

17



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

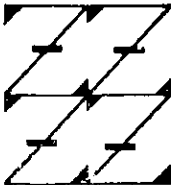
EFEECTO DE LA RADIACION GAMMA EN LA MEZCLA DE PP/HDPE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO PRESENTA :

ALICIA LEON LOPEZ

UNAM FES ZARAGOZA



LC HUMANO EJE DE NUESTRA ALEXIOM

DIRECTOR DE TESIS: DRA. GUILLERMINA BURILLO

MEXICO, D. F.

NOVIEMBRE 2000

275926



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/0030/00

ASUNTO: Asignación de Jurado

**ALUMNA: LEON LOPEZ ALICIA
P R E S E N T E.**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	I.Q. Eduardo Loyo Arnaud
Vocal:	Dra. Sofia Guillermina Burillo Amezcua
Secretario:	I.Q. Javier Ramos Salamanca
Suplente:	Q.F.B. Enriqueta Castrejón Rodríguez
Suplente:	Q. Ana Patricia Sánchez García-Figueroa

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”
México, D. F., 14 de Agosto del 2000.

EL JEFE DE LA CARRERA

I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ
SECRETARIA TECNICA

DEDICATORIA

A mi madre quien ha sido todo para mí y a quien agradezco infinitamente todo su amor y su apoyo.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Alicia López SanPedro y Máximo León Angeles por la vida y por todo su amor.

A mis hermanos Lupita y Rober por su paciencia, comprensión y cariño.

A mis abuelos Cleotilde y Rafael^f, por su confianza y cariño.

A mis amigos por su apoyo incondicional.

*A la **UNAM** por haberme abierto las puertas y permitirme así realizar uno de mis sueños.*

A todos aquellos que han luchado por una educación para todos.

A la FES Zaragoza donde realicé la carrera.

Al Instituto de Ciencias Nucleares, el cual me dió la oportunidad de realizar mi trabajo de tesis.

Especialmente a la Dra. Guillermina Burillo Amezcua quien asesoró y dirigió mi tesis, por su apoyo en todo momento.

Al Ing. Químico Alfredo Maciel del IIM por su apoyo técnico en la realización de las pruebas mecánicas.

Al Ing. Químico Ernesto Sánchez del IIM por su apoyo técnico en la elaboración de las películas por extrusión.

A la Ing. Químico Leticia Baños del IIM por su apoyo técnico en la realización de los difractogramas de rayos X.

A la Dra. Ana María Mendoza del IT de Cd. Madero por su apoyo en la realización de DSC.

Al Sr. Saúl Trujillo por su apoyo en el laboratorio de Macromoléculas del ICN.

Al Sr. Francisco García por su apoyo en la fuente de irradiación gamma.

Al Sr. Salvador Ham por su apoyo en el soplado de vidrio para la elaboración de las ampolletas.

Al Físico Antonio Ramírez Fernández y a la Pas. de Ing.en Computación Lorena por su apoyo en el área de cómputo.

A todos los integrantes del jurado por su apoyo.

INDICE

Objetivos	1
Abreviaciones	2
Introducción	3
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	
Antecedentes	4
Polímeros	4
Clasificación de polímeros	5
1. Termoplásticos y termofijos	5
2. Clasificación basada en el método de producción	5
3. Clasificación basada en la estructura del polímero	6
Polietileno de alta densidad	6
Propiedades	7
Aplicaciones	8
Polipropileno	9
Propiedades	9
Aplicaciones	10
Mezcla de polímeros	11
Radiación	13
Fuentes de radiación	15
Química de radiaciones	17
Rayos gamma	18
Partículas β	19
Efectos de la radiación gamma en polímeros	19
Densidad de reticulación	20
Mecanismos de disipación de energía	24
1. Efecto fotoeléctrico	24
2. Efecto Compton	25
3. Producción de pares	25
Prevención de los riesgos por radiación externa	26
1. Distancia	26
2. Blindaje	26
3. Tiempo de exposición	26
Raciclamiento de plásticos	27
Compatibilización	27

CAPÍTULO 2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Calorimetría diferencial de barrido	30
Temperatura de transición vítrea	31
Temperatura de fusión	33
Difracción de rayos X	33
Cristalinidad	33
Densidad	35

CAPÍTULO 3. PROPIEDADES MECÁNICAS

Extrusión	36
Descripción del proceso	36
Transporte de sólidos	37
Fusión	37
Transporte de fluido	38
Formación del terminado	38
Termoplásticos	38
Propiedades mecánicas	39
Métodos de prueba	39
Pruebas estáticas	40

CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Material	42
Reactivos	42
Equipo	42
Metodología	44
Preparación de las películas	44
Preparación de la muestra para irradiación	45
Pruebas mecánicas	47
Porcentaje de gel	47
Calorimetría diferencial de barrido	48
Cristalinidad	48
Densidad	48

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Resumen de resultados	50
Porcentaje de gel	54
Pruebas mecánicas	55
Rendimiento radioquímico	60
Calorimetría diferencial de barrido	63
Análisis de resultados	73

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Conclusiones	76
--------------	----

CAPÍTULO 7. APÉNDICE

Partes de la fuente de radiación gamma del ICN	78
Dimensiones de la fuente de radiación	79
Tipos de curvas de esfuerzo-elongación	80
Curva característica para la combinación PP/HDPE	81
Extrusor de tornillo	82
Glosario	83
Bibliografía	86

EFFECTO DE LA RADIACION GAMMA EN LA MEZCLA DE PP/HDPE

OBJETIVOS

Realizar la compatibilización de la combinación de polipropileno virgen con polietileno de alta densidad virgen y de polipropileno virgen con polietileno reciclado por medio de la radiación ionizante de rayos gamma para aprovechar las propiedades de los componentes individuales y producir una mezcla con mejores propiedades y así poder darle un uso adecuado a estos desperdicios plásticos que en muchas ocasiones se encuentran juntos, lo cual representa un problema por la inmiscibilidad de la mezcla y porque no es fácil su separación.

Estudiar los efectos de la radiación gamma en la resistencia a la tensión, la cristalinidad y el punto de fusión de la combinación de polipropileno con polietileno de alta densidad.

ABREVIACIONES

PP = polipropileno

PE = polietileno

EP = copolímero de etileno-propileno

HDPE = polietileno de alta densidad

LDPE = polietileno de baja densidad

PET = polietileno tereftalato

UHMWPE = polietileno de ultra alto peso molecular

PS = poliestireno

EPR = etileno- propileno elastómero

EPDM = copolímero de bloque de etileno-propileno.

NBR = elastómero de acrilonitrilo-co-butadieno

ESCR = resistencia a la ruptura por esfuerzo ambiental

ESC = ruptura por esfuerzo ambiental

DSC = calorimetría diferencial de barrido

DMA = análisis mecánico dinámico

NMR = resonancia magnética nuclear

PEv = polietileno virgen

PEr = polietileno reciclado

INTRODUCCIÓN

Las mezclas de polímeros han llegado a tener gran interés, debido a que las propiedades resultantes de éstas, pueden ser aprovechadas en alguna aplicación específica con buenos resultados. Un ejemplo es en la sustitución de partes metálicas. Actualmente la combinación de polímeros constituye arriba del 30% en peso del consumo de polímeros y con razón de crecimiento anual de 9%, constante en los últimos 12 años.

Existen varias razones para la combinación de polímeros como en el caso del reciclaje, sin embargo, estas razones tienden a cambiar con el tiempo y la geografía de localización.

La cantidad de polímeros en la corriente de desecho aumenta cada día, por lo que es importante darles reutilización. Entre los principales están: polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP) y poliestireno (PS).

Se conoce que los efectos de la radiación pueden ser útiles en las mezclas de polímeros vírgenes, pero son mucho más importantes en el caso de polímeros reciclados con propiedades deficientes, debido a la degradación que han sufrido por el uso.

Son pocas las mezclas de polímeros miscibles, incluso las que presentan esta propiedad no lo son en todo el rango de composiciones. Las mezclas formadas con HDPE/PP han sido ampliamente estudiadas, a pesar de que estos polímeros no son miscibles, razón por la cual se requiere compatibilizarlas, lo que se logra, ya sea por la adición de un copolímero, por mezclado reactivo, o por un tratamiento post mezclado tal como es el caso del entrecruzamiento químico o su reticulación por radiación con electrones o con radiación gamma.

En el presente trabajo se emplea la radiación gamma como forma de entrecruzamiento.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

ANTECEDENTES

La palabra polímero es una palabra compuesta de dos raíces griegas: poli "muchos" y meros "partes". Un polímero es una molécula de cadena larga que está compuesta de un gran número de unidades de repetición de estructura idéntica. Existen tanto polímeros naturales, como otros producidos por vía sintética. En algunos casos, los polímeros naturales pueden ser producidos por medio de una ruta sintética.

El origen de la ciencia de los polímeros se remonta a mediados del siglo XIX. En 1830 Charles Goodyear desarrolló el proceso de vulcanización y para 1939, Dow había producido varias toneladas de LDPE, después se produciría el HDPE. Para la década de los 50's, Ziegler y Natta independientemente desarrollaron una familia de catalizadores estereoespecíficos de metales de transición que guiaron a la comercialización del PP como el plástico de mayor utilización.

Trabajando independientemente de 1953 a 1956, muchos investigadores de catálisis organometálica encontraron posible polimerizar PP en estado cristalino. Entre ellos estuvieron científicos de Hercules, DuPont, Standard Oil of Indiana (ahora Amoco), Phillips, y Montecatini de Italia. En 1971, la U.S. Patent Office concedió prioridad de invención para el PP cristalino a G. Natta en Montecatini. Este fallo fue revertido en 1980, y la composición básica fue dada a Phillips.

La producción comercial de PP cristalino fue puesto primero al mercado después de 1957 por Hercules en los E.U.A., por Montecatini en Italia, y por Farbwerke Hoechst AG en Alemania. Tuvo características únicas de procesamiento que no fueron reproducidas por ningún otro polímero a la vez. El PP fue el primer polímero en establecer las mejores aplicaciones en todas las categorías de procesamiento de termoplásticos: moldeado por inyección, hoja y perfil de extrusión, película, monofilamentos y multifilamentos.

Hoy en día, los materiales poliméricos son usados en casi todas las áreas de la vida diaria y su producción y fabricación va en aumento en las industrias de todo el mundo.

CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS.

Existen cientos de polímeros que han sido sintetizados, afortunadamente, todos pueden ser asignados a alguno de los dos grupos en que éstos se clasifican basados en sus características de procesamiento o tipo de reacción de polimerización aunque la clasificación más específica puede ser hecha en base a la estructura del polímero.

1. Termoplásticos y termoestables.

Todos los polímeros pueden ser divididos en dos grandes grupos basados en su comportamiento térmico de procesamiento. Los *termoplásticos* conservan su capacidad para ser moldeados si se vuelven a calentar. Los desperdicios de termoplásticos pueden ser recuperados y refabricados por aplicación de calor y presión. Un ejemplo de termoplástico comercial son las poliolefinas (entre las cuales se encuentran los polietilenos y el polipropileno). Por su parte los *termoestables* o *termofijos* son polímeros cuyas cadenas individuales han sido químicamente unidas por enlaces covalentes durante la polimerización o por un tratamiento subsecuente a la fabricación. Una vez formados, estos entrecruzamientos de redes resisten la tracción, el ataque de disolventes y el ablandamiento por calor, por lo que no pueden ser térmicamente procesados.

2. Clasificación basada en el método de producción.

Esta clasificación obedece a dos tipos de reacciones diferentes que producen moléculas de cadena larga: polimerización por *adición* y por *condensación*.

La primera ocurre cuando uno o más tipos de monómeros se enlazan por sus extremos para formar una cadena. El ejemplo más simple es la reacción de polimerización del etileno para formar polietileno. Los polímeros de

condensación son obtenidos por la reacción aleatoria de dos moléculas. Una molécula participante puede ser un monómero, un oligómero, o una de peso molecular intermedio y cada unidad terminal tiene una función complementaria.

3. Clasificación basada en la estructura del polímero.

Esta clasificación se basa en el esqueleto de la cadena, dependiendo de si existe un enlace sencillo, uno doble o uno triple a lo largo de la cadena. Los polímeros que tienen un enlace simple en la cadena de carbonos a lo largo del esqueleto son conocidos como *polialquilenos* (que son las poliolefinas), los de doble enlace son llamados *polialquilenos* y por último los de triple ligadura son *polialquinilenos*.

Lo anterior aplica a cadenas de homopolímeros; para heteropolímeros que contienen más de un tipo de átomo en su esqueleto, son agrupados de acuerdo a los tipos de átomos y grupos químicos (por ejemplo, carbonilo, amida, o éster) localizados a lo largo del esqueleto.

POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

El HDPE es un material termoplástico, parcialmente cristalino y parcialmente amorfo. El grado de cristalinidad depende del peso molecular, cantidad de comonómero presente y del tratamiento de calentamiento dado. La cristalinidad de una resina de HDPE dada puede ser variada sobre un amplio rango por la velocidad de enfriamiento del estado fundido; las velocidades de enfriamiento más lentas favorecen el aumento de la cristalinidad. El valor de densidad normalmente citadas en hojas de datos para HDPE se determinado por moldeo por compresión de películas que han sido enfriadas a una velocidad de 27°F/min (15°C/min). La mayoría de los procesos de fabricación comerciales enfrían desde el fundido a velocidades mucho más grandes; como resultado, el artículo fabricado de HDPE raramente alcanza la densidad citada en una hoja de datos. Debido a que la cantidad de cristalinidad en el HDPE es variable, éste puede ser considerado como un polímero amorfo que tiene una cantidad variable de relleno cristalino.

Propiedades.

En el HDPE, las propiedades de esfuerzo de tensión a la cedencia, rigidez, resistencia a la tracción, impermeabilidad, resistencia a la abrasión, encogimiento en molde y dureza se incrementan con el incremento en la densidad. Por otra parte el esfuerzo de impacto, la flexibilidad, la resistencia a la ruptura por esfuerzo ambiental (ESCR) se incrementan con la disminución de la densidad.

Conforme el peso molecular del HDPE aumenta, el flujo de polímero fundido disminuye. La prueba estandar para medir el flujo fundido se denomina índice de fluidez, el cual es inversamente proporcional al peso molecular promedio. Las propiedades de ESCR, esfuerzo de impacto, esfuerzo de tensión, elongación, esfuerzo fundido e hinchamiento mejoran con la disminución del índice de fluidez (y con el aumento del peso molecular promedio). Las propiedades de procesabilidad y las ópticas disminuyen conforme disminuye el índice de fluidez. Debido a que el peso molecular promedio del HDPE se incrementa, hay más encogimiento y el torcimiento se presenta en partes moldeadas (19).

Lo anterior nos indica que no es posible maximizar todas las propiedades en una sola resina. Por esta razón, la mayoría de los fabricantes de HDPE ofrecen muchos grados de resinas diferentes de éste polímero. La selección de una resina de HDPE para una aplicación dada involucra una cuidadosa evaluación de los requerimientos de aplicación, para elegir la resina que más se acerque a satisfacer los requerimientos del usuario.

Se mejora la resistencia a la tracción en el HDPE provocando un incremento en la densidad y en el peso molecular promedio. También puede ser mejorada por el uso de técnicas que causen el entrecruzamiento de las cadenas del polímero tales como reticulación por irradiación o reticulación química.

Aplicaciones.

