen de una muestra que incluye todas las burbujas formadas.

3.1.3 Cuando la densidad o densidad aparente es usada con respecto a los plásticos celulares sin

ninguna otra especificación esta deberá ser interpretada como sigue:

3.1.3.1 Densidad: deberá ser interpretada como si fuera la densidad aparente total, si el material será usado con las burbujas formadas de manera intacta.

3.1.3.2 Densidad. Deberá ser interpretada como la densidad aparente si las burbujas formadas han sido o serán removidas antes de que el material sea usado.

## 4. Significado y Uso.

4.1 Si el material a ser sometido a prueba incluye las burbujas formadas la densidad total aparente, la densidad aparente o ambas deberá ser determinada. Si el material no contiene burbujas no es aplicable el término de densidad total.

## 5. Aparatos.

5.1 Balanza Analítica o escala capaz de pesar el especimen con una precisión de +/- 0.1%.

5.2 Micrómetro Dial Gage, Vernier o regla metálica adecuada para medir dimensiones del especimen al +/- 0.1%.

## 6. Especimen de prueba.

6.1 La muestra deberá ser de una forma tal que su volumen pueda ser calculado y no menor de  $16.4 \text{ cm}^3$  ( $1.0 \text{ in}^3$ ) en volumen.

6.2 Si la muestra es un objeto simple cuyo peso y volumen puede ser medido exactamente, el peso y el volumen total podrá ser usado para determinar la densidad de la muestra. En cuyo caso el especimen es la muestra completa.

6.3 Si se cortan pequeñas muestras a partir de una sola se deberán usar como mínimo cinco. Las muestras deberán ser tomadas de lugares distribuidos a través de la muestra.

6.4 Cuando la densidad aparente total es determinada usando muestras tomadas de una muestra muy grande, el área de las burbujas formadas con respecto al volumen total deberá ser el mismo que para las muestras de prueba.

## 7. Acondicionamiento.

7.1 Acondicionar las muestras a prueba a una temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  ( $73.4 \pm 3.6^\circ\text{C}$ ) y  $50 \pm 5\%$  de humedad relativa por no menos de 40 horas antes de efectuar la prueba de acuerdo con el procedimiento A de la práctica D - 618 para aquellas muestras para las cuales se requiere acondicionamiento. En caso de discordancia, las tolerancias deberán ser de  $\pm 1^\circ\text{C}$  ( $\pm 1.8^\circ\text{C}$ ) y una humedad relativa de  $\pm 2\%$ .

## 8. Número de especímenes.

8.1 Deberán emplearse un mínimo de cinco especímenes si la muestra entera es medida como una muestra total.

## 9. Procedimiento.

9.1 Pesar el espécimen de prueba en una balanza o escala a una precisión de  $\pm 0.1\%$ .

9.2 Determinar las dimensiones del espécimen que tengan dimensiones y que incluyan  $25.4\text{ mm}$  (1 in) con una vernier que tenga un área mínima de  $6.5\text{ cm}^2$ .

## 10. Cálculos.

10.1 Calcular la densidad de tres piezas significativas como sigue:  $D = W_s / V$

Donde:

$D$  = densidad del espécimen,  $\text{kg/m}^3$ ,

$W_s$  = peso del espécimen, kg, y

$V$  = Volumen de espécimen,  $\text{m}^3$ .

10.2 Ver la sección 12 para el cálculo de la densidad, la cual corrige el efecto del aire.

Nota: Los demás procedimientos establecidos por la norma fueron seguidos de la manera indicada razón por la cual se considera inútil transcribirlos en esta sección del trabajo.

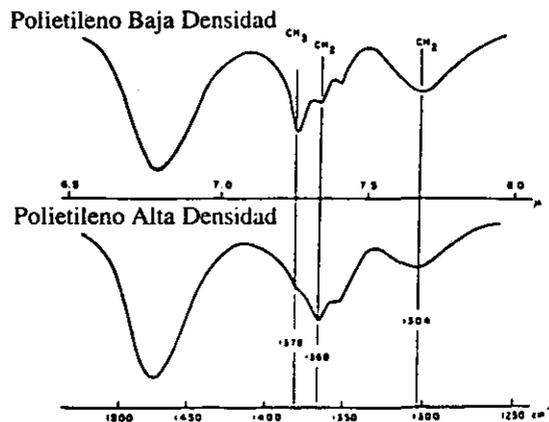


Fig. 4.3 Espectro de IR para muestras de LDPE y HDPE en la región de  $1500\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ .  
[Koenig, 1992]

#### 4.5.6 Microscopia electrónica de barrido.

En dicha técnica las muestras individuales son irradiadas sucesivamente y la correspondiente radiación emitida es usada para construir una imagen completa del objeto. Cualquier señal emitida por el espécimen observado puede ser seleccionada para formar dicha imagen.

En los microscopios de barrido la muestra es enfocada por unos lentes ensamblados en el plano del espécimen. La sonda esta obligada a rastrear al espécimen mediante un patrón previamente establecido por un mecanismo de deflexión magnética capaz de regular el movimiento del haz de electrones en un sistema coordinado x-y, es decir, la sonda es movida en líneas sucesivas horizontales. Separadas por una distancia determinada a velocidades del orden de 10 milisegundos por línea. Dichas líneas de barrido deberán estar lo suficientemente cerca para incluir todos y cada uno de los detalles del espécimen. Una señal de salida (imagen del elemento) compuesta de electrones y/o fotones de diferentes energías es emitida para cada una de las partes de la muestra a medida que esta es irradiada. Después de una amplificación electrónica, esta señal puede ser aplicada al control electrónico sincronizado de un osciloscopio de barrido formando una imagen de televisión que puede ser fotografiada. Alternativamente la señal de salida puede ser suministrada directamente a una computadora para el procesamiento de los datos.

Debido a que no se requiere del uso de lentes para enfocar la imagen de barrido, el poder de resolución está limitada por el tamaño de la muestra y por la formación de figuras de difracción de dimensiones establecidas.

Las ventajas de la microscopia electrónica están principalmente relacionadas con el contraste de la imagen. El contraste de rasgos específicos del espécimen puede lograrse al seleccionar un modo apropiado de operación. Además de los límites impuestos por el grado de ruido de la señal, el nivel de contraste de cualquier imagen puede ser ajustado electrónicamente.

Es deseable y necesario el recubrir con un metal pesado las muestras de los objetos biológicos a observarse en el SEM a modo de delinear la superficie a ser presentada con una capa que favorezca la producción de señales de los electrones. Sin dicho recubrimiento la señal no sólo se minimiza sino que también crece difusamente a diferentes profundidades de penetración de las muestras. El recubrimiento metálico también previene los efectos de las cargas en el espécimen que podrían causar disturbios en la imagen. Debido a que no se busca la resolución atómica, el daño del rayo del SEM a las muestras no ha sido un tema de frecuente consideración. En este caso, el análisis efectuado mediante Microscopia Electrónica de Barrido se llevó a cabo mediante un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL - 5200 disponible en el Instituto de Física de la U.N.A.M.

## CAPITULO V

### ANALISIS DE RESULTADOS

A continuación se muestran los resultados obtenidos en las diferentes etapas de caracterización llevadas a cabo con los materiales espumados elaborados, razón por la cual se sigue un orden similar a la parte experimental ya mostrada anteriormente.

#### 5.1 Porcentaje de reticulación. (% de gel).

La figura 5.1.1 muestra el % de gel obtenido como función de las dosis para muestras en polvo de PEV y PER irradiadas con rayos gamma, se observa que el material virgen alcanza a bajas dosis de irradiación un % de gel superior al 50 % mientras que el material reciclado requiere de dosis mayores para conseguir un % de gel (superior al 50 %) considerable; para dosis superiores a los 100 kGy no existe una diferencia notable en el % de gel alcanzado por uno u otro de los materiales.

La gráfica correspondiente a la Fig. 5.1.2 que muestra los mismos parámetros que la anterior pero para el caso en el que se trabaja y compara el % de gel obtenido para las muestras (placa) en las dos diferentes fuentes de radiación  $\gamma$  y  $e^-$ . Lo más sobresaliente de esta es el hecho de que la dosis de iniciación de formación de gel ( $r_g$ ) es mayor para el PER que para el PEV con ambos tiempos de radiación (del orden de 25 kGy para el PEV y de 75 kGy para el PER).

La figura 5.1.3 muestra el % de gel para PER, HAAP y la mezcla de ambos con el uso de un 10 % en peso de dicho agente reticulante. La presencia del HAAP únicamente muestra diferencia a bajas dosis ya que incrementa el % de gel, sin embargo a dosis mayores la diferencia debido a su presencia o ausencia es nula, esto se debe a que a 100 kGy en el HAAP ya han reaccionado la mayor parte de sus grupo vinilo, como se puede comprobar posteriormente por medio de IR.