El HDPE es utilizado como empaque para alimentos debido a que proporciona excelentes propiedades de impermeabilidad a la humedad. Sin embargo el HDPE, como todos los polietilenos, está limitado a aquellas aplicaciones de empaque de alimentos que no requieren impermeabilidad al oxígeno. En forma de película, se usa en empaque de alimentos, por ejemplo, cajas de cereal; en forma de botella moldeada por soplado, para leche y algunas botellas de bebidas no carbonatadas y en forma de tubo moldeado por inyección, para empaquetar margarina y otros alimentos.

El HDPE es un plástico muy ligero que tiene buena resistencia química y, por tanto, puede usarse para fabricar recipientes para ácidos sulfúrico y fluorhídrico y para químicos caseros. Ejemplos de tales aplicaciones en moldeo por inyección incluyen cubetas de 5 galones de limpiadores para pisos y cubetas de pintura de un galón. Las aplicaciones de moldeo por soplado incluyen tambores de anticongelante.

El HDPE tiene baja absorción de agua, es un excelente aislante y es flexible aún a bajas temperaturas. Las láminas pueden unirse fácilmente por medio de una plancha caliente. Algunos usos son: tubos flexibles ligeros, barreras de vapor, suelos impermeables para estanques de agua, conductos eléctricos, cubiertas protectoras para campos de rugby, en hormigón "curado" , como cubiertas traslúcidas, aislamientos de alta frecuencia, botellas de presión y muchos otros tipos de recipientes.

Aunque el HDPE tiene buena resistencia química, es propenso al rompimiento por esfuerzo ambiental, principalmente de agentes tales como detergentes y surfactantes. No proporciona buena resistencia a disolventes de bajo peso molecular tal como el keroseno, y no es recomendado para construir empaques sin venteo para disolventes (19).

POLIPROPILENO

El PP es un termoplástico versátil que ofrece un balance útil de resistencia al calor y química, resistencia mecánica y eléctrica, y fácil procesamiento. Existen tres tipos de PP en el mercado, Natta los clasificó como:

1. Isotáctico. Todos los grupos metilo alineados de un lado de la cadena.
2. Sindiotáctico. Tiene los grupos metilo alternados.
3. Atáctico o amorfo. Tiene los grupos metilo colocados aleatoriamente.

El PP comercialmente conocido es 90-95% isotáctico. Este tipo de PP es frágil, especialmente a temperaturas más bajas a su temperatura de transición vítrea (T_g) de 0°C . Su fragilidad está relacionada a su morfología esférica áspera. La fractura mecánica de la resina muestra el mecanismo predominante que es el de ruptura aleatoria, en el cual el rompimiento inestable conduce a la propagación de la ruptura. En consecuencia, el descubrimiento de PP resultó en una investigación inmediata de métodos de mejoramiento de su comportamiento al impacto a baja temperatura con mezclas de PP con PE o elastómeros. Otra razón para mezclar PP fue mejorar la procesabilidad. Entre las mezclas más importantes de PP están las que se hacen con PE.

El PP atáctico tiene poco valor comercial, no es adecuado como plástico estructural, la mayoría de las aplicaciones han sido desarrolladas como modificadores en adhesivos de fusión en caliente, compuestos para techar, y geles de relleno intersticial de cables de comunicaciones.

Por otra parte la producción de PP sindiotáctico no es muy grande pues las plantas tienen capacidad de planta piloto.

Propiedades

Debido a la naturaleza no polar de los polímeros de poliolefinas, todos los tipos y grados de PP tienen una resistencia excepcionalmente alta a la mayoría de los disolventes químicos. No son afectados por soluciones acuosas de sales, ácidos y álcalis, y sólo ligeramente hinchados por inmersión en aceites e

hidrocarburos a temperaturas elevadas. El PP está sujeto al ataque por oxidación de ácidos fuertes y disolventes clorados.

Aplicaciones

El área más grande de mercado es el de fibras y filamentos, que está comprendida de varios segmentos con aplicaciones en tapicería siendo éste el más grande; incluye alfombras, interiores de autos, forros de maletas y césped sintético, otras aplicaciones incluyen ropa de playa, tapices y bolsas de dormir.

El segundo mercado más grande es el de película; los más grandes usuarios de película orientada son empaques para alimentos, preferentemente secos como pan, dulces, queso, otros como cigarrillos, capacitores eléctricos, por mencionar algunos. Muchas aplicaciones de la película de PP orientada han crecido a expensas del celofán. Las películas opacas orientadas tienen posiciones específicas al desplazar al papel, principalmente como etiquetas de botellas.

Las aplicaciones en moldeo por inyección aumentan en la industria automotriz, como en el caso de baterías de camión. Son factores clave: la habilidad para moldear configuraciones difíciles, así como la disponibilidad de una amplia variedad de compuestos de relleno y de refuerzo para incrementar la rigidez y la resistencia a temperaturas extremas.

El empaque es el siguiente mercado más grande del producto moldeado, específicamente tapas y contenedores.

Existen muchas aplicaciones altamente exitosas de los usos de PP, algunos ejemplos son las lavadoras, agitadores, líneas de tubería, unidades de distribución de blanqueadores y detergentes, válvulas, bombas caseras.

Actualmente, los grados de PP están disponibles con fragilidad a temperaturas menores a -144°F (-80°C) de valores de módulo de flexión arriba de 10,300 MPa. También están disponibles comercialmente grados más transparentes y otros tipos con alto esfuerzo de fusión.

MEZCLA DE POLÍMEROS.

La mezcla de dos o más polímeros, ha llegado a tener gran importancia por lo que se ha ido incrementando con varios fines, uno de ellos es mejorar la relación costo-propiedades de los plásticos comerciales. Por ejemplo, la mezcla puede ser usada para reducir el costo de un termoplástico de ingeniería, para mejorar la procesabilidad de un termoplástico a alta temperatura o sensible al calor y para mejorar la resistencia al impacto, por mencionar algunas.

Existen buenas razones para combinar polímeros, una de esas razones es obtener materiales con propiedades intermedias de los polímeros combinados, sin embargo tienden a cambiar con el tiempo y la geografía de localización. Aunque el cambio histórico dé énfasis a otra meta, no significa que la previa sea abandonada. Actualmente la combinación de polímeros constituye arriba del 30% en peso del consumo de polímeros, con un crecimiento anual de 9%, constante en los últimos años.

En la década de los 60's, la razón principal para la combinación fue la modificación de algunas resinas para un comportamiento específico, en la mayoría de los casos para mejorar el esfuerzo al impacto. Durante la siguiente década, la combinación fue usada para disminuir costos por medio de la dilución de resinas de ingeniería con las "commodity". Durante los 80's, la importancia de las resinas especiales para alta temperatura requirieron el mejoramiento en la procesabilidad. Comúnmente la combinación está dirigida a la obtención de un conjunto de propiedades específicas requeridas para la aplicación a la cual se enfocó su diseño. Para alcanzar resultados seguros y reproducibles, la composición y procesamiento requieren un control de la compatibilización que altera la morfología.

Las razones para la combinación de polímeros están relacionadas a los productos y a los productores. Entre las relacionadas a los productos están: el desarrollo de materiales con un conjunto de propiedades deseadas, extender la aplicación de las resinas de ingeniería por la dilución con otras mas económicas, mejorar una propiedad específica, adecuar el comportamiento a las especificaciones de los clientes al mas bajo precio, reciclar desperdicios plásticos industriales y/o municipales. En cuanto a los productores, las ventajas son las siguientes: mejor procesabilidad, se diseña de acuerdo a sus

necesidades, flexibilidad y alta productibilidad de la planta debido a los cambios de formulación, se ahorra en espacio e inversión de capital, se reciclan las combinaciones al controlar la morfología.

Las mezclas son comercialmente interesantes debido a la posibilidad de combinación de las características de interés de los diferentes polímeros y mejorando las propiedades deficientes. Casi todas las mezclas son inmiscibles y tienen propiedades físicas y mecánicas inferiores en comparación con los componentes puros, esto se debe a la pequeña interacción entre las fases, producidas por la tensión interfacial de los componentes fundidos de en la mezcla. Este fenómeno dificulta la deformación de la fase dispersa de la mezcla durante el proceso de mezclado y el resultado es una adhesión interfacial pobre en el estado sólido.

La mayoría de las mezclas de polímeros son inmiscibles a escala molecular y forman sistemas heterogéneos. El término "incompatible" es también usado para mezclas heterogéneas en las cuales las fases separadas pueden ser visualizadas con técnicas experimentales.

Las propiedades resultantes de la combinación dependen, además de las propiedades específicas de los constituyentes, de la morfología de la mezcla (distribución de fases, tamaño y forma de la partícula dispersada, etc.). El mayor problema asociado con la morfología es la inestabilidad intrínseca en el estado fundido, o sea, se adapta continuamente por sí misma a cambios por ejemplo, en el esfuerzo cortante y la temperatura.

El PP es un polímero no tóxico, reciclable con excelente procesabilidad y costo relativamente bajo. Tiene, sin embargo, poca resistencia al impacto, particularmente a bajas temperaturas. Para mejorar su comportamiento al impacto, el PP puede ser mezclado con elastómero de acrilonitrilo-co-butadieno (NBR), copolímero de bloque de etileno-propileno (EPDM), copolímeros de etileno-propileno (EP). Otra forma común para incrementar la resistencia al impacto del PP es mezclarlo con PE, tales mezclas han atraído mucho interés comercial debido al desperdicio de componentes plásticos que son de varios tipos pero principalmente de PE semicristalino y PP, los cuales son usados principalmente para aplicaciones de empaque. La posibilidad de preparación de una mezcla de estos polímeros reciclados con propiedades mecánicas aceptables podrían guiar a un material de más valor.

Debido a la inmiscibilidad (e incompatibilidad) de los polímeros, sus mezclas tienen propiedades mecánicas deficientes por lo que es necesario un compatibilizador. Un compatibilizador consta de dos partes, las cuales son grupos funcionales cada uno miscible o compatible con uno de los polímeros, se espera que sea localizado en su interfase para dar como resultado un incremento de adhesión entre las fases, una disminución de la tensión interfacial y una dispersión más fina del polímero disperso en la matriz del otro.

La miscibilidad de PP con PE depende mucho del peso molecular y estructura molecular de los componentes. La compatibilización de las mezclas de PP/PE puede estar acompañada por la adición de un copolímero, por mezclado reactivo, o por un tratamiento post-mezclado, como es el caso del entrecruzamiento químico, por radiación con electrones o con radiación gamma. La compatibilización de ambos reactivos y la radiación pueden disminuir la cristalinidad de la mezcla. Es muy importante conocer el grado de cristalinidad de la mezcla debido a que puede afectar considerablemente las propiedades mecánicas de ésta.

RADIACIÓN

La radiación es una emisión de energía por medio de la cual un núcleo inestable se transforma en uno más estable debido a la pérdida de energía. El descubrimiento de la radiactividad por el científico francés Henri Becquerel en 1896 suministró evidencias adicionales para entender la complejidad del átomo. Becquerel sabía que ciertas sustancias expuestas a la luz solar se volvían luminosas, a este fenómeno se le conoce con el nombre de fluorescencia. Él investigó lo que sucedía con este tipo de sustancias cuando se ponían en contacto con los rayos X. Becquerel eligió un mineral fluorescente de uranio, lo colocó bajo la luz solar sobre una placa fotográfica que había sido envuelta para protegerla de la radiación directa del sol. Cuando desenvolvió la placa fotográfica, encontró en ella la imagen del mineral. A fines de febrero de 1896, Becquerel erróneamente concluyó que los rayos X podían ser inducidos por la luz solar y emitidos como parte de la fluorescencia. Sin embargo, hubo mal tiempo y tuvo que posponer sus investigaciones. Mientras el sol estaba cubierto por las nubes, guardó el mineral y la placa fotográfica envuelta en la gaveta de su escritorio, el 1o. de marzo de 1896, decidió revelar la placa, esperando no hallar ninguna imagen. Se sorprendió cuando encontró siluetas muy intensas,

entonces concluyó correctamente que el mineral producía radiación espontánea y a este fenómeno lo llamó radiactividad. Posteriormente por sugerencia de Becquerel los esposos Marie Sklodowska Curie y Pierre Curie comenzaron con su experimento que consistía en aislar los componentes radiactivos del mineral llamado peblendá.

Estudios ulteriores acerca de la radiactividad fueron realizados principalmente por el científico británico Ernest Rutherford, que descubrió tres tipos de radiación: alfa (α), beta (β) y gamma (γ). Cada tipo difería de los otros en su comportamiento eléctrico y su capacidad de penetración.

Los rayos gamma son radiación de alta energía al igual que los rayos X; ambos son ondas electromagnéticas o cuantos, difieren de las ondas de radio y de la luz visible por tener una longitud de onda mucho más corta. Los rayos gamma son de origen nuclear mientras los X son extranucleares (por originarse en la nube de electrones que rodea al núcleo). Tanto los rayos X como los gamma tienen una masa en reposo de cero, ninguna carga eléctrica neta, y viajan con la velocidad de la luz. Básicamente son sólo distorsiones en el campo electromagnético espacial, y por esto, actúan eléctricamente con los átomos para producir ionización, aunque no tengan una carga eléctrica neta.

Los términos "radiación ionizante" o "radiación de alta energía" frecuentemente cubren un gran número de diferentes tipos de radiaciones, algunos de los cuales son haces de partículas cargadas, las que directamente ionizan las moléculas del medio irradiado; pero los términos anteriores también se usan para designar otros tipos de radiaciones tales como fotones o partículas sin carga moviéndose rápidamente las que no producen ionizaciones directamente pero son capaces de transferir su energía a partículas cargadas, las cuales por ellas mismas son expulsadas de las moléculas absorbentes y crean trazas de ionización secundaria. Este grupo de radiaciones incluye las ondas electromagnéticas de alta energía (rayos X y gamma) y neutrones. De acuerdo a su definición, las radiaciones "ionizantes" son capaces de producir iones directa o indirectamente en un medio compuesto de elementos comunes tales como aire o agua.

Fuentes de radiación

Existen tres técnicas para producir radiación por medio de isótopos. Un método es colocar en un reactor nuclear un elemento que puede reaccionar produciendo un isótopo diferente del elemento original irradiado [reacción del tipo (n,γ)] o un nuevo elemento. Una reacción del tipo (n,γ) es en la cual el reactivo interactúa con un neutrón (n) para formar el producto más un rayo gamma (γ) .

La segunda técnica es utilizar elementos combustibles de reactores nucleares después de eliminarlos del reactor, almacenándolos por un tiempo corto para que decaigan los productos de fisión de vida corta.

La tercera técnica es la extracción selectiva y concentración de radioisótopos del material de desperdicio que queda después del procesamiento de los combustibles.

Los rayos gamma de un núcleo particular son usualmente emitidos en varias frecuencias discretas, sin embargo, un número de isótopos dan un espectro muy simple de rayos gamma. Así, el cobalto-60 da dos líneas de igual intensidad en 1.17 y 1.33 MeV respectivamente.

Los rayos gamma emitidos por isótopos radiactivos cubren un muy amplio espectro de energías. Los isótopos radiactivos más importantes, los cuales están disponibles como fuentes de radiación en aplicaciones químicas son listados en la tabla 1.

Entre todos los isótopos radiactivos, el cobalto-60 es el más frecuentemente usado como fuente de radiación gamma en estudios de radiación química. La importancia práctica de este isótopo la ha alcanzado por sus ventajas: (1) disponibilidad, (2) rayos γ de alta energía, los cuales son similares en el poder de penetración a la radiación emitida por otras fuentes muy importantes de radiación gamma como es el caso del radio y (3) una vida media de 5.27 años. El ^{60}Co puede ser fácilmente producido en reactores nucleares a través de la reacción nuclear de ^{59}Co (n,γ) . La intensidad de la radiación gamma del cobalto-60 es reducida a 1/10 de su valor inicial al pasar a través de 43.2 cm de agua o 4.1cm de plomo.