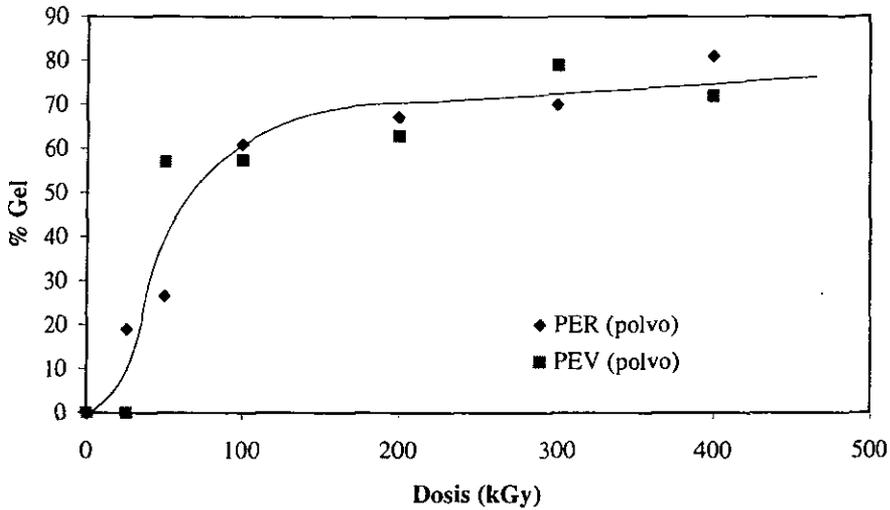


Fig.5.1.1 Gráfico de % de gel vs dosis para muestras de PEV y PER en polvo.

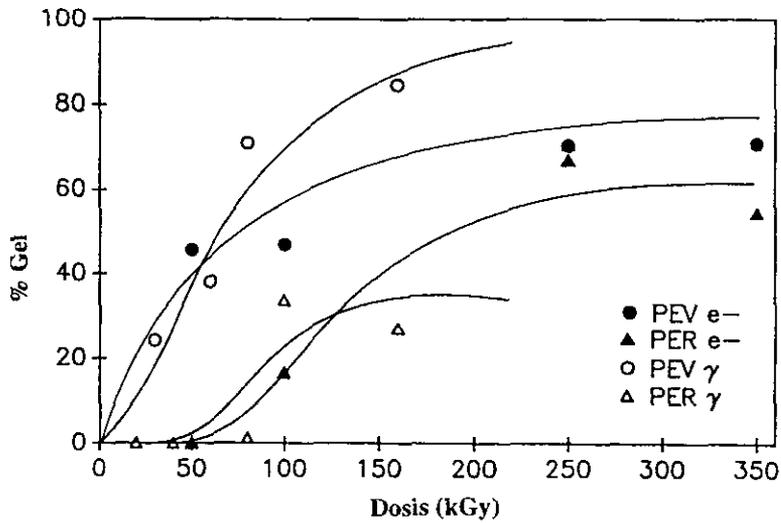


Fig. 5.1.2 Gráfico de % de gel vs. dosis de irradiación para muestras de PEV y PER irradiadas con gammas y electrones.

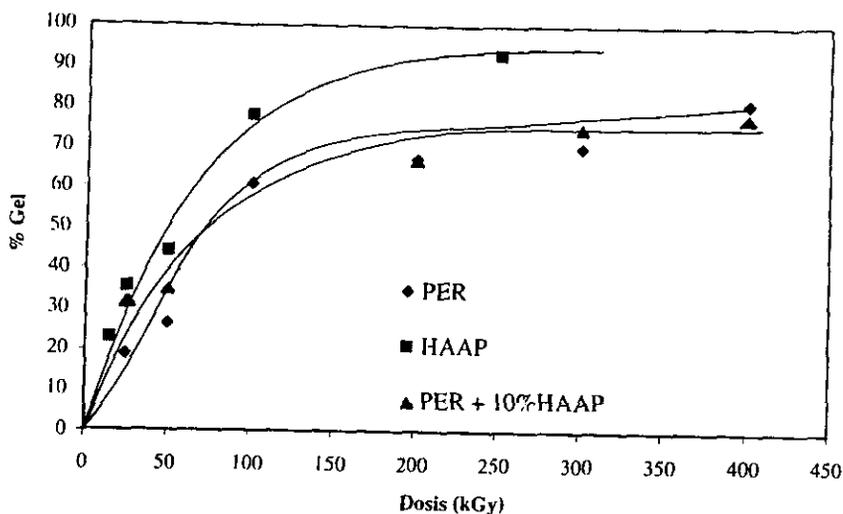


Fig. 5.1.3 Gráfico de % de gel vs dosis para muestras de PER, HAAP y la mezcla de ambos.

En la figura 5.1.4 se muestra el % de gel obtenido para un sistema que consiste según lo muestra de PER y su mezcla con los agentes reticulantes. La presencia de dicho aditivo según se observa incrementa considerablemente el % de gel obtenido muy por encima del material reciclado manejado separadamente. El TMPTMA resulta un agente reticulante más efectivo que el denominado HAAP, ya que incrementa en mayor proporción el % de gel obtenido cuando es mezclado con material polimérico reciclado en comparación con la mezcla PER + HAAP utilizando el mismo porcentaje en peso, esto puede deberse a una mayor miscibilidad del TMPTMA en el PE; se muestra además la necesidad de utilizar altas dosis de radiación para obtener un % de gel considerable.

El gráfico siguiente (Fig. 5.1.5) muestra el sistema compuesto por PER y su mezcla con diferentes agente reticulantes ( HAAP y TMPTMA) y el agente espumante después de determinar el % de gel. Se ha observado que el adicionar AZO al PE el rendimiento de reticulación disminuye (Burillo, et al), sin embargo cuando esta presente este agente reticulante (TMPTMA) no hay diferencia si el AZO está o no presente a dosis superiores a 100 kGy, sin embargo a bajas dosis parece como si la presencia de ambos aumentará el efecto de reticulación o entrecruzamiento en el sistema. Además se observa claramente lo ya mencionado con anterioridad, el TMPTMA es más eficiente como agente reticulante ya que permite alcanzar un mayor porcentaje de gel muy por encima del sistema que contiene HAAP como agente reticulante.

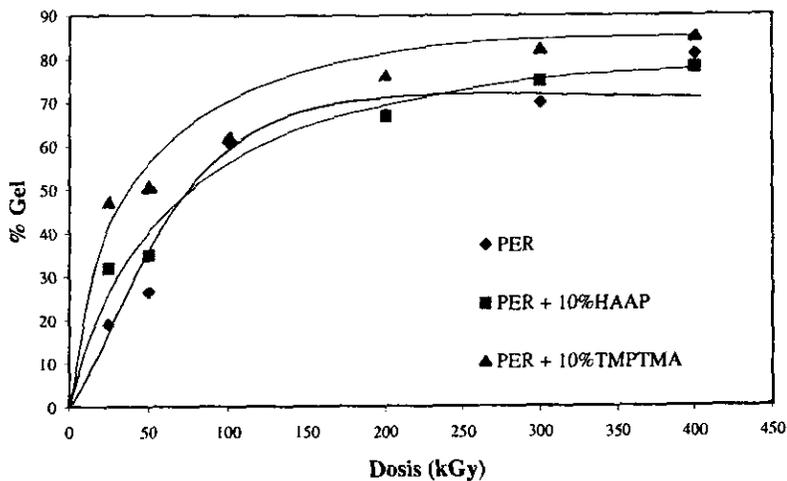


Fig. 5.1.4 Gráfico de % de gel vs dosis de irradiación para muestras de PER, PEV+10%HAAP y PER + 10%TMPTMA.

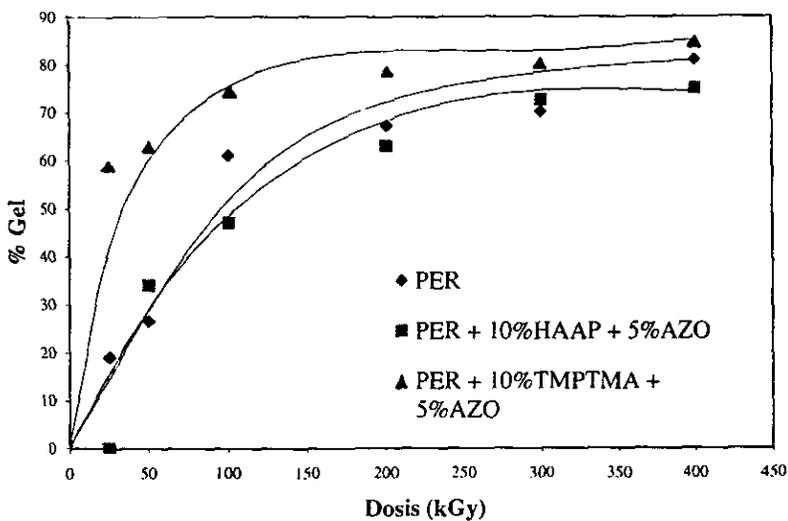


Fig. 5.1.5 Gráfico de % de gel vs dosis para muestras de PER y su mezcla con los agentes reticulantes HAAP y TMPTMA y el agente espumante AZO en un 10 y 5 % en peso respectivamente.