Isótopos característicos de emisiones beta y gamma				
Isótopo	Vida media	Energía de radiación emitida, MeV		Método de producción
		β	γ	
H ³	12 años	0.018	—	Li ⁶ (n, α)H ³
C ¹⁴	6400 años	0.156	—	N ¹⁴ (n,p)C ¹⁴
Co ⁶⁰	5.27 años	0.306	1.17 1.33	Co ⁵⁹ (n, γ)Co ⁶⁰
Sr ↓ Y ⁹⁰	19.9 años 61h	0.61 2.18	— —	Fisión U ²³⁵ Sr ⁹⁰ β → Y ⁹⁰
Cs ¹³⁴	2.3 años	0.658(75%) 0.09(25%)	0.561 0.794 a	Cs ¹³³ (n, γ)Cs ¹³⁴
Cs ¹³⁷ ↓	33 años	0.53(95%) 1.19(5%)	— —	Fisión U ²³⁵
Ba ¹³⁷	2.6min	—	0.67	Cs ¹³⁷ β → Ba ¹³⁷
Ta ¹⁸²	111 días	0.525	0.066 1.223	Ta ¹⁸¹ (n, γ)Ta ¹⁸²
Ir ¹⁹²	74.5 días		0.15 a 0.65	Ir ¹⁹¹ (n, γ)Ir ¹⁹²

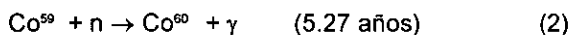
Para proporcionar haces de radiación que se esparzan sobre grandes volúmenes, han sido diseñadas varias fuentes de rayos gamma que se pueden regresar a su lugar original, en este caso la fuente puede ser movida desde el espacio de irradiación dentro de una posición segura. Después es posible colocar un gran número de muestras para irradiación en posiciones bien definidas y si es necesario montar dispositivos de irradiación más elaborados

tales como termostatos, recipientes a presión, aparatos de agitación, etcétera. Posteriormente la fuente es regresada a su posición de irradiación por control remoto.

Otro arreglo de gran versatilidad es la fuente "alberca", este arreglo incluye una o varias fuentes colocadas en un tanque de agua a 3 o 4 metros de profundidad, en este caso, la protección es proporcionada por el agua. Las muestras son irradiadas mediante el arreglo de las fuentes, posteriormente la fuente es regresada al tanque de agua por control remoto.

Otra fuente muy importante de rayos γ es el ^{137}Cs , este elemento es un producto de fisión del uranio. Su vida media es mucho más larga (33 años) que la del ^{60}Co , pero la energía de radiación del cesio es sólo la mitad que la del cobalto y es también mucho más costoso producirlo. Su intensidad es reducida a 1/10 de su valor inicial por 29 cm de agua o cualquier sustancia de densidad y número atómico similar.

La reacción usada en la formación del ^{60}Co es por captura de un neutrón por el ^{59}Co . Se dan dos reacciones de captura:



Alrededor del 99% del isómero de 10 minutos es transformado por transición isomérica a isómero de 5.27 años.

Química de radiaciones

La química de radiaciones estudia el efecto de la radiación ionizante en la materia sin afectar el núcleo porque dicha radiación no tiene la energía suficiente para hacerlo. En cambio la química nuclear estudia la química de las reacciones nucleares, es decir en donde si se ve afectado el núcleo. Por su

parte la radioquímica estudia aquellos procesos químicos en los que están involucrados los radioisótopos.

La investigación de la radiación de alta energía comenzó prácticamente en el momento del descubrimiento de la radiación X y de la radiactividad. La radiación de alta energía incluye partículas atómicas de alta velocidad (electrón, protón, partículas α , neutrones, productos de fisión, etc.) así como radiación electromagnética de alta energía (rayos X y γ), la energía de radiación es mucho más alta que la del potencial de ionización usual de los elementos químicos. Tal radiación ioniza y excita moléculas mientras son absorbidas por la sustancia y el equilibrio es alcanzado otra vez en el sistema vía procesos de difusión y reacciones químicas las cuales siguen varias transformaciones (por ejemplo la formación de radicales libres) de las moléculas excitadas muy reactivas.

Durante la serie de transformaciones los intermediarios pueden reaccionar con las moléculas originales (por ejemplo recombinación) o con otras y formar nuevos productos. También se pueden inducir las reacciones en cadena por los efectos de la radiación.

Rayos gamma

Los rayos gamma y los rayos X son tipos de radiación de la misma naturaleza que la luz visible o ultra-violeta pero de longitud de onda mucho más corta, son ondas electromagnéticas que difieren entre otros aspectos en la forma en que son producidas. Los rayos gamma se originan en reacciones nucleares, mientras que los rayos X son producidos por la excitación o pérdida de electrones orbitales o por la desaceleración de electrones.

Toda energía radiante tiene características ondulatorias similares a las ondas que se mueven en el agua. Un corcho que flote en el agua no es arrastrado por el paso de una onda, sino que se mueve hacia arriba y hacia abajo siguiendo el movimiento de la onda. Esta energía se expresa como el movimiento del agua ascendente y descendente. Al contrario de lo que sucede con las ondas en el agua, la energía radiante no se asocia con los movimientos de la materia pero está asociada con cambios periódicos en los campos eléctrico y magnético que acompañan a la onda. A esto se le conoce con el nombre de radiación

electromagnética. Las ondas de energía radiante se mueven en el espacio con la velocidad de la luz. La intensidad se refiere a la amplitud de la onda.

Partículas β .

Son partículas cargadas negativamente. Tienen la misma masa y la misma carga que el electrón, y pueden considerarse como electrones de alta velocidad. Se originan en el núcleo, a diferencia de los electrones ordinarios que existen en órbita alrededor del núcleo, viajan varios cientos de veces la distancia que recorren las partículas alfa en el aire, y se requieren unos cuantos milímetros de aluminio para detenerlos, la radiactividad β es de esperarse en los casos en que la relación n:p es alta.

EFFECTOS DE LA RADIACIÓN GAMMA EN POLÍMEROS

La radiación de alta energía (γ o electrones) es una técnica conocida para la modificación de polímeros. Los polímeros irradiados experimentan dos importantes cambios químicos principales, reticulación y degradación, los cuales están directamente relacionados a la formación y degradación de la red tridimensional, respectivamente. Estos procesos frecuentemente ocurren simultáneamente, siendo uno de ellos el que predomina.

Muchos polímeros son susceptibles a la degradación y/o reticulación por exposición a la radiación ionizante de alta energía tal como la radiación gamma, electrones acelerados y rayos X, tales como el poliestireno y la polisulfona que son muy resistentes a la radiación, mientras que otros como el polipropileno se degradan fácilmente con ésta. Algunas veces, estos efectos pueden ser usados para obtener una ventaja.

Muchos polímeros después de la exposición a pequeñas dosis de radiación de alta energía, muestran un incremento en la viscosidad, en el peso molecular promedio y en el grado de ramificación.

Si se supone que la reticulación ocurre aleatoriamente, el cambio resultante en el peso molecular, la solubilidad, módulo elástico y el hinchamiento en solventes pueden ser deducidos teóricamente del número de enlaces cruzados. Las primeras dos propiedades dependen de la probabilidad de que una molécula individual sea enlazada a su vecino y la variable relevante es el número promedio de enlaces cruzados por molécula. Por otra parte, la elasticidad y el hinchamiento, dependen del comportamiento termodinámico de cadenas flexibles restringidas en ambas terminaciones y la posición de equilibrio es determinada por la longitud de cadena entre enlaces cruzados, la energía cinética promedio (temperatura) y por el esfuerzo aplicado. Aquí el factor relevante es la densidad de enlaces cruzados a lo largo de la cadena molecular o alternativamente el peso molecular promedio entre enlaces cruzados sucesivos. Las teorías utilizadas para estas últimas propiedades son adecuadas inicialmente para un peso molecular infinito, y éste sólo se alcanza después como un factor de corrección para efectos finales.

Densidad de reticulación.

La suposición básica hecha en la teoría de radiación es que los enlaces cruzados están localizados aleatoriamente a lo largo de las cadenas moleculares. Dentro de cada unidad ellas deben favorecer enlaces individuales, pero la distancia entre enlaces cruzados sucesivos obedecen las leyes estadísticas de una distribución aleatoria con un grado suficiente de exactitud.

La proporción de unidades de cadena principal reticulada por una dosis de radiación r es referida a la densidad de reticulación y es denotada por q . Para un espécimen de polímero que contiene A_1 unidades de cadena el número de unidades reticuladas será entonces qA_1 , pero el número de reticulaciones es sólo $qA_1/2$ debido a que cada enlace cruzado involucra el enlazamiento entre dos de las unidades.

La transferencia de energía de la partícula emitida o fotón, a los átomos del material absorbente (que para este caso es la mezcla PP/HDPE) puede ocurrir por diversos mecanismos, pero para las radiaciones comúnmente utilizadas, los dos mecanismos siguientes son los más importantes: ionización y excitación.

en el caso de la radiación gamma utilizada para irradiar la mezcla produce en ésta ionización.

Ionización. Se denomina así a cualquier proceso del que resulte la eliminación de un electrón del átomo o molécula, quedando por lo tanto el átomo o molécula con carga positiva neta.

Excitación. Es la adición de energía a un sistema atómico o molecular, es decir, cambiándolo de su estado de mínima energía a un estado de excitación. Dependiendo del tipo de interacción, el núcleo atómico o uno de sus electrones orbitales pueden absorber la energía de excitación.

Ordinariamente, los átomos en un material son eléctricamente neutros, por lo que la carga eléctrica neta es igual a cero sin embargo, las radiaciones tienen la capacidad, ya sea de arrastrar uno o más de los electrones de su órbita, o bien desplazar estos mismos a un nivel más alto de energía y en el caso de la ionización queda un átomo con exceso de carga positiva y un electrón libre.

En el caso de la excitación, el átomo excitado puede perder su exceso energético cuando un electrón de una capa más alta de energía cae en la vacante de energía menor creada en el proceso de excitación; cuando esto ocurre, la energía en exceso se libera con un fotón de rayos electromagnéticos (que puede escapar del material, pero por regla general sufre otros procesos de absorción). La excitación nuclear tiene significado únicamente para los neutrones u otras radiaciones de energía relativamente alta.

La efectividad de la radiación en la modificación de polímeros está influenciada por la presencia de oxígeno o aditivos, tipo de radiación usada, grado de cristalinidad del polímero y presencia de disolvente.

Varios estudios han mostrado que el PP experimenta entrecruzamiento y rompimiento de cadena con la radiación, el alcance relativo de los dos procesos aparentemente depende del grado de cristalinidad. El PP se degrada fácilmente durante la irradiación por transferencia directa de energía, en aire conduce a severa degradación oxidativa, decoloración y eventualmente a la fragilidad.

En el caso del PE el entrecruzamiento es más probable porque no tiene átomos de carbono cuaternarios. En presencia de oxígeno, el cual puede reaccionar con los radicales libres que son generados por la radiación, la degradación llega a ser el mecanismo predominante.

Cuando predomina la degradación o rompimiento de cadena sobre la reticulación en un polímero irradiado, el peso molecular disminuye conforme aumenta la dosis.

Los problemas de post irradiación conducen a la fragilidad, decoloración e inestabilidad térmica. El control de la cinética de reacción por radicales es dependiente de la morfología del polímero, en general, y específicamente del grado de cristalinidad, distribución del peso molecular y principalmente de la movilidad de la cadena.

Los polímeros semicristalinos tales como PP no son homogéneos, por lo que llega a ser un sistema de dos fases consistiendo de dominios cristalinos y amorfos incluyendo una discontinuidad en la interfase del cristal.

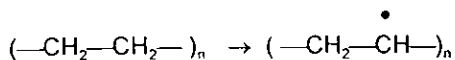
Aunque la energía se deposita en las dos regiones pueden resultar diferencias debidas al oxígeno, estabilizadores y otras especies de radicales activos que son excluidos de la fase cristalina.

El PP cuando es irradiado en aire de 10 a 100 kGy no se decolora, sin embargo, ocurre una coloración amarilla característica en este rango de dosis en la mayoría de los grados comerciales de PP. La formación de color es debida principalmente a la presencia de aditivos fenólicos, los cuales son incluidos en la formulación para inhibir la oxidación de radicales alquilo y peroxi formados durante la irradiación o exposición a alta temperatura. A bajas dosis de absorción el fenómeno de degradación es el principal efecto, mientras que a altas dosis los efectos de ramificación y reticulación de cadena prevalecen. La presencia de polietileno favorece la ramificación y reticulación de la cadena.

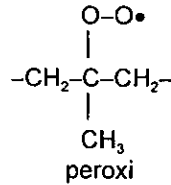
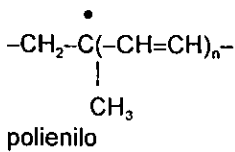
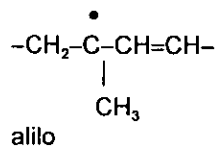
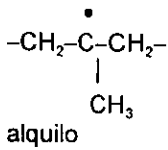
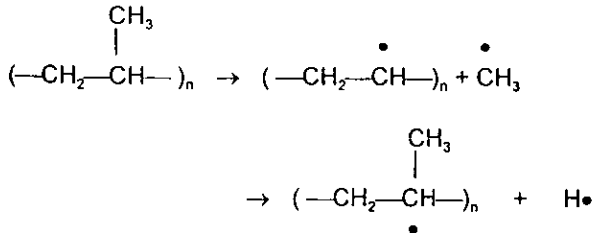
En el caso de las muestras tratadas en el presente trabajo la formación de radicales peroxi es despreciable porque se trabajó a vacío.

Las reacciones se presentan a continuación. .

Iniciación:



Especies de radicales formados durante la irradiación de polipropileno:



Las reacciones de terminación entre cadenas de los dos polímeros son:



donde R son las especies de radicales formadas a partir del propileno.

Existen también las reacciones de terminación entre radicales: R—R.

MECANISMOS DE DISIPACIÓN DE ENERGÍA

Los diferentes tipos de radiación disipan su energía cuando pasan a través de la materia, esta energía es transferida a las moléculas, átomos o partículas subatómicas localizadas en la vecindad de las emisiones de las partículas ionizantes por mecanismos que dependen grandemente del tipo de radiación considerada.

Cuando la radiación electromagnética pasa a través de la materia su intensidad disminuye, primero como un resultado de la dispersión y absorción de energía por algunas de las moléculas irradiadas. Los tres procesos principales de disipación de energía son:

1. El efecto fotoeléctrico
2. Dispersión Compton
3. La producción de pares

1. El efecto fotoeléctrico.

Los rayos X y gamma de muy baja energía son exclusivamente absorbidos por absorción fotoeléctrica. Dicho efecto fue primero observado cuando los electrones fueron emitidos de superficies de metal bajo la acción de la luz ultravioleta. En estos procesos, toda la energía llevada por el fotón es transferida a un electrón de la sustancia irradiada. Este electrón es puesto en movimiento con una energía cinética igual a:

$$E=h\nu-Q$$

donde Q es la energía de enlace del electrón en su orbital.

En el caso de radiaciones ionizantes, $h\nu$ es usualmente mucho mayor que Q, de modo que el electrón adquiere una energía en exceso respecto a la energía de enlace electrónico y como resultado es capaz de liberar varios electrones más de las moléculas a lo largo de su camino; así, en cada acontecimiento fotoeléctrico un fotón desaparece y es reemplazado por un electrón

moviéndose rápidamente y así disipa parte sino es que toda su energía en el medio irradiado.

La probabilidad de absorción fotoeléctrica aumenta rápidamente con la longitud de onda λ de la radiación y con el número atómico Z del medio irradiado. Para los elementos ligeros (H,C,N,O), los cuales constituyen la mayoría de los compuestos orgánicos usuales y plásticos, el proceso de absorción fotoeléctrico sólo llega a ser importante para energías cuánticas por debajo a 0.2 MeV.

2. Efecto Compton.

Para radiación X y gamma de energía media, una gran proporción de su energía es disipada a través de electrones rechazados (Compton). En este proceso, solamente una fracción de la energía del fotón es transferida al electrón, y un fotón ligeramente modificado a mayor longitud de onda emerge de la colisión en una dirección difiriendo por un ángulo θ del fotón original. Los electrones Compton producidos de una radiación de un quantum de energía dado tiene un muy amplio espectro de energías.

La energía total transferida por absorción Compton en cualquier elemento de volumen es directamente proporcional al número total de electrones en ese elemento de volumen. En un medio que contiene exclusivamente elementos ligeros, la absorción Compton predomina para energías de fotón de 0.2 a 2 MeV y la energía total absorbida por gramo del medio es después cercanamente proporcional a su densidad (más precisamente al número de electrones por gramo).

3. La producción de pares.

La producción de pares (que es el tercer tipo de interacción), es mucho más rara que los efectos compton o fotoeléctrico; la producción de pares es imposible a menos que los rayos gamma posean, quantum de energía arriba a $2mc^2$, o por lo menos 1.02 MeV de energía (prácticamente esto no sucede hasta los 2 MeV). En la producción de pares, un fotón gamma sencillamente desaparece en la vecindad del núcleo, y en su lugar aparece un negatrón más un positrón, si hay un exceso de energía en el fotón los dos electrones comparten la energía cinética disponible y se desprenden del átomo a gran velocidad. El electrón se comporta de un modo ordinario, produciendo pares iónicos secundarios, hasta que pierde toda su energía de movimiento. El positrón también produce ionización secundaria tanto tiempo como esté en

movimiento, pero cuando ha perdido su energía y disminuye su velocidad hasta casi detenerse, encuentra un electrón libre (negativo), los dos se atraen por sus cargas y al ponerse en contacto se aniquilan, convirtiéndose la masa de cada uno en energía pura; entonces dos gammas de 0.51 MeV se originan en el sitio de aniquilamiento. El destino final es la absorción fotoeléctrica o dispersión Compton seguida de absorción fotoeléctrica.

PREVENCIÓN DE LOS RIESGOS POR RADIACIÓN EXTERNA.

1. Distancia.

La distancia no es sólo muy efectiva, sino que también en muchos casos, es el mecanismo de protección contra las radiaciones que puede aplicarse con mayor facilidad. En algunos casos, la distancia establecida por el uso de fuentes a control remoto, dará una protección completa.

2. Blindaje.

El blindaje es uno de los principios más importantes para la protección contra las radiaciones. Para poder aplicar los métodos de blindaje se debe comprender la manera en que es atenuada la radiación por un medio absorbente y su disminución depende de la energía de radiación, el medio absorbente específico y el espesor del absorbente atravesado.

3. Tiempo de exposición.

Ocasionalmente pudiera ser necesario trabajar en áreas con niveles altos de radiación, esto puede llevarse a cabo con seguridad limitando el tiempo total de exposición de manera que el valor promedio permisible para un día de trabajo sea proporcional a la dosis semanal máxima que es de 0.1 rad.

La fuente utilizada en el Instituto de Ciencias Nucleares (Gammabeam 651 PT) cuenta con protección contra la radiación y está diseñada para una fuente de cobalto-60 con carga de 200,000 curies sin embargo se manejan 60 000 curies. Los campos de radiación del exterior del cuarto de irradiación dependen de la carga de la fuente y cumplen con las especificaciones de la Asociación Internacional de Energía Atómica y de la Comisión Nuclear Regulatoria de los

E.U.A., por lo que el personal que labora en la fuente cuenta con la seguridad requerida y no hay peligro de irradiación debida a la fuente.

EFFECTO DE LAS RADIACIONES	IONIZANTES
Dosis aguda	Efecto probable
0-25r	No hay lesión aparente
25-50	Cambios hemáticos posibles sin lesión grave
50-100	Cambios hemáticos, cierta lesión, ninguna incapacidad
100-200	Lesión, incapacidad posible
200-400	Lesión e incapacidad, posible muerte
400	Fatal en el 50%
600	Mortal

$$r \text{ (roentgen)} = 2.58 \cdot 10^{-4} \text{ Ckg}^{-1}$$

RECICLAMIENTO DE PLÁSTICOS.

Existen tres métodos básicos de reciclamiento: (1) directo, (2) de plásticos mezclados y (3) los del tipo de empaque de alimentos. En el primer caso, los materiales poliméricos son ordenados, limpiados e incorporados dentro de una resina virgen o usados en alguna aplicación de menor demanda (llamadas reciclaje en cascada). El segundo tipo puede también ser dividido en dos subgrupos principales, en el cual el primero es el procesamiento directo de plásticos no ordenados dentro de cualquier plástico, mientras el segundo implica un ordenamiento parcial, limpiado y subsecuentemente combinado para generar materiales plásticos de mayor grado. Finalmente el reciclado de empaques de alimentos puede involucrar la depolimerización o pirólisis.

Compatibilización.

La compatibilización es un término general que describe varias operaciones que son para producir aleaciones con propiedades optimizadas, estables y reproducibles. La compatibilización involucra una adición de compatibilizador,

una reacción química entre los componentes de la combinación o un proceso de deformación a alto esfuerzo.

Lo más difícil para reciclar plásticos es la mezcla de desperdicios postconsumidor que contienen muchos tipos de plásticos diferentes. Esto hace inadecuado el reciclamiento por técnicas convencionales usadas para resinas que no se encuentran mezcladas. La tecnología ha sido desarrollada para recuperar los constituyentes más valiosos y más rápidamente identificables de las mezclas de corrientes de desperdicio, tales como contenedores de bebidas no alcalinas y leche, hechas principalmente de PET o HDPE. Estos contenedores constituyen una fracción apreciable de desperdicio postconsumidor y pueden ser identificados por su tamaño y forma, tanto que es factible separarlos manualmente o por principios automáticos como por equipos ordenadores con detector infrarojo. Las combinaciones de polímeros termoplásticos reciclados recuperados de desperdicios domésticos y comerciales contienen 55-75% en peso de PE y/o PP.

La miscibilidad está limitada a un grupo específico de condiciones (tales como la configuración de moléculas poliméricas, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura, presión, tensión, aditivos, etc.) por lo que predomina la inmiscibilidad en la mayoría de las mezclas, requiriendo compatibilización. La aleación de combinaciones de polímeros involucra varias operaciones que resultan en aleaciones caracterizadas por grupos estables y reproducibles. Debido a que el comportamiento del material depende no sólo de los ingredientes y de su concentración, sino también de la morfología, los requerimientos para tales propiedades significan que la morfología debe ser estable, sin cambiar por las condiciones de procesamiento, o que los cambios deben ser reproducibles.

La combinación en el estado sólido requiere de un mezclado mecánico eficiente e intensivo de los componentes de la mezcla inmisible, luego la estabilización de la morfología obtenida. La estabilización puede ser alcanzada por medios químicos (recombinación de radicales libres, reticulación por irradiación) o físicas (por cristalización controlada). Estas aleaciones tienen un módulo más alto y una fractura mecánica diferente a las observadas en las mezclas fundidas.

Aunque la primera función de la compatibilización, es la reducción de la tensión interfacial, es relativamente simple y puede estar acompañada de los métodos anteriormente mencionados, las otras dos funciones son la estabilización de la morfología y el mejoramiento de la adhesión interfacial en el estado sólido, pueden o no ser simultáneamente alcanzados.

La estabilización de la morfología puede estar acompañada por reticulación parcial de cualquiera de las tres fases: matriz, dispersa, interfase. La reticulación puede ser química, térmica o radioquímica.

La tercera función de la compatibilización, es el mejoramiento de la adhesión en el estado sólido, puede estar acompañada de la verificación de la concentración apropiada de enlaces covalentes que atraviesan la interfase por la introducción de un compatibilizador que puede actuar como un adhesivo entre dos polímeros, y/o por control de la morfología, especialmente de combinaciones semicristalinas.

El presente capítulo representa el fundamento teórico para poder realizar los objetivos, como ya se mencionó, el principal problema es la inmiscibilidad de la combinación de PP y HDPE lo cual impide que sus propiedades sean buenas, por lo que se intenta compatibilizar la mezcla por medio de la radiación gamma y así mejorar sus propiedades y poder aprovechar los componentes juntos en una mezcla que presente propiedades de ambos componentes.

CAPÍTULO 2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

El análisis térmico incluye un grupo de técnicas en las cuales una propiedad física de una sustancia es medida como una función de la temperatura mientras la sustancia está sujeta a un programa de temperatura controlada.

Una de las técnicas mas ampliamente utilizadas para medir la temperatura de transición vítrea (T_g) y la de fusión (T_m) es la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta es una de las técnicas modernas analíticas mas fáciles de usar: se requiere una preparación mínima de la muestra y la información cuantitativa puede ser obtenida de solo unos cuantos miligramos de material.

Una de las mayores ventajas del DSC es que permite estudiar una variedad de geometrías de muestra: películas, polvos, granulos y materiales fundidos.

En este método el material y la muestra de referencia están sujetos a una temperatura controlada cercana a la programada que es la temperatura establecida por el operador a la cual la temperatura controlada debe permanecer sino igual cercana. Se usan calentadores individuales para mantener temperaturas idénticas para los dos pequeños contenedores de platino -uno contiene una pequeña muestra de polímero (10 a 30mg) mecánicamente sellada en un pequeño contenedor de aluminio y el otro contenedor está vacío (referencia). En el momento en que ocurre una transición en la muestra, la energía térmica es adicionada o sustraída de los contenedores de la muestra o de la referencia para mantenerlos a la misma temperatura durante un ciclo de calentamiento programado (el rango depende del equipo, accesorios y rango de temperatura utilizado) que luego es registrado en una gráfica como una función de la temperatura.

Debido a que la energía que entra es precisamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o involucrada en la transición particular, un registro de

este balance de energía produce una medición calorimétrica directa de la energía de transición.

Un proceso endotérmico o uno exotérmico en la muestra provoca a una desviación de temperatura entre los contenedores. Esto activa un controlador proporcional para que el calor eléctrico abastecido a la muestra sea disminuido o aumentado por ajuste de la cantidad que ha sido generada o consumida durante la transición. La señal medida es la que mantiene la diferencia de temperatura entre los dos contenedores. Las temperaturas individuales no pueden ser hechas exactamente iguales debido a que el controlador proporcional es activado sólo si hay una diferencia de temperatura. En otras palabras, la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia es al mismo tiempo, la desviación del valor establecido, dado por el programa, lo cual activa el circuito de control y la señal medida para la cual la energía de calentamiento de compensación es proporcional. Esto significa que al igual que en la energía de compensación del DSC existe una diferencia de temperatura entre los soportes de la muestra y la referencia, justo como es el caso con el flujo de calor del DSC. En contraste, para dicho flujo de calor del DSC la diferencia de temperatura es reducida por medio del controlador; los errores típicos del flujo de calor del DSC se deben a la diferencia de temperatura, pero son reducidos a una pequeña cantidad.

TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

La temperatura de transición vítrea cualitativamente corresponde al inicio del movimiento coordinado de pequeño alcance de las cadenas de polímero. Dicha temperatura depende de muchos factores incluyendo los tratamientos previos de la muestra y el método y condiciones de la determinación. Dicho método debe estar relacionado con el tipo de uso final del material.

Tener un material que se halle por encima o por debajo de su T_g es importante por sus propiedades y sus usos finales. La T_g es una de las propiedades físicas de un polímero amorfo.

La transición vítrea es exhibida por polímeros amorfos o por las regiones amorfas de polímeros parcialmente cristalinos cuando un estado viscoso o elástico es transformado a un estado duro y frágil similar al vidrio. La transición

no es una transición de fase termodinámica de primero ni segundo orden debido a que ni el estado vítreo ni el viscoso están en un estado de equilibrio. La transición vítrea de polímeros es observada por DSC como un aumento escalonado en la capacidad calorífica de la muestra durante el calentamiento debido a un mejoramiento del movimiento molecular en el polímero.

Dicha transición puede ser difícil de medir por varias razones. La Tg de un polímero parcialmente cristalino, tal como el polietileno o polipropileno, es difícil de detectar por DSC cuando el mejoramiento del movimiento molecular en las regiones amorfas está restringido por las regiones cristalinas. El movimiento restringido de las regiones amorfas puede ser observado usando otras técnicas, tales como análisis mecánico dinámico (DMA) o resonancia magnética nuclear (NMR). En polímeros densamente reticulados es difícil observar la transición vítrea debido a la restricción del movimiento de la cadena principal.

En sistemas compuestos de varios polímeros amorfos incompatibles puede ser difícil medir la Tg del componente menor debido a su relativamente baja concentración.

Relación de Tg con la estructura.

Las temperaturas Tg y Tm están fuertemente influenciadas por la estructura química de la unidad de repetición. En general, ambas aumentan con la disminución de la flexibilidad de la cadena de polímero. La flexibilidad disminuye por la incorporación de grupos voluminosos sustituyentes o grupos no rotacionales en la cadena principal.

Dependencia de la Tg con el peso molecular.

Hay un aumento en la Tg con el peso molecular hasta un valor límite, éste es generalmente alcanzado en el rango de 10^3 - 10^4 g/mol.

Dependencia de la Tg con la composición.

Cuando un segundo componente, que puede ser otro polímero o un aditivo de bajo peso molecular es combinado para formar una mezcla homogénea, la Tg de dicha mezcla será dependiente de la cantidad de cada componente y de la Tg del segundo componente.

La simple regla de mezclas es una buena aproximación para combinaciones de dos o más polímeros.

En las combinaciones, la aparición de una o dos regiones (suponiendo dos componentes amorfos) es tomada para relacionar la compatibilidad o incompatibilidad respectivamente. La Tg del componente A en una combinación puede no ser la de A-puro (para historias térmicas equivalentes) implicando algo de solubilidad de B en A.

Punto de fusión

Aunque los cristales funden sobre un rango de temperatura, hay una temperatura arriba de la cual los cristales no pueden existir; este es el punto de fusión.

El punto de fusión de un polímero es tomado como la temperatura mas alta a la cual la cristalinidad puede ser detectada en el material. A más grandes secuencias de cadenas de polímero en los cristales, mayor es su punto de fusión.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y CRISTALINIDAD.

Los rayos X son fotones de alta energía que tienen longitud de onda $\lambda = 0.5-2.5\text{\AA}$ que interactúan con los electrones. La difracción de rayos X es una técnica de caracterización de polímeros ampliamente utilizada y que puede proporcionar información relacionada a los estados cristalino y amorfo.

Este método depende sobre todo del carácter de la onda de rayos X y el espaciamiento regular de los planos en un cristal. Aunque los métodos de difracción pueden ser usados para análisis cuantitativo, son más ampliamente utilizados para identificación cualitativa de fases cristalinas.