## 5.2 Rendimientos radioquímicos (Gc,Gd) y dosis de iniciación de gel (Rg).

Tabla 5.2.1 Dosis de iniciación de gel para los diferentes sistemas propuestos con agente reticulante HAAP.

<b>Sistemas irradiados por radiación gamma.</b>	
<b>Sistema</b>	<b>Rg (kGy)</b>
PEV (Polvo)	8
PER (Polvo)	12.5
PEV (Placa)	2.35
PER (Placa)	7.4
<b>Sistemas irradiados con haz de electrones.</b>	
<b>Sistema</b>	<b>Rg (kGy)</b>
PEV (Placa)	2.5
PER (Placa)	8.33

Como se puede observar para el PEV la dosis de iniciación de gel es menor que en el caso del PER aún cuando el sistema sea irradiado por cualquiera de las fuentes seleccionadas. Por otro lado la presencia del agente sensibilizante HAAP disminuye notablemente la dosis requerida para iniciar la formación de gel en el caso en el que se utiliza material reciclado y aumenta (Rg) con la presencia del agente espumante, aunque sigue siendo menor que para el PER solo sin ningún aditivo.

Sabiendo de antemano las posibles consecuencias que resultan de la adición de diferentes agentes de expansión y /o sensibilización los resultados obtenidos corroboran el rango de dosis seleccionado para trabajar en las siguientes etapas experimentales. Puede decirse que la presencia del HAAP en la mezcla con PER resulta eficiente. A continuación se muestran los resultados obtenidos con el otro agente sensibilizante denominado TMPTMA para muestra irradiadas en polvo.

La dosis de iniciación de gel (Rg) es superior para el material reciclado aún cuando este se encuentra mezclado con los diferentes aditivos empleados, sin embargo la relación Gd/Gc no muestra mayor diferencia entre uno y otro sistema. La dosis de iniciación de gel siempre resulta menor para el material virgen sea cual sea el agente reticulante empleado (HAAP o TMPTMA).

Tabla 5.2.2 Dosis de iniciación de gel y rendimientos radioquímicos para los diferentes sistemas propuestos con agente reticulante TMPTMA y agente de expansión AZO.

Muestra	Rg	Gc	Gd	Gd/Gc
PEV	8.0	2.02	1.49	0.74
PEV+10%TMPTMA+5%AZO.	10	2.63	1.84	0.70
PER	12.5			
PER+10%TMPTMA+5%AZO.	15.6	3.94	3.14	0.80

### 5.3 Calorimetría Diferencial de Barrido.

A continuación se muestran los resultados obtenidos del análisis térmico realizado.

El punto de fusión del PER y PEV aumenta ligeramente hasta 100 kGy y decrece ligeramente a dosis más altas (Tabla 5.3.1). Al agregar el agente espumante y el agente reticulante el punto de fusión de ambas PER y PEV disminuye con respecto al polímero solo, para después permanecer casi constante hasta dosis de 300 kGy.

Tabla 5.3.1 Temperatura de fusión para muestras en polvo de PE y PER con 10% de TMPTMA y 5% AZO.

DOSIS (kGy)	PER	PEV	PER+5%AZO+10%TMPTMA	PEV+5%AZO+10%TMPTMA
0	113.75	112.54	-----	-----
25	114.01	-----	111.58	111.92
50	114.45	113.17	111.65	110.26
100	116.14	113.16	112.04	110.41
300	115.28	112.68	112.68	110.70

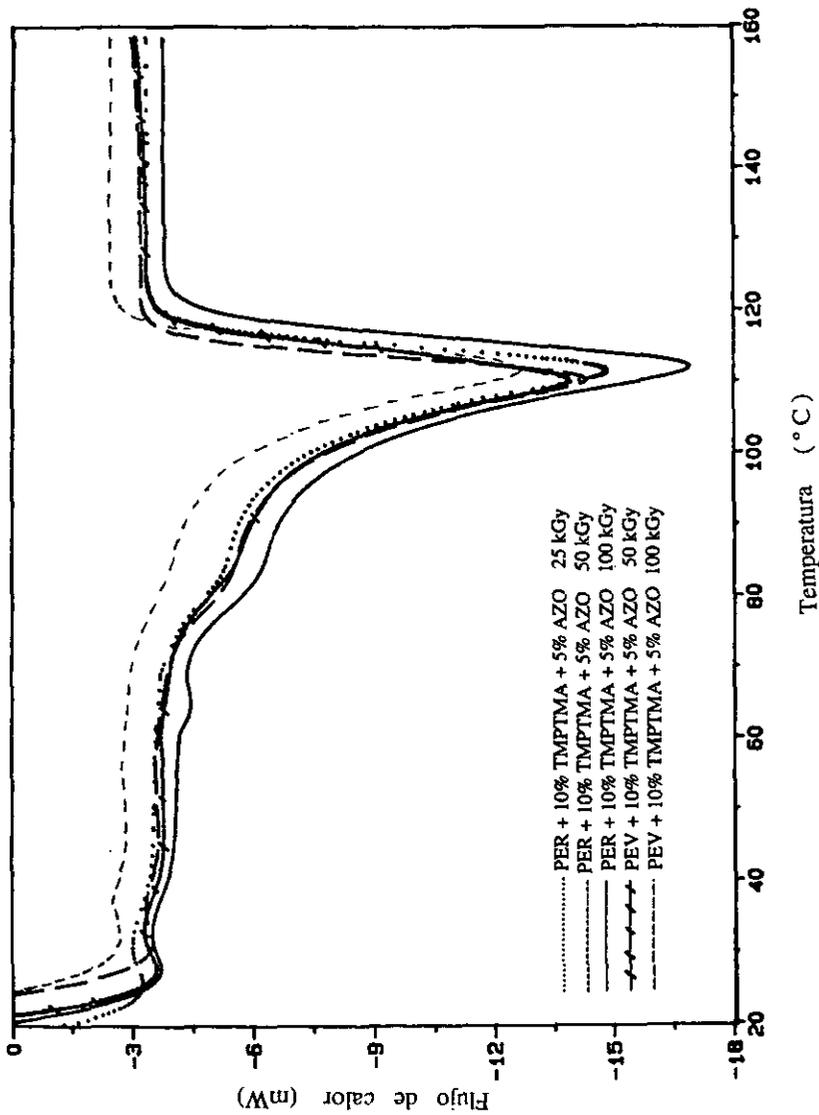


Fig. 5.3 Termograma de PER y PEV con 10%TMPTMA y 5% AZO a diferentes dosis de radiación.

#### 5.4 IR de las mezclas utilizadas.

El objetivo principal de esta etapa de caracterización a la cual fueron sometidas sólo algunas de las mezclas antes mencionadas fue el observar el comportamiento seguido por la mezcla polímero-agente sensibilizante una vez sometidos a la radiación gamma. La presencia de insaturaciones en las moléculas fue el motivo principal de este estudio, verificar su evolución y cambio permitió tomar decisiones para el desarrollo final de este trabajo.

Dicho análisis se efectuó únicamente para algunas con los agentes reticulantes utilizados para llevar a cabo la parte experimental y como parte complementaria se estudió uno de ellos en su forma pura con lo cual se pretende determinar el efecto de la radiación cuando éstos son sometidos a dicho proceso.

La figura 5.4.1 muestra el espectro de infrarrojo obtenido para el compuesto puro HAAP en la región de 2000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  para dosis de irradiación de 25 a 250 kGy. En dicho espectro se observa la disminución gradual y relativa del grupo vinilideno situado a una intensidad de 1642 a 1417  $\text{cm}^{-1}$  a medida que aumenta la dosis de irradiación y después de lo cual permanecen únicamente algunas insaturaciones residuales, a 100 kGy casi han desaparecido las dobles ligaduras, lo cual significa que el HAAP ya no puede seguir entrecruzándose con el mismo.