Los espectros de emisión y absorción de rayos X son simples y todos los elementos tienen patrón similar. Esta simplicidad relativa del espectro es explicada por el hecho de que dicho espectro resulta de transiciones entre niveles de energía de los electrones más internos en el átomo. Existen sólo unos pocos electrones en estas capas y los niveles de energía resultantes son limitados, así alcanzan sólo unas pocas transiciones permitidas. Existe sólo una capa k, los electrones l están agrupados de acuerdo a su energía de enlace en tres subniveles y la capa m consta de cinco subniveles.

Cuando el haz de rayos X es enfocado sobre un material, cada átomo en un cristal dispersa un haz de rayos X incidente en todas direcciones. Algunos electrones serán absorbidos, algunos serán transmitidos sin ser modificados, mientras que otros serán dispersados debido a la interacción con los electrones. Debido a que los cristales más pequeños contienen un mínimo de átomos, la oportunidad de que estas ondas dispersadas puedan interferir constructivamente puede ser casi cero, excepto por el hecho de que los átomos en los cristales están arreglados en una forma regular y repetitiva. Esta interacción resulta en un patrón de dispersión que es una función del ángulo de dispersión, usualmente designado como 2θ . El patrón de dispersión proporciona información sobre la distribución de densidad de electrones y, por lo tanto, las posiciones de los átomos en un polímero.

Los átomos localizados exactamente sobre los planos del cristal contribuyen principalmente a la intensidad del haz difractado; los átomos exactamente a medio camino entre los planos ejercen máxima interferencia destructiva y los de alguna localización intermedia interfieren constructivamente o destructivamente, dependiendo de su localización exacta, pero con menos que su máximo efecto. Además, la energía de dispersión de un átomo por rayos X depende del número de electrones que posean. Así, la posición de los haces de difracción desde un cristal depende sólo del tamaño y forma de la unidad repetitiva de éste y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y la localización de éstos en la unidad repetitiva fundamental, por lo tanto, dos sustancias no tienen patrones de difracción absolutamente idénticos

cuando se consideran la dirección e intensidad de todos los haces difractados; sin embargo, los compuestos orgánicos complejos pueden tener patrones similares. El patrón de difracción es así una "huella digital" de un compuesto cristalino, y dichos componentes en una mezcla pueden ser identificados individualmente.

El concepto de cristalinidad de un polímero está basado en la estructura de éste, la cual involucra la suposición de que las regiones cristalina y amorfa puedan ser distinguidas.

La medición de la cristalinidad de un polímero no tiene un valor absoluto y este valor varía con la técnica experimental utilizada para determinarla. Una estimación de la cristalinidad puede ser hecha también por datos de DSC mediante la medición de la entalpía del proceso.

DENSIDAD

La densidad se puede determinar por el método de flotación, el cual consiste en igualar la densidad de una mezcla de disolventes con la del polímero. El procedimiento se describe en el capítulo 4.

CAPÍTULO 3. PROPIEDADES MECÁNICAS

EXTRUSIÓN

La extrusión es el proceso de forzar el material a través de un dado. Muchos materiales diferentes son procesados por extrusión: metales, materia prima para alimentos, cerámicos y plásticos. La máquina en la cual es llevado a cabo este proceso es un extrusor. El extrusor es indiscutiblemente la pieza más importante de la maquinaria en la industria del procesamiento de polímeros. Son utilizados muchos tipos diferentes de extrusores para plásticos, algunos de los principales son los extrusores de tornillo, los de disco y los reciprocantes. Los extrusores de tornillo constan de al menos un tornillo de Arquímedes (tornillo sin fin), que rota en un contenedor estacionario. Los extrusores de un solo tornillo son los más comunes en la industria de plásticos.

El extrusor estandar de un solo tornillo opera en forma continua, lo cual es benéfico en la producción de grandes longitudes de producto con forma de sección transversal constante tal como un tubo, una película y perfiles. Una vez que el extrusor ha alcanzado la estabilidad a las condiciones de operación, el proceso requiere poca atención del operador (19).

Descripción del proceso.

Existen seis principales funciones ejecutadas en extrusores de tornillo: transporte de sólidos, fusión o plastificación, transporte de fundidos o bombeo, mezclado, devolatilización y formado (formación del terminado).

La devolatilización no es ejecutada en todos los extrusores, sólo en los diseñados especialmente para extraer compuestos volátiles del polímero por lo que no se describirá esta función.

Otras dos funciones que no siempre son ejecutadas en los extrusores, son el transporte de sólidos y la fusión. Algunos extrusores son cargados con polímero fundido y su única función es mezclar, bombear y forzar el material a través de una salida. La mayoría son alimentados con material sólido, por lo que el transporte de sólidos y la fusión son funciones importantes.

Transporte de sólidos.

Los sólidos son transportados en dos regiones: el receptor de alimentación y el extrusor de tornillo. El transporte de sólidos en el receptor de alimentación es generalmente un flujo a gravedad de partículas de polímero; el material se mueve hacia abajo al receptor de alimentación por su propio peso.

Una vez que la carga de polímero cae dentro del canal del tornillo, el mecanismo de transporte cambia de transporte por gravedad inducida a arrastre inducido. El polímero se mueve hacia adelante como resultado de la rotación del tornillo en el contenedor estacionario.

Fusión.

La zona de transporte de sólidos termina cuando la temperatura en el lecho sólido alcanza el punto de fusión del polímero y una película delgada de polímero fundido comienza a formarse. La fusión comenzará debido al calor conducido por los calentadores del contenedor y por el generado por fricción a lo largo de la superficie del tornillo y del contenedor. Frecuentemente es posible iniciar la fusión sin aplicación de cualquier calor externo de los calentadores del contenedor, usando únicamente la generación del calor por fricción.

Las dos mayores fuentes de calor para la fusión son la generación de calor por la viscosidad en la película fundida y el calor conducido desde los calentadores del contenedor.

Los polímeros amorfos son un poco más sensibles a la viscosidad a temperaturas elevadas. La viscosidad de fusión de polímeros semicristalinos tiende a ser menos sensible a la temperatura. La relación de fusión depende mucho del espesor de la película fundida, así, para mantener un buen comportamiento de fusión, es importante mantener una pequeña banda de líquido en la región de fusión del extrusor. Desafortunadamente, el desgaste del tornillo y del contenedor frecuentemente ocurre en la región de fusión. El desgaste en esta parte es perjudicial para el comportamiento de fusión en un extrusor y provocará una fusión insuficiente, lo cual, en ocasiones guiará a una temperatura de fusión no uniforme y fluctuaciones de fusión.

Transporte de fluido.

Comienza donde termina la zona de fusión; en el punto donde todas las partículas poliméricas sólidas han fundido. La porción de transporte de fluido del extrusor actúa como una bomba. El movimiento hacia delante ocurre como resultado de la rotación del tornillo.

Formación del terminado.

En esta zona funcional, el polímero es terminado; dicha zona consume presión, la cual se acumula en las zonas funcionales precedentes y es transmitida en esta zona.

Termoplásticos.

Los termoplásticos son polímeros que a temperatura ambiente son sólidos pero se ablandan o funden cuando la temperatura alcanzada es suficientemente alta. Cuando un termoplástico está en estado fundido puede fluir y adoptar la forma de un terminador de extrusión o un molde. Si el producto no es satisfactorio puede ser calentado otra vez para ser reprocesado. La extrusión es la técnica más común para procesar termoplásticos.

Existen dos tipos de materiales termoplásticos: amorfos y semicristalinos. Un termoplástico amorfo no contiene regiones cristalinas altamente ordenadas. Cuando estos materiales son calentados no se funden debido a que no hay cristalitas para fundir. Los polímeros amorfos simplemente se ablandan cuando la temperatura alcanzada es alta, dicho ablandamiento comienza cuando la temperatura alcanzada está por encima del punto de transición vítrea del polímero. Abajo de este punto el material se comporta como un sólido relativamente rígido. Los polímeros semicristalinos contienen regiones cristalinas altamente ordenadas llamadas cristalitas. El rango para el cual el material es cristalino es generalmente descrito por el porcentaje de cristalinidad. Uno de los polímeros más cristalinos es el HDPE, el cual contiene un porcentaje de cristalinidad de alrededor de 90. Cuando un material semicristalino es calentado hasta su punto de fusión los cristales se fundirán. Así, el material semicristalino experimenta una verdadera transición de fase de primer orden (diferente al material amorfo). Debido a que las cristalitas no poseen el mismo grado de perfección cristalina, la fusión no ocurrirá a una sola temperatura sino en un rango. Dicho rango puede ser tan amplio como 36-

144°F (20-80°C). Los ejemplos de polímeros semicristalinos son PE, PP, PET, PBT, PVF₂ y EVA.

La mayoría de los termoplásticos pueden ser extruidos razonablemente bien; sin embargo existen algunas excepciones. Cuando algunos materiales son calentados sobre su punto de fusión, no se transforman en un polímero fundido fluible, un ejemplo es el polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE), este material arriba de su punto de fusión se comporta más como un sólido que como un fundido y como resultado, tal material no puede ser procesado en un extrusor convencional.

Una desventaja de la extrusión es el hecho de que el proceso es algo largo y es como una "caja negra", es decir, los polímeros pueden ser vistos a la entrada y salida del extrusor, pero el conocimiento de la teoría y práctica del proceso completo real todavía no están totalmente entendidos.

PROPIEDADES MECÁNICAS

La producción y uso de los materiales depende, en gran parte, de sus propiedades mecánicas, tales como resistencia, dureza y ductilidad. La selección de un material para una aplicación estructural específica depende de dichas propiedades. La capacidad de un material para soportar una carga estática puede determinarse mediante una prueba de tensión o compresión; de las pruebas de dureza se deduce su resistencia a deformarse permanentemente; de las de impacto se determina la tenacidad del material a las cargas de choque. Las pruebas de fatiga miden el periodo de vida útil de un material sometido a cargas cíclicas; las de fluencia y ruptura bajo carga se efectúan para evaluar el comportamiento de un material sometido a una carga y temperatura elevada por un periodo largo.

Métodos de prueba.

Los métodos de prueba pueden ser clasificados como estáticos (tensión y corte), transientes (tracción y esfuerzo de relajación), impacto (Izod y Charpy) y cíclicos (pruebas de fatiga). Las pruebas estáticas se usan para medir la respuesta a la fuerza cuando una muestra es tensionada, comprimida o cortada

a una velocidad constante. Esto proporciona un medio para caracterizar las propiedades mecánicas de un polímero en términos de módulo, esfuerzo y elongación a la ruptura.

Pruebas estáticas.

Las pruebas estáticas se refieren a aquellas pruebas para las cuales la velocidad de deformación está estacionaria en el tiempo. Mientras las formas de tensión, compresivas o de corte pueden ser empleadas, la prueba de tensión es la más común. En una prueba de tensión típica, una muestra de polímero en forma de hueso es prensada de un extremo y estirada a velocidad constante de elongación desde el otro extremo prensado. La porción de mayor espesor provocará la falla en el centro de la barra y no en los sitios prensados donde la concentración de esfuerzo puede provocar una falla prematura.

Las condiciones y dimensiones de la muestra para las pruebas de tensión están especificadas por la ASTM D638, "Tensile properties of plastics". Para muestras de espesor mayor a 3.2 mm, las condiciones y dimensiones de la muestra son dadas por ASTM D1708, "Tensile properties of plastics by use of microtensile specimens".

La longitud inicial de una sección central contenida dentro de la región estrecha del espécimen en tensión es llamada longitud inicial medida. Durante la deformación, la fuerza es medida como una función de la elongación en el extremo fijo. Usualmente, la respuesta a la tensión es graficada como el esfuerzo ingenieril (nominal), contra la elongación ingenieril (nominal).

Al iniciarse la prueba de tensión, el material se deforma elásticamente; esto significa que, si la carga se elimina la muestra recupera su longitud original. Se dice que el material sobrepasó su límite elástico cuando la carga es de magnitud suficiente para iniciar una deformación plástica, esto es, no recuperable; en otras palabras, el material no recupera su longitud original cuando se elimina la carga aplicada.

El esfuerzo alcanza su máximo en el valor de resistencia máxima a la tensión. En este valor de esfuerzo se forma en la probeta una constricción o "cuello", la cual es una reducción localizada en el área de la sección transversal, en la cual

se concentra todo el alargamiento posterior. Una vez formado este cuello, el esfuerzo ingenieril disminuye al aumentar la deformación y continúa disminuyendo hasta que la muestra se rompe.

El valor de esfuerzo en el cual la deformación ya no es elástica sino plástica, es aquél en el cual la pendiente de la curva de esfuerzo vs deformación se desvía del módulo elástico. Debido a las dificultades que existen para determinar este valor con exactitud, se usan con frecuencia varias aproximaciones. La más común de éstas es el esfuerzo de cedencia convencional, definido por el valor del esfuerzo que produce una deformación plástica de 0.2 %.

CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

A continuación se enlistan los materiales, reactivos y equipo utilizado en la experimentación.

Materiales

Polipropileno (PEMEX)

Polietileno de alta densidad (PEMEX)

Tubos de ensaye

Varilla de vidrio

Reactivos

Xileno

Alcohol isopropílico

Agua destilada

Equipo

Soxhlet

Parrilla de calentamiento

Balanza analítica

Línea de vacío

Extrusor de doble husillo marca Rehomex TW-100

Temperatura máxima del barril: 400°C

Rango de temperatura de las tres zonas de calentamiento: 0-400°C

Diámetro: 1plg

L/D: 25

Capacidad volumétrica: 250g

Tipo de tornillos: cónicos

Potencia: 2400watts

Velocidad de trabajo: 5-200rpm

Difractómetro de polvos Siemens D500

Rango de barrido: 2-70°2 θ

Velocidad de barrido: 1°/min

Radiación: CuK α

Monocromador de grafito

Software: DIFFRAC-AT

Socabim-Siemens versión 3.2

Máquina de pruebas mecánicas universal.

Marca Instron, modelo 1125

Gammabeam 651 PT

Fuente de radiación gamma: cobalto-60

Capacidad de la alberca: 787 ft³

Molino de cuchillas

Marca Colortronic, tipo M82L

Equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Marca TA Instruments

Modelo 2010

Rango de operación: -150°C a 725°C

Tamaño de la muestra: 0.5 a 100mg

La velocidad depende del accesorio usado y del rango de temperatura.

Material de las celdas: Aluminio

rango de temperatura en el que se puede utilizar: -180 a 600°C.

METODOLOGÍA

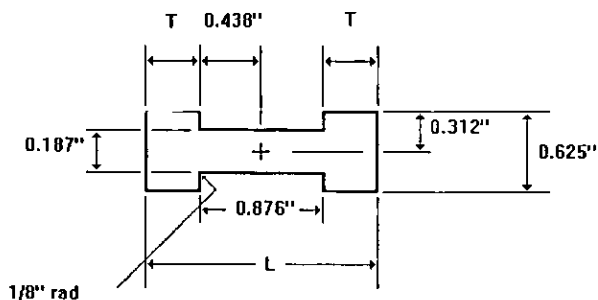
Preparación de las películas.

Se prepararon tres mezclas con las siguientes características:

1. La primera con una composición de 70% de PP virgen y 30 % de HDPE virgen.
2. La segunda con una composición de 70% de PP virgen con 30% de HDPE reciclado.
3. La última mezcla con una composición de 50% de PP y 50% de HDPE ambos vírgenes.

Para prepararlas partiendo de la materia prima en pellets primero se pesaron los componentes, después se molieron en el molino de cuchillas para hacer homogénea la mezcla y posteriormente se extruyeron para obtener películas. Las condiciones de extrusión de las películas fueron temperatura de 220°C en el barril y a la salida (dado) fue de 230°C, el torque fue de 4-6 Nm.