La figura 5.4.2 muestra el espectro obtenido para la mezcla de PER+10% en peso de HAAP dentro de la misma región que el anterior compuesto, observándose la disminución del grupo vinilideno a una dosis de 10 kGy y su desaparición total a 300 kGy; sin embargo aparece el pico correspondiente a la vibración del grupo- $\text{CH}_2$ - a una longitud de onda de 1461  $\text{cm}^{-1}$ . . Lo anterior indica que dicho compuesto polimeriza a través de insaturaciones y forma estructuras entrecruzadas mediante reticulación. A dosis de 300 kGy se rompe la estructura aromática del HAAP dado que desaparecen las vibraciones correspondientes al enlace P-N (1676, 1164 y 1066  $\text{cm}^{-1}$ ) apareciendo entonces los picos correspondientes a los alifáticos C-N-P a una longitud de onda de 1022 y 771  $\text{cm}^{-1}$ . El pico situado a una longitud de onda de 1726  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo indica la oxidación del sistema PE-HAAP debido a la presencia de trazas de oxígeno en el sellado a vacío que se efectúa y también el gran número de radicales libres existentes.

El espectro correspondiente a la mezcla PER+10%TMPTMA bajo dosis de irradiación de 0 a 500 kGy, se muestra en la figura 5.4.3. En este caso se observa un decremento gradual en la intensidad del pico correspondiente al doble enlace  $-(\text{C}=\text{C})-$  del grupo vinilo a medida que se incrementa la dosis de radiación (300 kGy), también se observa el rompimiento del grupo carbonilo  $-(\text{C}=\text{O})$  mostrado por el decremento gradual del pico a 1721  $\text{cm}^{-1}$ .

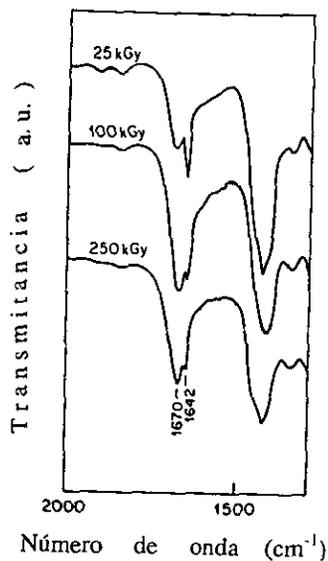


Fig. 5.4.1 Espectro de IR para el agente reticulante HAAP a diferentes dosis de irradiación.

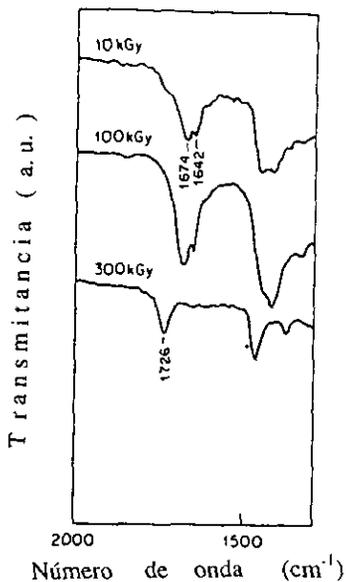


Fig. 5.4.2 Espectro de IR para la mezcla PER+10% HAAP en el intervalo de dosis de 10 a 300 kGy.

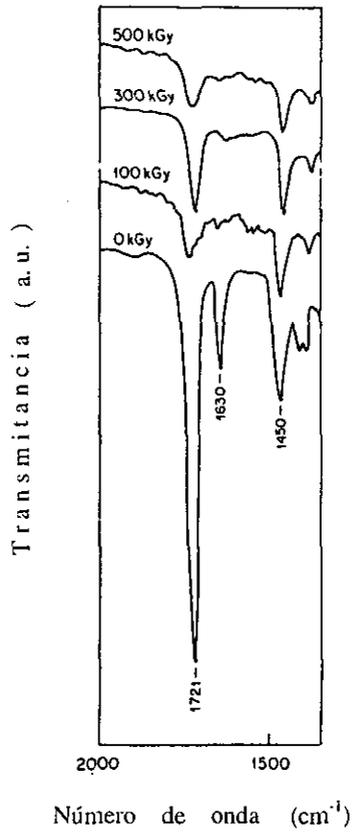
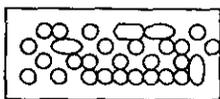


Fig. 5.4.3 Espectro de IR para la mezcla PER+10% de agente reticulante TMPTMA a varias dosis de irradiación.

## 5.5 Elaboración de espumados.

Una vez efectuado el análisis de % de gel sobre las mezclas propuestas para la elaboración de espumados se realizó la preparación de los mismos.

Como se sabe fueron empleadas dos fuentes de radiación para irradiar bajo las mismas dosis las muestras preparadas observándose que bajo una misma dosis la muestra de PEV/PER no presentan una diferencia notoria cuando se utiliza ya sea  $e^-$  o rayos  $\gamma$  y para efectuar su reticulación. La cantidad de agente reticulante en éstas y todas las muestras elaboradas fue la misma, sin embargo de lo anterior puede deducirse que para dosis más elevadas la cantidad de agente de expansión debe incrementarse para favorecer de este modo una nucleación adecuada arriesgando por otro lado la cantidad de reticulación obtenida. Algunas de las características cualitativas más notables en los espumados elaborados se resumen en las tablas 5.5.1 y 5.5.2 que aparecen en páginas posteriores. Para proporcionar una idea más clara de lo que se transcribe en dichas tablas se estableció como parámetro de referencia la siguiente clasificación de celdas existentes en los espumados:



Celda uniforme = 1



Celda no uniforme = 0

Al mismo tiempo la existencia de celdas uniformes proporciona el aspecto esponjoso y la buena expansión del material; el tamaño de celda menor provoca expansión restringida aunque en ambos casos los materiales obtenidos presenten rigidez.

Conjuntamente con todo lo anterior se pretendió elaborar espumados con la muestra que contaba con la presencia de agente espumante y agente reticulante, sin embargo, los resultados fueron pobres o casi nulos aún después de disminuir la cantidad de agente reticulante optando finalmente por prescindir de su presencia en la mayoría o mejor dicho en todos los espumados elaborados posteriormente. Ya que en todos aquellos que fueron elaborados se desmoronaban inmediatamente después de ser vaciados para convertirse finalmente en polvo. A pesar de que los agentes reticulantes aumentan el % de gel en la muestra no son útiles para su aplicación en la formación de espumados.

La posible explicación de carencia de celdas perfectamente definidas en el caso en el cual se trabajó con las mezclas es la diferencia en el grado de reticulación que alcanza cada una de las partes después de ser irradiadas y que restringe o permite deliberadamente la expansión. Se sabe que el material virgen alcanza muy rápidamente un % de gel considerable mientras que el reciclado requiere dosis más altas, puede suponerse que el material que forma las celdas o medio celdas corresponde al material virgen.

Además de lo anterior, donde el % de gel se ve incrementado una vez que se efectúa la expansión de la mezcla, para algunos sistemas se decidió determinar el % de gel del material en polvo (antes de espumar) y una vez espumado, obteniéndose los resultados que se muestran a continuación en la tabla 5.5.3 y 5.5.4.

Tabla 5.5.3 Determinación de la reticulación en mezclas irradiadas que contienen agente reticulante y agente de expansión antes y después de ser espumadas.

**Espumados ( $\gamma$ )**

Mezcla	Dosis (kGy)	% gel
PER+1%TMPTMA+5%AZO (Mezcla sin espumar)	25	9.2
	50	15
PER+5%TMPTMA+5%AZO (Mezcla espumada)	22.5	46.4
	50	62.5

Tabla 5.5.4 % de gel obtenido en las mezclas antes y después de ser espumadas con el método de irradiación gamma, ausencia de agente reticulante.

Mezcla	Dosis (kGy)	% Gel	
		Antes	Después
PER + 5 % AZO	25	5.9	22.3
	50	19.6	33
	100	40.6	51.8
PEV/PER + 5 % AZO	25	8.5	44.4
	50	13.7	52
	100	54	69.2

Tabla 5.5.1 Características cualitativas observadas en los espumados elaborados con las mezclas propuestas que fueron irradiadas con gammas

Mezcla	Dosis (kGy)	Calif.	Características
PEV + 5% AZO	0	0.95	Buena expansión, celda uniforme, rigidez, aspecto esponjoso.
	15	1	
	25	0.4	Menor expansión, rigidez, celdas abiertas.
	50	0.45	
PER + 5 % AZO.	70	0.1	Quebradizos, aunque hay aumento de volumen, no formación de celdas, aspecto granuloso.
	100	0.2	
	0	0.7	Rigidez, celda uniforme, menor expansión, no aumento de volumen.
	15	0.3	
PER/PEV + 5% AZO (50%/50%)	25	0.45	Expansión restringida, rigidez, celda uniforme.
	50	0.55	
	70	0.1	Quebradizos, aunque hay aumento de volumen, no formación de celdas, aspecto granuloso.
	100	0.2	
PEV/PER+5HAAP+5AZO (50%/50%)	0	0.9	Buena expansión, celdas uniformes, rigidez, aspecto plástico.
	25	0.3	Rigidez, poca expansión, no formación de celdas.
	35	0.2	Quebradizo, aumento de volumen.
	50	0.1	
	100	0	Quebradizo, aumento de volumen, no celdas.

Tabla 5.5.2 Características cualitativas observadas en los espumados elaborados con materia prima irradiada mediante electrones.

Mezcla	Dosis (kGy)	Calif.	Características
PEV + 5 % AZO	15	0.9	Buena expansión, celda uniforme, rigidez, aspecto esponjoso.
	25	0.7	Buena expansión, celda no uniforme, rigidez, aspecto esponjoso.
	50	0.5	Menor expansión, celda abierta, rigidez.
	70	0.55	No homogeneización.
	100	0.45	No homogeneización, rigidez.
PER + 5 % AZO	15	1	Buena expansión, celda uniforme, aspecto esponjoso, rigidez.
	25	0.5	Menor expansión, rigidez, celda no uniforme, no compatibilización.
	50	0.5	Menor expansión, rigidez, no compatibilización.
	70	0.5	Menor expansión, rigidez, no compatibilización.
	100	0.3	Menor expansión, rigidez, no compatibilización.
PEV/PER + 5 % AZO	0	0.8	Celda uniforme, buena expansión, rigidez.
	15	0.7	Buena expansión, rigidez, celda no uniforme.
	25	0.6	Celda abierta, menor expansión, rigidez.
	50	0.4	No formación de celdas, rigidez, celdas abiertas.
	70	0.65	Menor expansión, no compatibilización, no formación de celdas.
	100	0.45	Menor expansión, no compatibilización, no formación de celdas.

## 5.6 Densidad Aparente.

Las gráficas que se muestran a continuación corresponden a los datos obtenidos una vez efectuada la determinación de la densidad para las muestras espumadas e irradiadas con las dos fuentes de energía. La primera de ellas correspondiente al método de irradiación gamma (Fig.5.6.1), muestra que el PER presenta una densidad intermedia entre aquella obtenida para el material virgen y la mezcla polimérica de material virgen y reciclado en un porcentaje del 50% en peso para cada uno de ellos, muestra además que el rango de dosis comprendido entre 20 y 50 kGy de irradiación no permiten obtener una buena expansión del material siendo 25 kGy la dosis menos favorable, ya que se obtiene la mayor densidad, cabe recordar que una baja densidad no siempre es indicativo de una expansión adecuada como lo demuestra el análisis cualitativo mostrada anteriormente en el cual se puede afirmar que dosis mayores permiten obtener una excelente expansión del material (baja densidad) sacrificando propiedades de resistencia y/o formación de celdas uniformes. Bajas dosis de irradiación permiten obtener espumados más homogéneos y con mejores características. En general 25 kGy corresponderían a un 20 - 40 % de gel en las muestras.

Por otro lado la gráfica obtenida para las muestras irradiadas en el acelerador de electrones (Fig. 5.6.2), muestra la misma tendencia que la anterior pero con un ligero corrimiento en el rango de dosis desfavorable para la obtención de una expansión adecuada, dicho rango se presenta entre los 35 y 70kGy, siendo una vez más el material virgen PEV el sistema con el cual se obtiene una mayor densidad. El material reciclado presenta mejores características de expansión cuando es irradiado por este medio. El rango de dosis dentro del cual es posible obtener una mejor expansión se amplía considerablemente y se presenta una vez más a bajas dosis de radiación.

## 5.7 Microscopia Electrónica de Barrido.

Dicha técnica nos permitió observar la uniformidad y distribución de las celdas obtenidas en las muestras que fueron analizadas, mismas que se incluyen dentro de la tabla 5.7.1. mostrada en páginas posteriores.

De dichas muestras se presentan a continuación las fotografías obtenidas. De las cuales se observa que para el caso en que se trabaja con Polietileno Virgen se obtiene celdas muy bien definidas y de tamaño uniforme en la mayor parte del espumado caso contrario a lo que sucede con el material reciclado, en el cual se observan diferentes zonas algunas de las cuales presentan uniformidad y algunas otras muchas irregularidades, el tamaño de celda es regular y su forma variada.

La mezcla (PER/PEV + 5%AZO) muestra algunas regiones de plegamientos de material polimérico en los cuales no fue posible la formación de celdas, pero que al mismo tiempo sirven de punto de contacto entre unas y otras de las celdas formadas. Puede hablarse en este caso de la presencia de microceldas y una cantidad excesiva de material polimérico intercelular.

También se muestra como parte complementaria una SEM tomada a una muestra de espumado que recibió una dosis de radiación intermedia en el rango seleccionado (50 kGy) presentando características intermedias entre aquellos que recibieron 0 y 100 kGy.

Es importante señalar que las regiones mostradas en cada una de las fotografías obtenidas representa aquellas en las cuales el material presenta mayor uniformidad, la decisión se tomó después de efectuar un sondeo total de la muestra sometida a examinación. Sabemos que para cualquier material polimérico que pretenda ser estudiado se requiere llevar a cabo un análisis a diferentes planos del mismo ya que condiciones de proceso y manipulación entre otras, afectan su configuración total como podría ser en este caso el modo en el cual fueron cortadas las mezclas, ya que en algunos casos las celdas eran deformadas debido al instrumento de corte y al esfuerzo aplicado. La falta de tiempo y equipo requeridos para el análisis da un mayor número de muestras en el SEM limita las aseveraciones finales que pudieran obtenerse por medio de esta técnica.

Tabla 5.7.1 Muestras examinadas en el microscopio electrónico de barrido.

Muestra	Dosis (kGy)	Fuente de radiación
PEV+ 5%AZO.	0	-
PER+ 5%AZO	0	-
PEV/PER + 5%AZO	0	-
PEV/PER + 5%AZO	50	Co <sup>60</sup>
PEV/PER + 5 %AZO	100	Co <sup>60</sup>
PEV/PER + 5%AZO	100 (2)	Acelerador de electrones

**DENSIDAD APARENTE DE ESPUMADOS (GAMMAS)**

◆ PEV + 5%AZO ■ PER + 5%AZO ▲ PEV/PER + 5%AZO

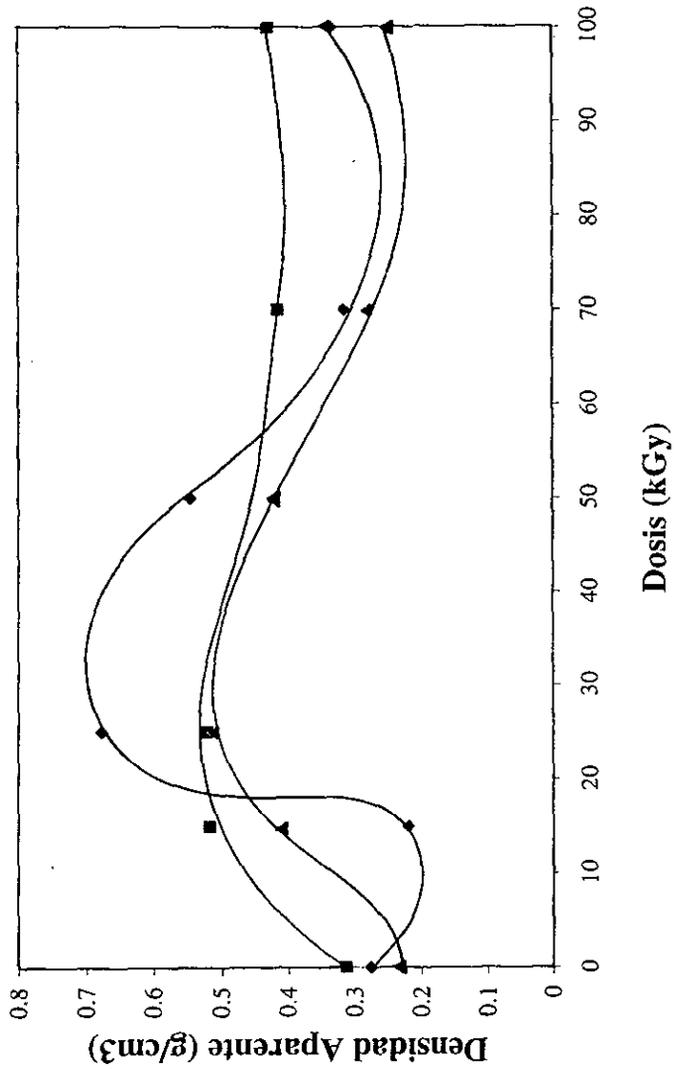


Fig. 5.6.1 Gráfica de densidad aparente para los espumados irradiados mediante radiación gamma.