Una vez obtenidas las películas se cortaron los especímenes en el sentido longitudinal de la película para la determinación de las propiedades mecánicas con la ayuda de un suage o troquel en base a la norma ASTM D-1708, dicha norma establece que los especímenes de prueba de microtensión deberán cumplir con las dimensiones y forma según la figura 1.



Tolerancia: ± 0.051 mm (± 0.002 in)
 Espesor: espesor de la película (hoja)
 Longitud mínima de la lengüeta, T: 7.9 mm (0.312 in)
 Longitud mínima, L: 38.1 mm (1.50 in)

Figura 1 Espécimen de prueba

Preparación de la muestra para irradiación.

Los especímenes de prueba junto con pedacitos de la misma película se cortaron y fueron colocados en celdas o ampollitas de vidrio selladas a vacío - como las mostradas en la figura 2 - para ser irradiadas con rayos gamma de una fuente de cobalto-60 (Gammabeam 651 PT). Cada celda fue preparada con un tubo de ensayo y varilla de vidrio unidos por soplado de vidrio. El sellado a vacío se realiza para evitar que la muestra reaccione con el oxígeno y forme peróxidos que provocan la degradación de la muestra.

Las dosis de radiación a las que fueron sometidas las muestras se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 1. Dosis a las que fueron irradiadas las mezclas.

MEZCLA			
	PPv/HDPEv 70/30	PPv/HDPEr 70/30	PPv/HDPEv 50/50
DOSIS (Mrad)	7	10	7
	10	20	10
	15	50	15
	20	100	20
	30	150	34
	40	200	60
	60		150
	150		200
	200		

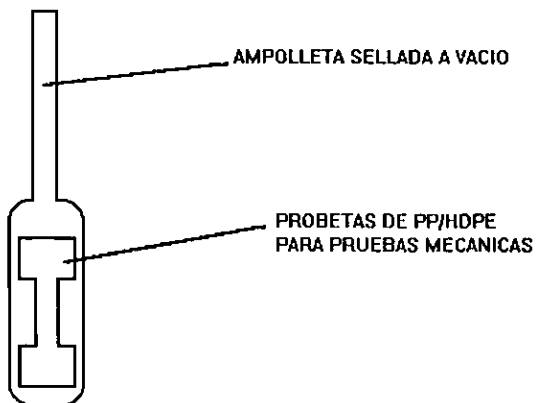


Figura 2 Ampolleta con la muestra.

Pruebas mecánicas.

Después de irradiadas se hizo la determinación de sus propiedades mecánicas en una máquina universal de prueba Instron modelo 1125. Las condiciones de prueba se dan a continuación.

Tipo de prueba: tensión

Velocidad: 10mm/min

Rango de carga: 50Kg

Humedad: 50%

Temperatura: 73°F

La norma ASTM establece que al menos cinco especímenes deben ser probados.

Para la realización de las pruebas de tensión en la máquina Instron se sigue el siguiente proceso: primero se mide el ancho y el espesor de las muestras y luego se sujeta cada extremo de la muestra y la máquina procede a estirla a las condiciones establecidas. Mientras dura el estiramiento de la muestra se va midiendo la fuerza que se ejerce sobre la muestra, se sigue aumentando la fuerza hasta que el material se rompe.

Porcentaje de gel.

La determinación del porcentaje de gel o reticulación se efectuó por medio de la extracción con xileno del polímero que no se entrecruzó. La extracción se realizó en un equipo Soxhlet, a la temperatura de ebullición del solvente (138.35°), durante 30 horas, posteriormente se secó cada muestra y se llevó a peso constante. El porcentaje de gel se calculó en base al polímero que quedó sin disolver:

$$\% \text{ GEL} = (\text{peso final de la muestra} / \text{peso inicial de la muestra}) \times 100$$

DSC

Por medio de Calorimetría diferencial de barrido (DSC) se observó la historia térmica de su temperatura de fusión de los dos componentes. La temperatura de la prueba fue desde la temperatura ambiente hasta 200°C y con una cantidad de muestra de 10-13mg, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La temperatura de transición vítrea no se observó porque para estos componentes se encuentra a temperaturas bajo cero.

Para la determinación del punto de fusión de una muestra se recomiendan de 2 a 10mg de muestra y una velocidad de calentamiento de 5 a 10°C/min

Cristalinidad.

El cambio en la cristalinidad fue observado por medio de un difractómetro de rayos X para poivos a temperatura ambiente, un rango de barrido de 2-70°2θ y una velocidad de barrido de 1°/min.

El rango de barrido 2-70°2θ se refiere al rango de barrido para detectar todos los ángulos difractados por la muestra (2-70°) y al ángulo del haz difractado (2θ). El rango de barrido más común es el de 2-70° aunque para polímeros es suficiente el rango de 2-50°. Las muestras en forma de película deben tener un espesor de 4mm y un espesor de 1plg.

Densidad.

La determinación de la densidad se realizó por el método de flotación descrito a continuación:

En una bureta se pone el disolvente 1 y en otra el disolvente 2, los disolventes deben tener densidad diferente entre sí; uno de los disolventes debe tener una densidad menor al polímero y el otro una densidad mayor. En este caso se utilizaron como disolventes alcohol isopropílico (densidad= 0.782 g/cm³) y agua

(densidad= 1 g/cm³) porque la densidad de los polímeros a determinar se encuentra entre 0.9 y 1.0 g/cm³.

En un matraz esmerilado con tapón se agrega una cantidad medida e igual de cada disolvente, se agrega la muestra y se agita; si la muestra se encuentra arriba se agrega una pequeña cantidad del disolvente más ligero para que baje, si la muestra se encuentra abajo se agrega del disolvente más denso y se agita para homogenizar la mezcla, si la muestra se encuentra exactamente en medio, la densidad del polímero es la misma que la densidad de la mezcla, entonces se toma la temperatura la cual va a ser la temperatura de referencia (Tr).

Se pesa un picnómetro vacío a la temperatura Tr, se pesa el picnómetro con agua a la misma temperatura y finalmente se pesa el picnómetro con la mezcla a Tr.

De la definición de densidad:

$$\delta = m/V$$

donde δ es la densidad, m es el peso de la mezcla en gramos, V es el volumen del picnómetro en ml.

Debido a que la densidad de la mezcla se iguala a la del polímero, la densidad calculada para la mezcla es la misma que la del polímero.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

RESUMEN DE RESULTADOS

Densidad

Los resultados de densidad determinados por el método de flotación son:

$$PPv = 0.901 \text{ g/cm}^3$$

$$HDPEv = 0.9569 \text{ g/cm}^3$$

$$HDPEr = 0.945 \text{ g/cm}^3$$

Tabla 4. % de gel y de cristalinidad.

DOSIS (Mrad)	% de gel			% de cristalinidad		
	v/v 70/30	v/r 70/30	v/v 50/50	v/v 70/30	v/r 70/30	v/v 50/50
0	0	0	0	47.56	52.44	47.56
7	1.7		80.93	50.63		71.62
10	9.31	19.58	12.39	59.06	58.45	71.66
15	19.56		22.34	65.04		72.04
20	26.76	59.86	24.65	62.84	67.92	60.19
30	59.58			59.56		
34			50.42			70.49
40	74.08			63.43		
50		63.93			66.22	
60	74.04		66.62	70.66		65
100		75.87			65.44	
150	77.71	75.13	76.98			
200	79.69	78.36	79.37			

CRISTALINIDAD

La porción cristalina de polímeros produce picos agudos de difracción de rayos X mientras la fase amorfa da un pico de difracción muy amplio. El grado de cristalinidad es estimado de las áreas relativas bajo estos dos tipos de picos. El área de los picos agudos corresponde a la fase cristalina, por lo que el porcentaje de dicha área con respecto al área total representa el porcentaje de área cristalina.

Los resultados de cristalinidad determinados por el método de difracción de rayos X son:

PPv = 56.1%

HDPEv = 60%

Tabla 5. Resultados de punto de fusión por DSC.

Dosis (Mrad)	PUNTO DE FUSIÓN					
	70/30		70/30		50/50	
	PPv	HDPEv	PPv	HDPEr	PPv	HDPEv
0	134	167			134	160
10			131	162	134.3	164.7
15					132.8	161.45
20	133	160	131	160	132.8	159.1
50			131	150		
60	131	144				
100			130	143		
200	132.29		131.82		137.41	

El punto de fusión de la tabla 4 corresponde al punto intermedio del rango en que funde la mezcla, lo cual se puede observar en las gráficas de DSC (7.1-9.6).

Tabla 6. % de elongación.

DOSIS (Mrad)	a la cedencia			a la ruptura		
	v/v 70/30	v/r 70/30	v/v 50/50	v/v 70/30	v/r 70/30	v/v 50/50
0	8.065	7.19	8.87	32.52	29.26	32.89
7	7.371		4.91	12.69		4.91
10	6.48	4.67	5.17	8.0	8.825.7	5.17
15	5.07		4.16	7.27		6.77
20	4.1	2.93	4.5	4.1	2.93	4.05
30	3.44			3.63		
34			4.57			4.26
40	3.503			3.76		
50		2.6			2.597	
60	3.82		4.78	3.82		5.01
100		3.23			3.27	

Tabla 7. Esfuerzo de tensión.

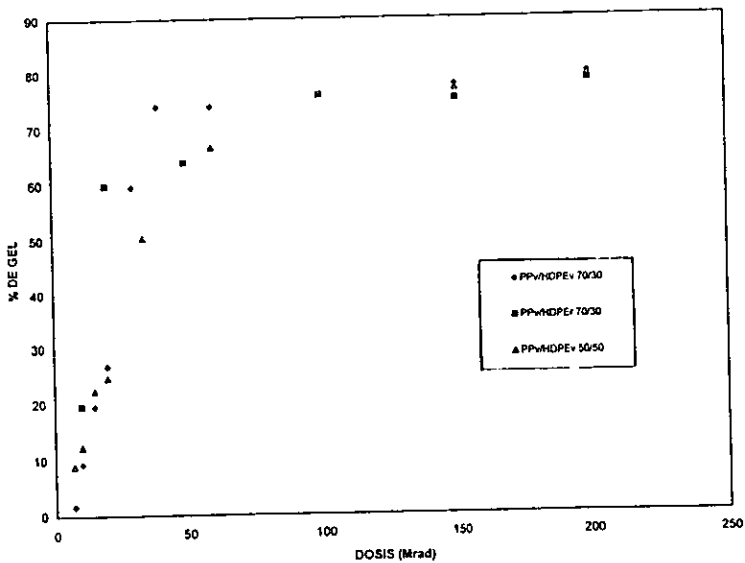
DOSIS (Mrad)	a la cedencia			a la ruptura		
	v/v 70/30	v/r 70/30	v/v 50/50	v/v 70/30	v/r 70/30	v/v 50/50
0	31.94	31.99	27.61	16.65	16.17	15.91
7	30.73		24.84	24.01		23.16
10	30.54	28.65	26.34	25.88	25.04	23.63
15	29.71		24.41	26.77		23.68
20	29.85	24.11	26.64	27.08	25.52	25.4
30	26.87			30.32		
34			24.59			24.59
40	28.78			28.39		
50		22.79			27.02	
60	28.26		24.05	30.36		26.37
100		24.14			27.06	

Tabla 8. Módulo de Young y energía al punto de ruptura.

DOSIS (Mrad)	Módulo de Young			Energía al punto de ruptura		
	v/v 70/30	v/r 70/30	v/v 50/50	v/v 70/30	v/r 70/30	v/v 50/50
0	828.6	527.1	624.5	0.71	0.7	0.64
7	857.3		719.9	0.21		0.1
10	852.2	551.5	763.6	0.11	0.15	0.09
15	907.3		771	0.09		0.11
20	955.1	855	767.7	0.07	0.04	0.12
30	881.6			0.04		
34			762.2			0.09
40	1067			0.06		
50		1010.5			0.03	
60	1086		771.3	0.07		0.1
100		951.5			0.04	

PORCENTAJE DE GEL

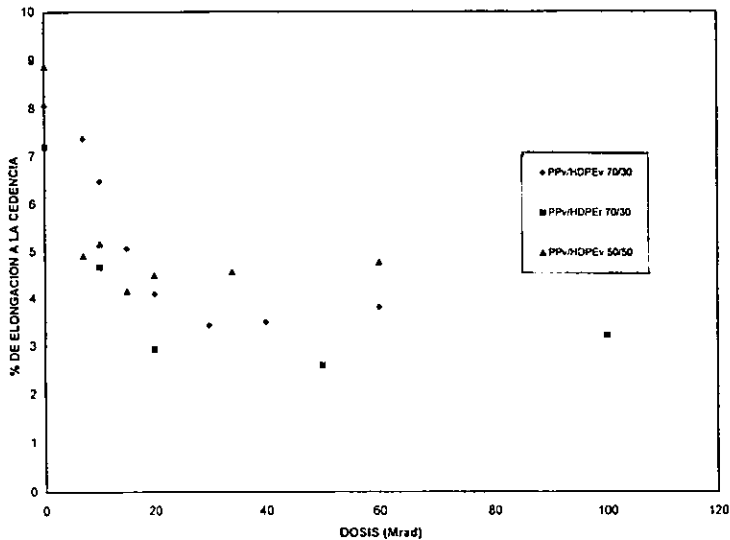
De acuerdo a la gráfica 1 del porcentaje de gel vs dosis, dicho porcentaje aumenta proporcionalmente con la dosis, observándose que a aproximadamente a los 60 Mrad las tres mezclas de PP/HDPE ya no tienen un aumento significativo.



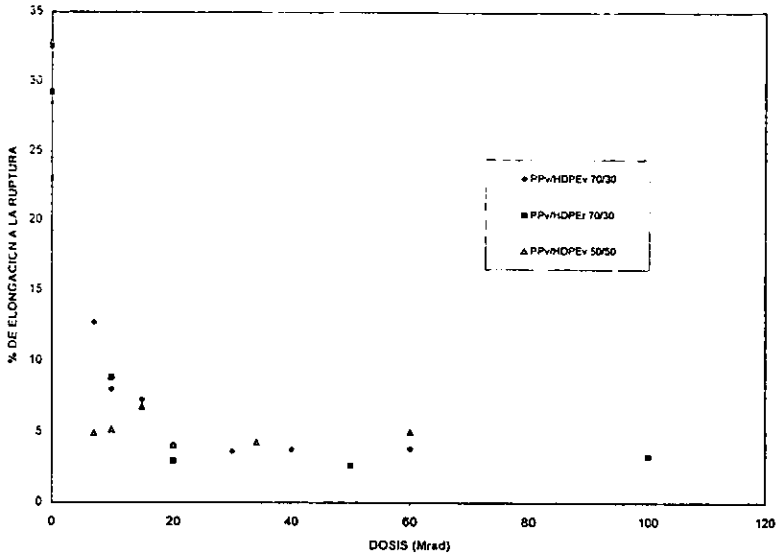
Gráfica 1. Porcentaje de gel en función de la dosis de radiación recibida.

PRUEBAS MECÁNICAS

En la gráfica 2.1 el porcentaje de elongación a la cedencia tiene una tendencia a disminuir conforme aumenta la dosis de radiación recibida, lo cual se debe a la reticulación entre las cadenas de HDPE, entre cadenas de PP y entre las cadenas de ambos polímeros, formando una estructura mas rígida, ésta disminución es mayor para la mezcla que contiene HDPE reciclado, el cual se encuentra mas ramificado, por lo que sufre más radiólisis y por lo tanto mayor número de radicales libres, los cuales pueden dar lugar a más reticulaciones para dosis menores de 20 Mrad lo cual se observa también en la gráfica 1.

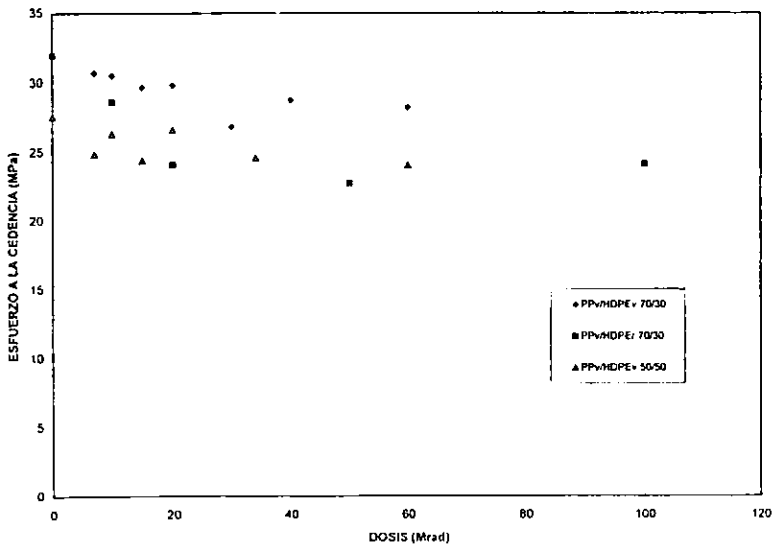


Gráfica 2.1. Porcentaje de elongación a la cedencia.

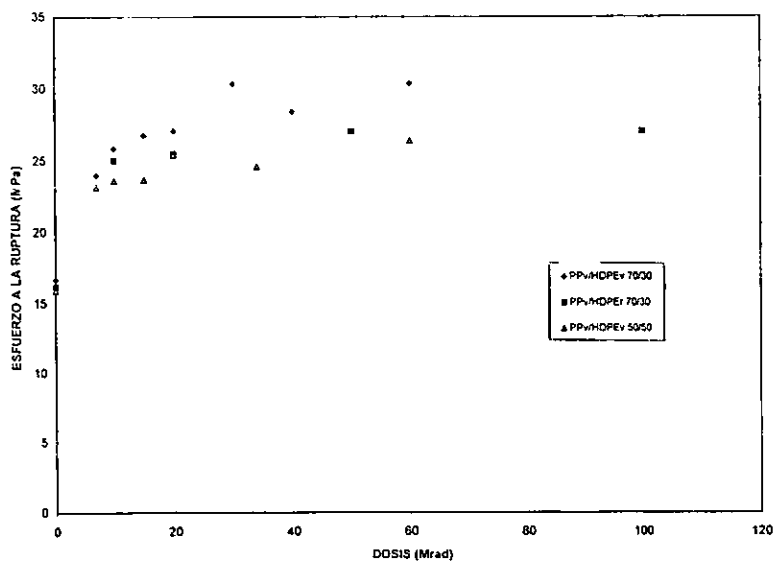


Gráfica 2.2. El porcentaje de elongación a la ruptura muestra un comportamiento similar en todos los casos.

En las gráficas 3.1 y 3.2 se muestran los resultados del esfuerzo a diferentes dosis de radiación.

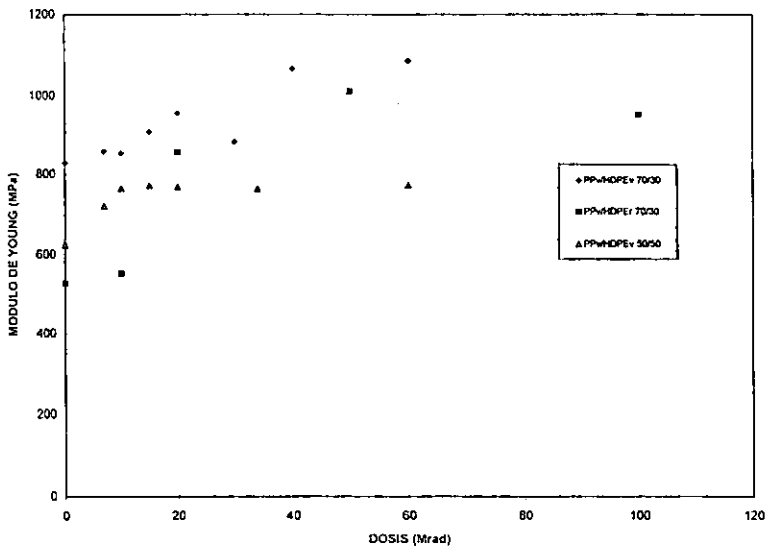


Gráfica 3.1. Cambio en el esfuerzo a la cedencia con la dosis recibida.



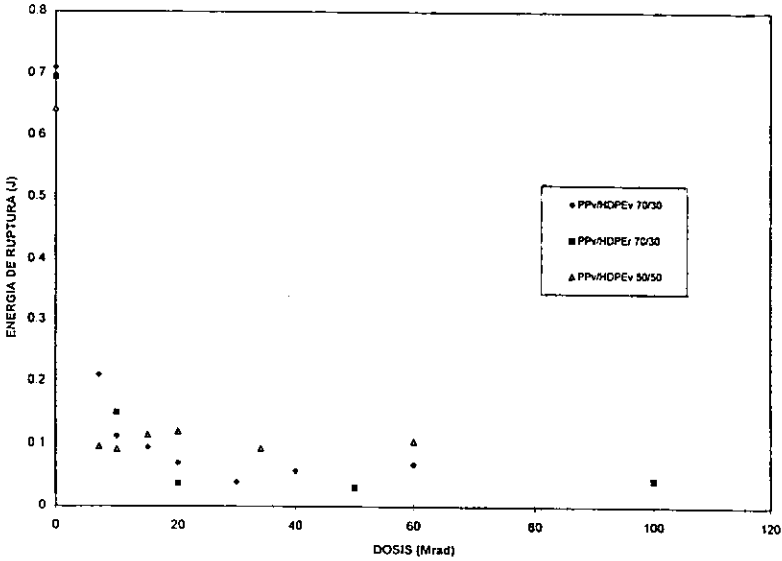
Gráfica 3.2. Cambio en el esfuerzo a la ruptura con la dosis recibida.

El módulo de Young (gráfica 4) aumenta con la dosis hasta 20 Mrad y después permanece constante y aproximadamente igual sucede en todos los casos, esto puede deberse a que en este rango de dosis el porcentaje de gel va incrementándose y después de 20 Mrad permanece constante.



Gráfica 4. Cambio en el módulo de Young con la dosis recibida.

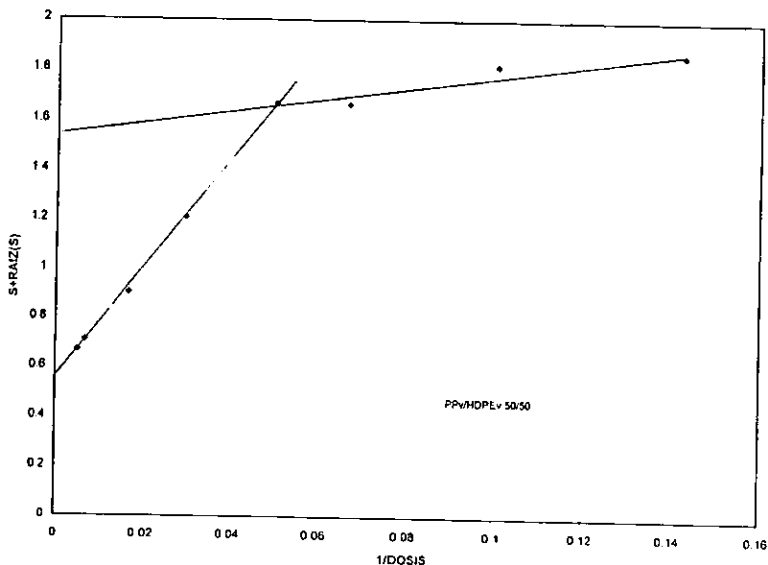
La energía al punto de ruptura presenta una disminución con el aumento de la dosis y aproximadamente a 20 Mrad comienza a permanecer constante (gráfica 5), esto se debe a que el % de gel (reticulación) permanece constante a partir de esta dosis.



Gráfica 5. Cambio en la energía al punto de ruptura con la dosis recibida.

RENDIMIENTO RADIOQUÍMICO

El rendimiento radioquímico de reticulación G_c y de degradación G_d no se puede calcular debido a que se tienen dos polímeros diferentes con G_c y G_d diferentes y ésta es una mezcla de ambos en que pueden reticularse entre ellos mismos o con el otro, pero se obtuvo la relación de degradación o reticulación de las mezclas PPv/HDPEv 50/50 (gráfica 6), PPv/HDPEv 70/30 y PPv/HDPEv 70/30 (tablas 2 y 3), la cual se determina al trazar una recta para dosis altas y otra para dosis bajas y encontrar el valor en las ordenadas al origen.



Gráfica 6. $S + \sqrt{S}$ vs $1/D$. S es la fracción de disolvente y D es la dosis de radiación.

Valores graficados para obtener el rendimiento radioquímico.

Tabla 2. Gd/Gc para las diferentes mezclas

Mezcla	% de gel	fracción de gel	solvente (S) *	S +vS	Dosis (D) en Mrad	1/D
PP/HDPE v-r 70/30	19.58	0.20	0.80	1.69	10	0.10
	59.86	0.60	0.40	1.03	20	0.05
	63.93	0.64	0.36	0.96	50	0.02
	75.87	0.76	0.24	0.73	100	0.01
	75.13	0.75	0.25	0.75	150	0.006
	78.35	0.78	0.22	0.69	200	0.005
PP/HDPE v-v 70/30	1.7	0.02	0.98	1.97	7	0.14
	9.31	0.09	0.91	1.86	10	0.10
	19.56	0.20	0.80	1.69	15	0.067
	26.76	0.27	0.73	1.58	20	0.05
	59.58	0.60	0.40	1.03	30	0.033
	74.08	0.74	0.26	0.77	40	0.025
	74.04	0.74	0.26	0.77	60	0.017
	77.71	0.78	0.22	0.69	150	0.006
79.69	0.80	0.20	0.65	200	0.005	
PP/HDPE v-v 70/30	8.93	0.09	0.91	1.86	7	0.14
	12.39	0.12	0.88	1.82	10	0.10
	22.34	0.22	0.78	1.66	15	0.067
	24.65	0.25	0.75	1.67	20	0.05
	50.42	0.50	0.50	1.21	34	0.029
	66.62	0.67	0.33	0.90	60	0.017
	76.98	0.77	0.23	0.71	150	0.006
79.37	0.79	0.21	0.67	200	0.005	

*La dosis está dada en Mrad. S es la fracción de disolvente

Esto significa que a dosis menores de 20 Mrad compiten los dos efectos y predomina la degradación y este predominio es mayor cuando se utiliza el PEv, lo cual significa que a bajas dosis la reticulación se lleva a cabo en forma mas efectiva cuando se tiene PEr, sin embargo a dosis mayores a los 20 Mrad predomina la reticulación en igual forma para las tres mezclas.

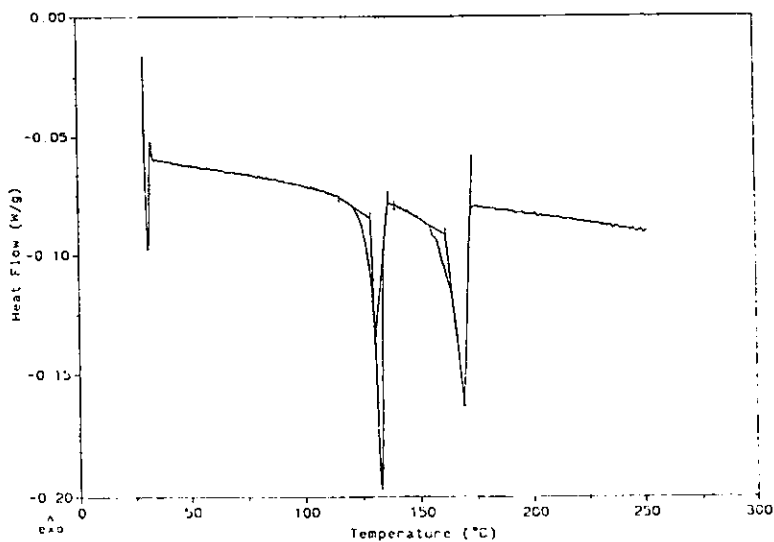
Tabla 3. Rendimiento radioquímico de las mezclas.

Mezcla	Gd/Gc (dosis altas)	Gd/Gc (dosis bajas)
PPv/HDPEv 70/30	0.56	1.36
PPv/HDPEr 70/30	0.6	0.78
PPv/HDPEv 50/50	0.56	1.54

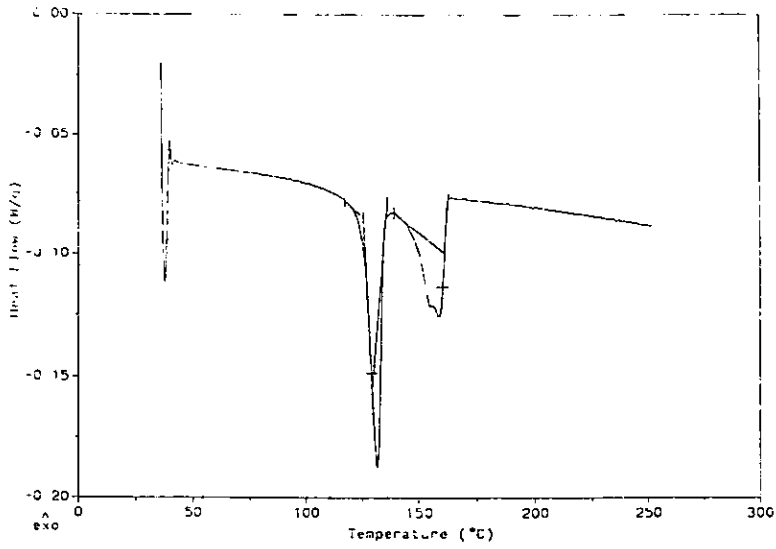
Los valores mostrados en la tabla anterior fueron obtenidos al extrapolar las rectas de la gráfica 6 al eje de las ordenadas, una recta corresponde a altas dosis y la otra a bajas dosis de radiación de la mezcla PPv/HDPEv 50/50. De manera similar se obtuvieron los valores para las mezclas restantes.

DSC

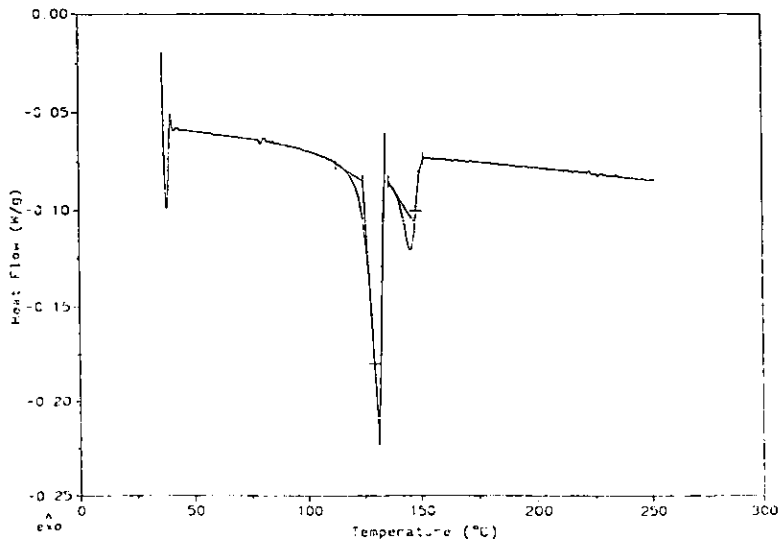
De los resultados de calorimetría diferencial de barrido de PPv/HDPEv 70/30 (gráficas 7.1-7.4) se observa que la mezcla sin irradiar tiene dos puntos de fusión, uno a 134°C que corresponde al HDPE y otro a 167°C correspondiente al PP. Al ser irradiado, el punto de fusión del PE disminuye ligeramente mientras que el del PP va disminuyendo continuamente o va perdiendo cristalinidad y quedando amorfo, a 20 Mrad aparecen dos temperaturas de transición como si tuvieran dos fases cristalinas diferentes y al llegar a 200 Mrad aparece un solo pico como si hubiera un solo material con una misma cristalinidad o que el PP quedó completamente amorfo, la mezcla es perfectamente compatible.