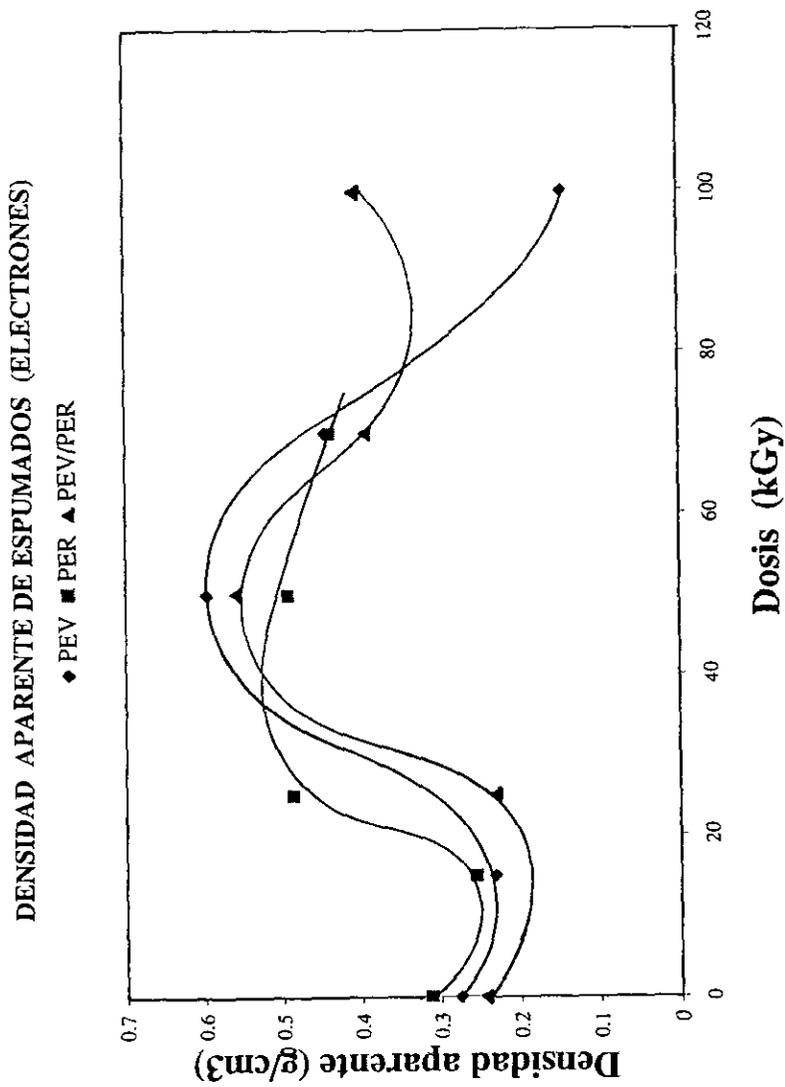


Fig. 5.6.2 Gráfica de densidad aparente de espumados reticulados mediante haz de electrones.

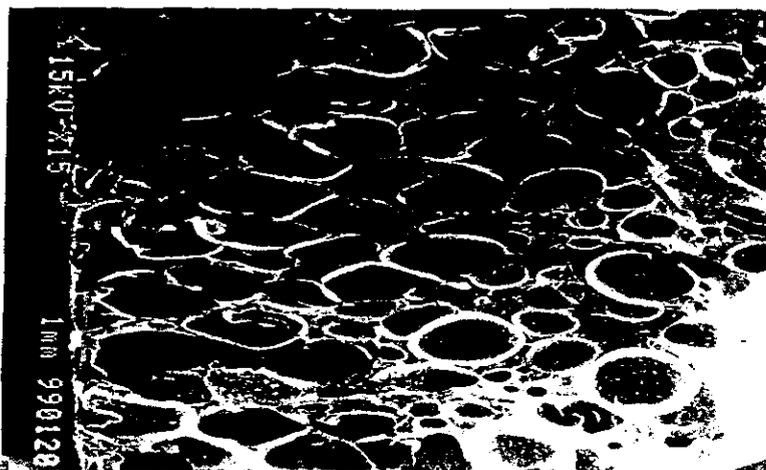


Fig. 5.7.1 Fotografía correspondiente a la muestra PER + 5% AZO (0 kGy).

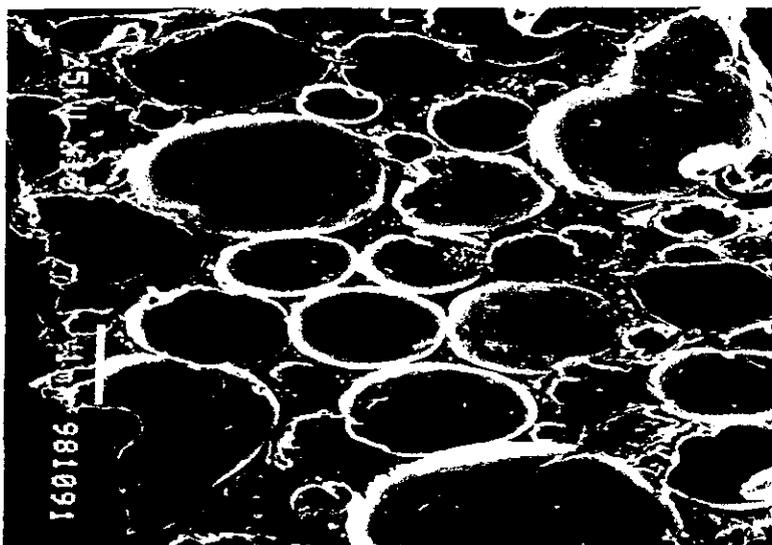


Fig. 5.7.2 Fotografía correspondiente a la muestra PEV + 5 % AZO (0 kGy).

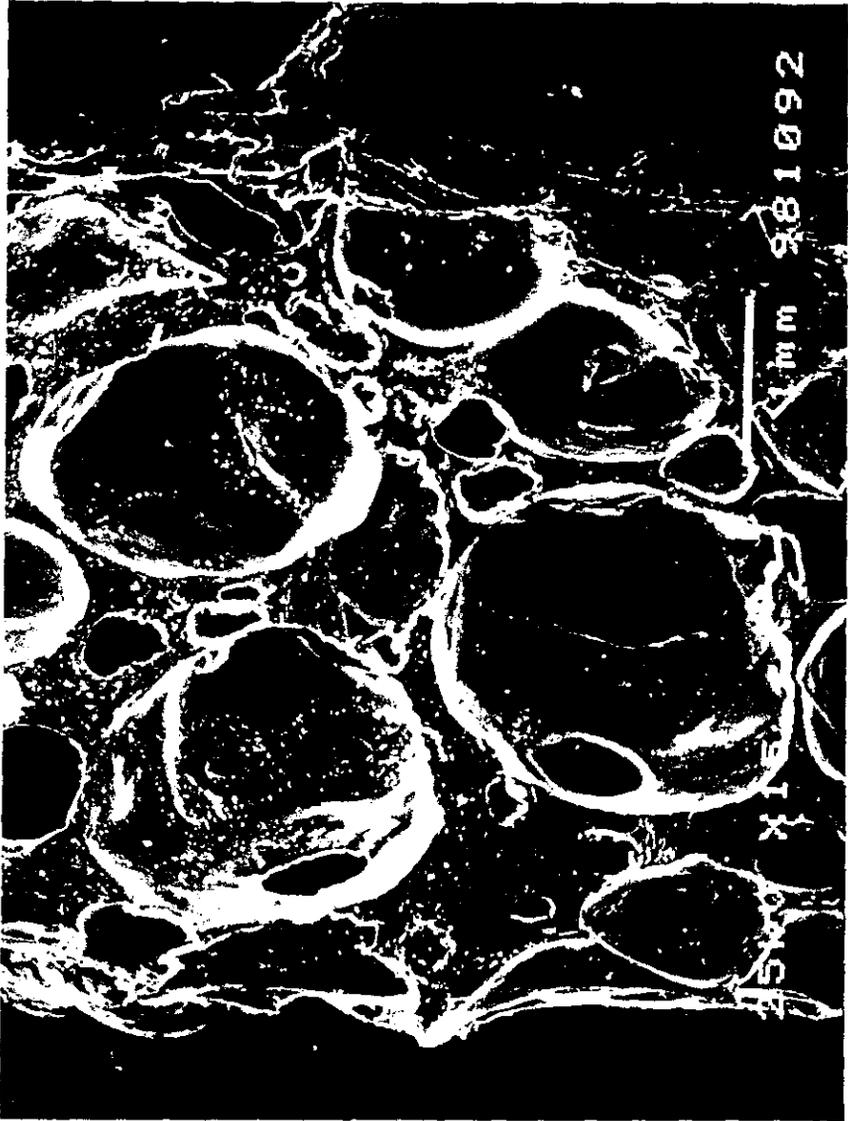


Fig. 5.7.3. Fotografía muestra PEV(50%)/PER(50%), 0 kGy de radiación.

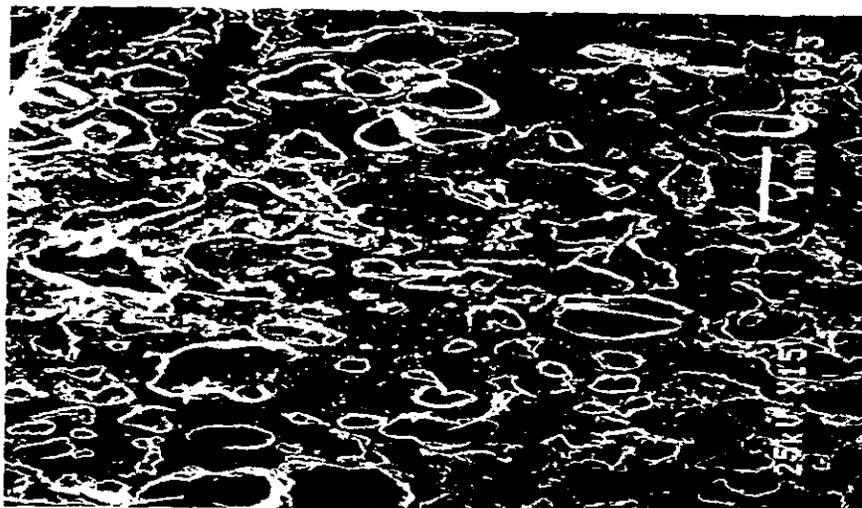


Fig. 5.7.4 Fotografía muestra PER(50%)/PER(50%) 50 kGy de radiación gamma.

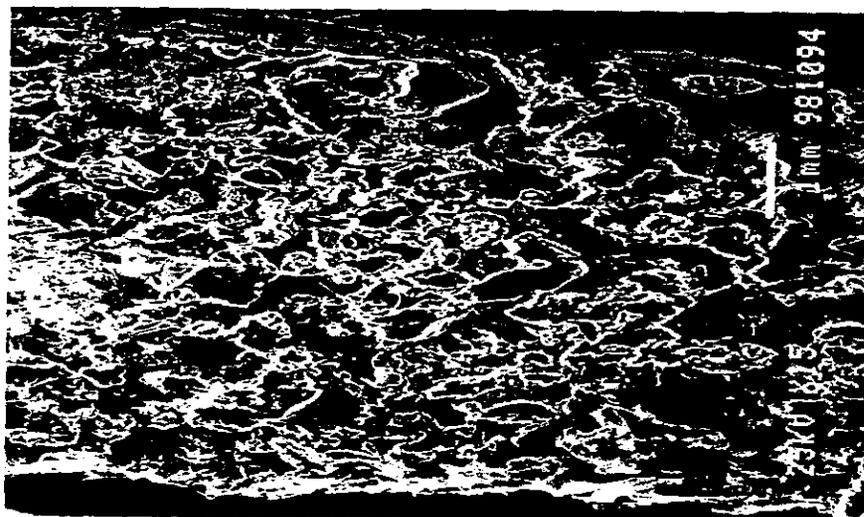


Fig. 5.7.5 Fotografía muestra PEV(50%)/PER(50%) 100 kGy de radiación gamma.

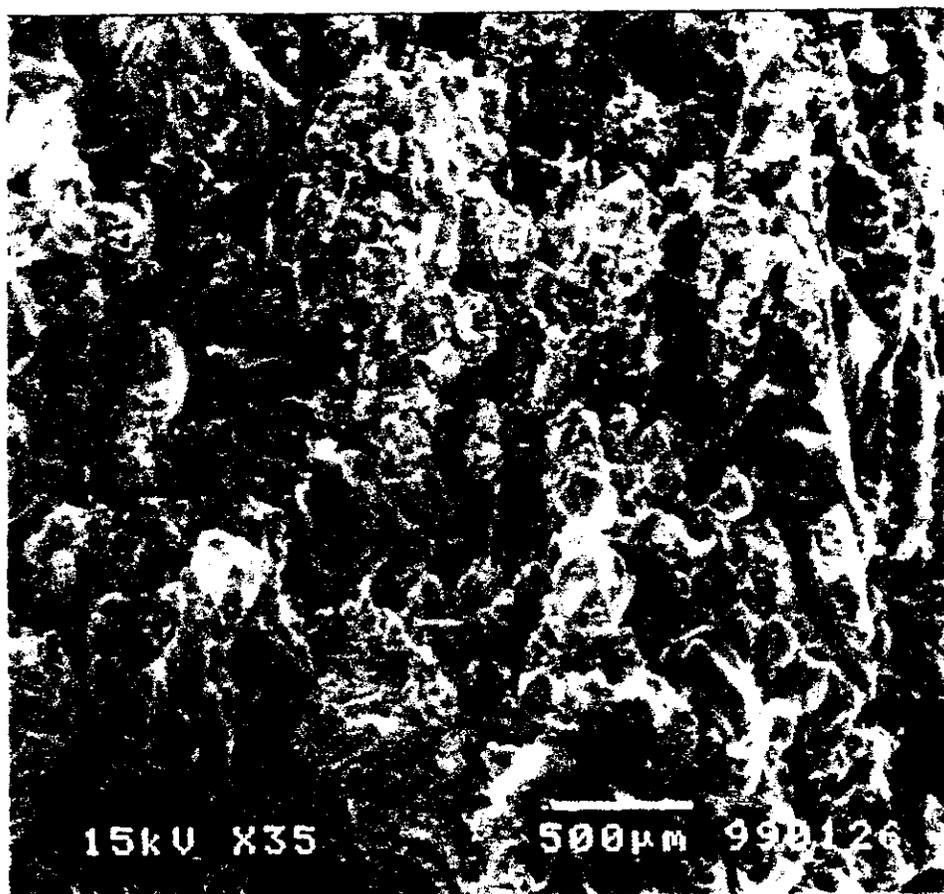


Fig. 5.7.6 Fotografía muestra PEV(50%)/PER(50%) 100 kGy, irradiado con electrones.

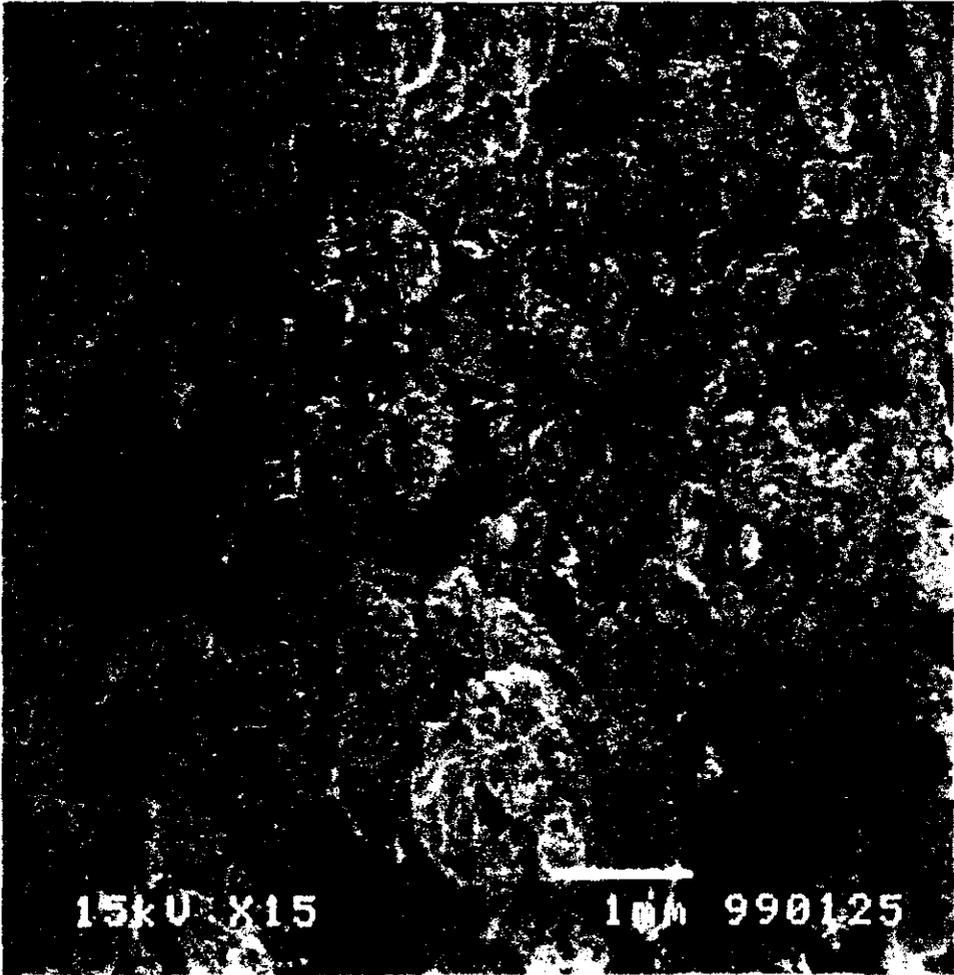


Fig. 5.7.7 Fotografía de la muestra PEV(50%)/PER(50%) 100 kGy irradiado con electrones. Tomada a otro plano del mismo material de la figura anterior y con mayor aumento.

## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES

Conociendo de antemano los efectos que la radiación ionizante tiene sobre ciertos sistemas poliméricos es que el grado de reticulación necesario para la utilización del polietileno reciclado puede efectuarse al hacer uso de dicha energía, favorecida ampliamente por una atmósfera carente de O<sub>2</sub> y el uso de ciertos aditivos. La presencia de los mismos modifica la dosis de irradiación requerida para iniciar la reticulación y el grado alcanzado de la misma dependerá de la dosis empleada.

Por otro lado se hace cada vez más necesario implementar nuevas técnicas que permitan utilizar los recursos existentes (reciclados) con el propósito de disminuir la generación de desechos sólidos y a pesar de que el uso de materiales reciclados se encuentra aún restringido en ciertas aplicaciones, es una industria que presenta en un país como el nuestro un alto potencial de desarrollo una vez que puedan salvarse obstáculos culturales, sociales y políticos que garanticen la obtención de productos de elevada calidad y que respondan concienzudamente a la demanda de un mercado que deberá crecer paulatinamente. Sabemos que la composición constante del residuo es un pre-requisito importante para mejorar su calidad, obteniéndose como principales ventajas de dicha recuperación la extensión de la vida útil del material, de sus posibles aplicaciones y la reducción del material de consumo.

La elaboración de espumados representa una muy buena alternativa de empleo de materiales como el polietileno reciclado donde las propiedades obtenidas de los mismos permitirá más adelante determinar la aplicación adecuada de los mismos.

Sin embargo en la búsqueda de la mejor muestra a espumar, adicionada de algún agente reticulante de los propuestos se encontró que el uso de éstos efectivamente incrementa el % de gel obtenido pero que su uso no es adecuado para la obtención de espumados ya que no se logra la consistencia y mucho menos la resistencia mecánica deseable en este tipo de materiales a pesar de que la cantidad presente en la mezcla disminuyó notablemente.

Todos los agentes de reticulación incrementan el % de gel obtenido a bajas dosis de radiación, pero este incremento es más bajo con HAAP que con los otros dos agentes ya que a pesar de sus seis grupos funcionales, lo anterior se debe al impedimento estérico por parte de su molécula.

Además de la composición de la mezcla, otro parámetro clave para obtener una expansión controlada es la reticulación adecuada, observándose que dicha reticulación aumenta una vez que se espuma el material tal como se mostró anteriormente.

El uso de electrones permite obtener mejores materiales espumados. El copolímero PEV/PER + 5% AZO irradiado mediante  $e^-$  presenta buenas características de expansión y la mezcla de mayor interés de irradiación por este medio. Para ambas formas de radiación ionizante, bajas a dosis de irradiación permiten obtener mejores resultados en los espumados independientemente de la mezcla espumada.

El tamaño de molde empleado y las características de la mayoría de los espumados elaboradas fueron algunos de los motivos por los cuales no fue posible realizar las pruebas mecánicas correspondientes.

Como fase inicial de investigación en este tipo de materiales existen aún muchas incógnitas por resolver, falta determinar las condiciones de expansión que favorezcan totalmente la formación de regiones homogéneas en todo el material, así como también el uso de otras técnicas de análisis que permitan efectuar una caracterización más adecuada de los materiales obtenidos.

## BIBLIOGRAFIA

Adem, E.; Avalos-Boja, M.; Carrillo, D.; Vázquez, M.; Sánchez, E.; Carreón, M. P. & Burillo, G.; (1998). **Crosslinking of recycled polyethylene by gamma and electron beam irradiation**; Rad. Phys. Chem.; Vol. 52, No. 1-6, pág. 171.

Adem, E.; Burillo, G.; Dakin, V. & Vázquez, M.; (1995). **Promoting polyethylene foam by irradiation crosslinking in Mexico**; Radiat. Phys. Chem.; Vol. 46, No. 4-6, pág. 937.

Andrews, G.D. & Subramanian P.M.; (1992). **Emerging technologies in plastic recycling**; ACS. Symp. Series 513, Vol. 1.

Burillo, G.; García A.; Aguirre, M. E.; Del Castillo, F.; Vázquez, C. & Ogawa, T.; (1995). **New crosslinking agent for vinyl polymers; I. PVC.**; Radiat. Phys. Chem.; Vol 46, No.4-6, pág. 945.

Bulbulian, S.; (1987). **La radiactividad**; Fondo de Cultura Económica, México, pág. 49.

Burillo, G.; Galicia, M.; Carreón, M.P. & Adem, E. **Crosslinking of recycled PE by gamma irradiation in the presence of sensitizers**, enviado en agosto de 1999 para ser publicado en Radiation Physics and Chemistry Encyclopedia.

Burillo, G. & Adem, E.; (1996). **Polimeric foams**; Polimeric Material Encyclopedia.; Vol. 8, pág. 6015.

Carrillo, Rodríguez, J.D.; (1998). **Cambios en las propiedades del PE reciclado mediante su irradiación con electrones**; Tesis de licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M.

Charlesby, A.; (1960). **Atomic radiation and polymers**; Pergamon Press, Great Britain.

Clegg, D.W. & Collyer, A.A.; (1991). **Irradiation effects of polymers**; Elsevier, London.

Datta, S.K.; Bhownick, A.K.; Tripathy, D.K. & Chaki, T.K.; (1996). **Effect of electron beam radiation on structural changes of trimethylol propane trimethacrylate, ethylene vinyl acetate, and their blends**, J. App. Pol. Sci.; Vol 60, pág. 1329-1341.

Ehrig, R.I.; (1992). **Plastic Recycling**; Hanser Publishers, New York.

**Engineered Material Handbook**; (1991). ASM International. United States of America, Vol. 2.

Frados, J.; (1976). **Plastics Engineering Handbook**; Van Nostrand Reinhold Company. 4<sup>th</sup> Edition, New York.

Frisch, K. C. & Saunders, J.; (1972). **Plastic Foams**; Marcel Dekker: New York.

Ivanov, V.S.; (1992). **Radiation Chemistry of Polymers**; Utrecht: The Netherlands.

Klemperer, D. & Frisch C.K.; (1991). **Handbook of polymeric foams and foam technology**; Hanser, New York.

Koenig, J.L.; (1992). **Spectroscopy of Polymers**; Washington.

**Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente**; (1996). 8ª. Edición. Editorial Porrúa, México.

Mark, Bikales, Overberger & Menges.;(1986). **Encyclopedia of polymeric science and engineering**; John Wiley and Sons. Vol. 4.

Nakanishi, K. & Solomon, P.H.; (1997). **Infrared Absorption Spectroscopy**; 2<sup>nd</sup> Edition. Ploudden Day, E.U.

Navarrete, M. & Cabrera, L.;(1993). **Introducción al estudio de los radioisótopos**; Editores Porcia, México.

**Polietileno**; (1997). Instituto Mexicano del Plástico Industrial.

Pospisil, J.; Nesprek,S., Pfaender, R. and Zweifel H.; (1997). **Material recycling of plastics waste for demanding applications: Upgrading by restabilization and compatibilization**; TRIP. Vol. 5,No. 9.

Ramírez, Claudia.; (1995). **Programa Universitario del Medio Ambiente**; IV Reunión.

Ramos, C.M.A. & De María Ruíz, M. R.; (1989). **Ingeniería de los materiales plásticos**; Edit. Limusa, México.

Salyter,E.M. & Salyter, H.S.; (1992). **Light and electron microscopy**; Cambridge University Press, United States of America.

Tabata Y.; Ito, Y.; Tagawa, S.; (1991). **Handbook of Radiation Chemistry**; CRC Press, United States.

The American Society for Testing and Materials.; (1998). **Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics**; Designation: D-1622-88. U.S.A.. Pág. 491-493.

Trageseer D.A.; (1976). **Crosslinked Polyethylene Foam Processes**; Radiation Curing. Vol. 3. No.19.

Ureta, E.; (1989). **Polimeros, Estructura, Propiedades y Aplicaciones**; Edit. Limusa, México.

Willard H.H.; Merrit, L.L.; Dean, J. A. & Sette, F.A.; (1988). **Instrumental methods of analysis**; 7<sup>th</sup> Edition, Wadsworth, E.U.

Woods, R.J.; Pikaev, A.K.; (1994). **Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing**; John Willey & Sons. New York.