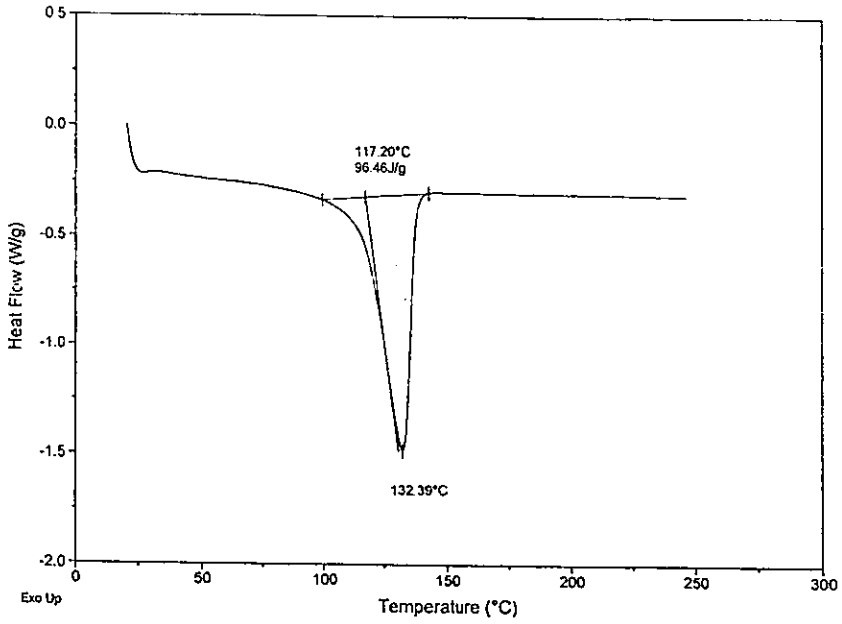
Gráfica 7.1 PPv/HDPEv 70/30 0Mrad. Puntos de fusión: 134 y 167°C.



Gráfica 7.2 PPv/HDPEr 70/30 20Mrad. Puntos de fusión:133 y 160°C.

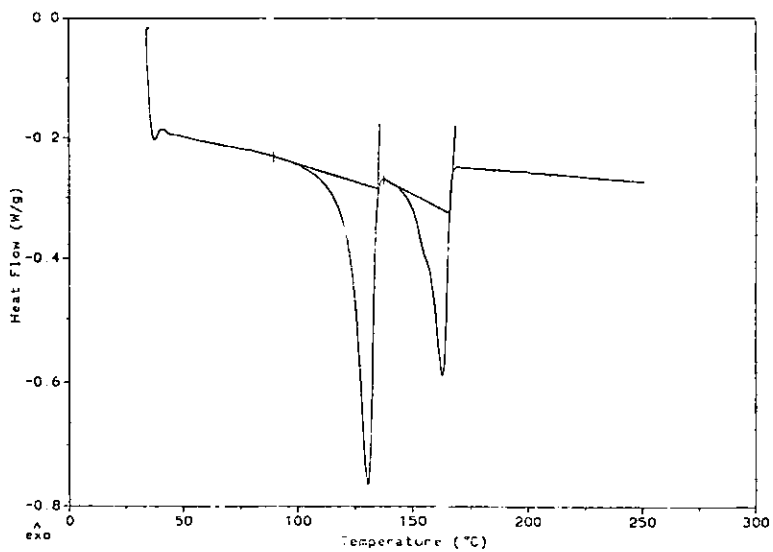


Gráfica 7.3 PPv/HDPEv 70/30 60Mrad. Puntos de fusión: 131 y 144°C.

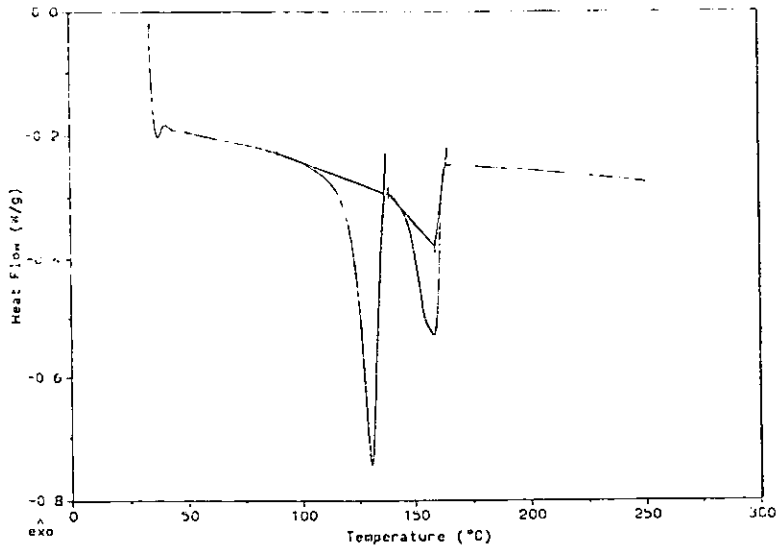


Gráfica 7.4 PPv/HDPEv 70/30 200Mrad. Punto de fusión: 132.29°C.

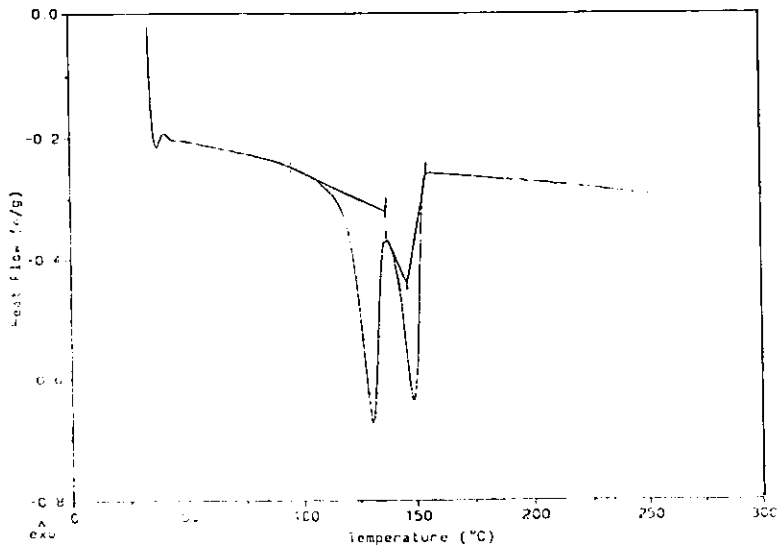
En las gráficas 8.1-8.5 pertenecientes a los resultados de DSC para la mezcla PPv/HDPEr 70/30 se observa el mismo comportamiento, el hecho de que los puntos de fusión del PP disminuya con el aumento de la dosis recibida hace pensar en la formación de un solo material, con una misma cristalinidad.



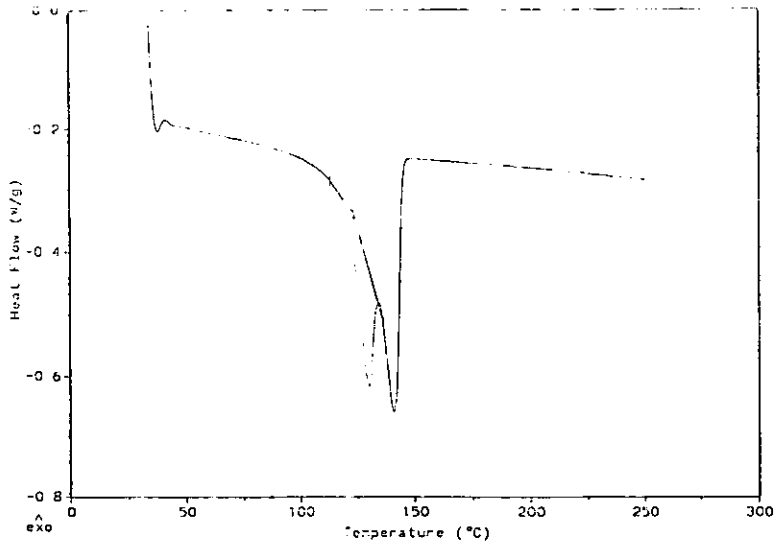
Gráfica 8.1 PPv/HDPEr 70/30 10Mrad. Puntos de fusión: 131 y 162°C.



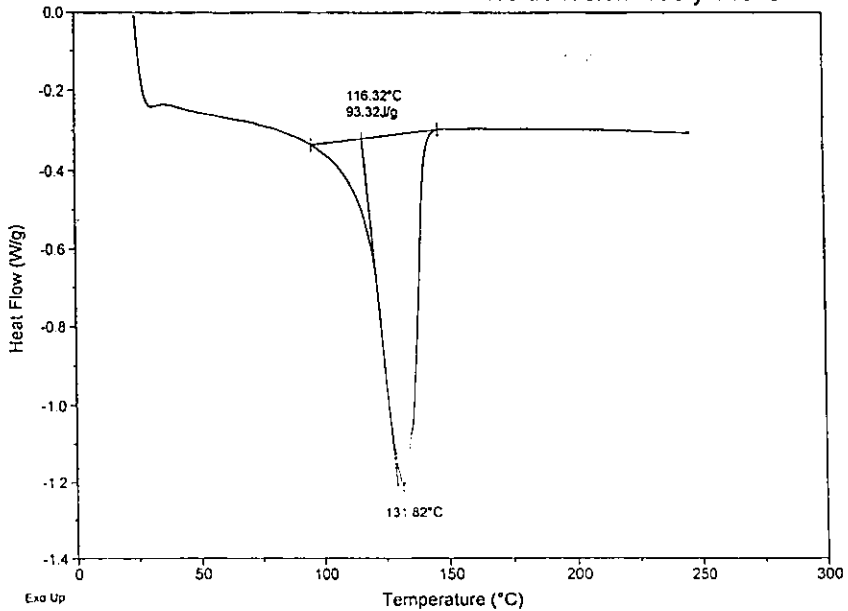
Gráfica 8.2 PPv/HDPEr 70/30 20Mrad. Puntos de fusión: 131 y 160°C.



Gráfica 8.3 PPv/HDPEr 70/30 50Mrad. Puntos de fusión: 131 y 150°C.

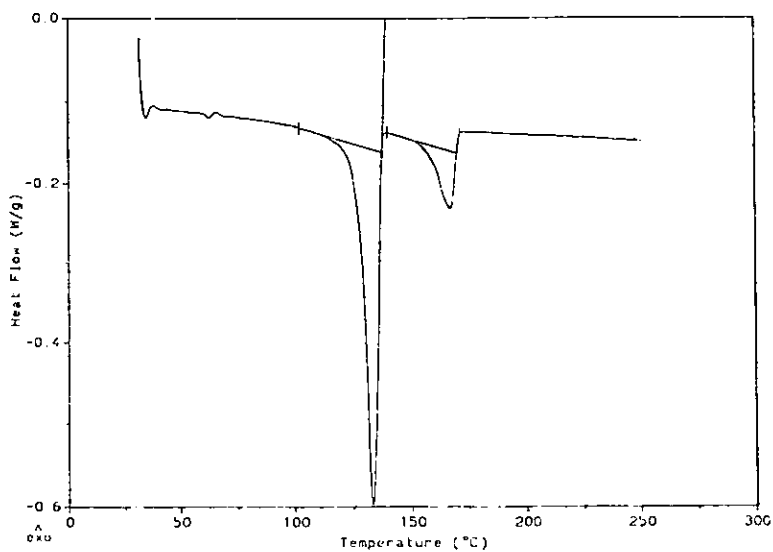


Gráfica 8.4 PPv/HDPEr 70/30 100Mrad. Puntos de fusión: 130 y 143°C

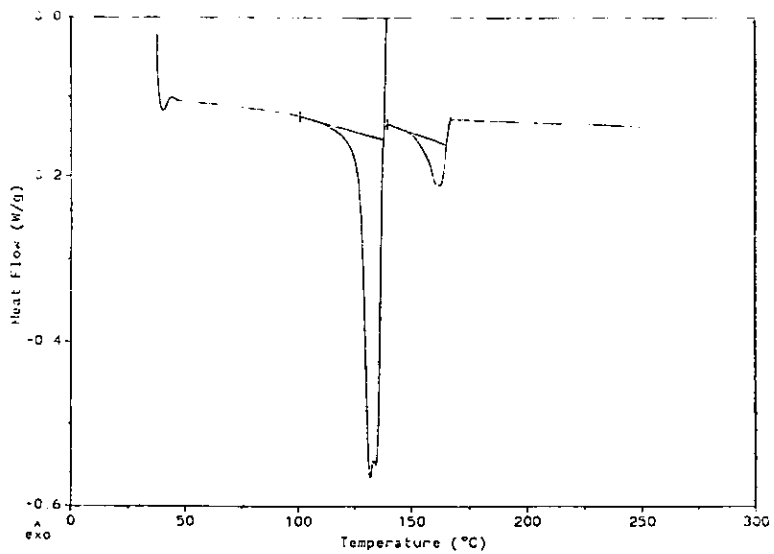


Gráfica 8.5 PPv/HDPEr 70/30 200Mrad. Punto de fusión: 131.82°C

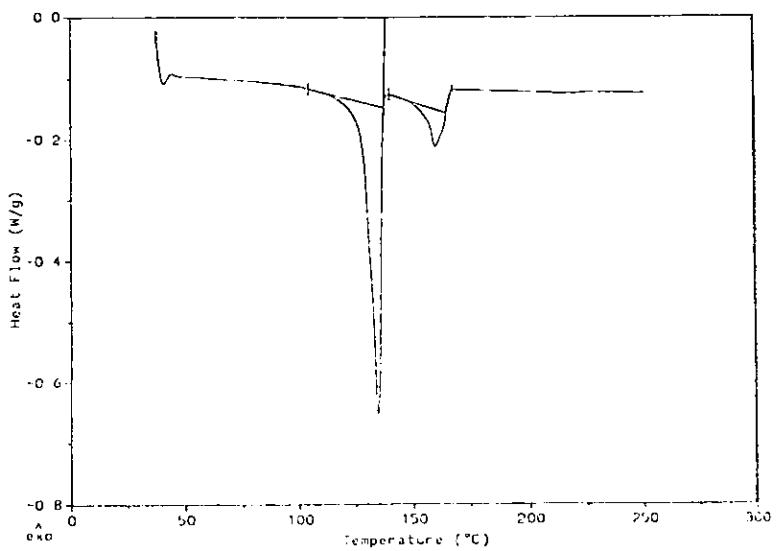
El mismo comportamiento se desarrolla para la mezcla PPv/HDPEv 50/50 (graficas 9.1-9.6), aunque en este caso la temperatura de fusión final a 200 Mrad queda un poco más elevada que cuando se tiene 70% de PP.



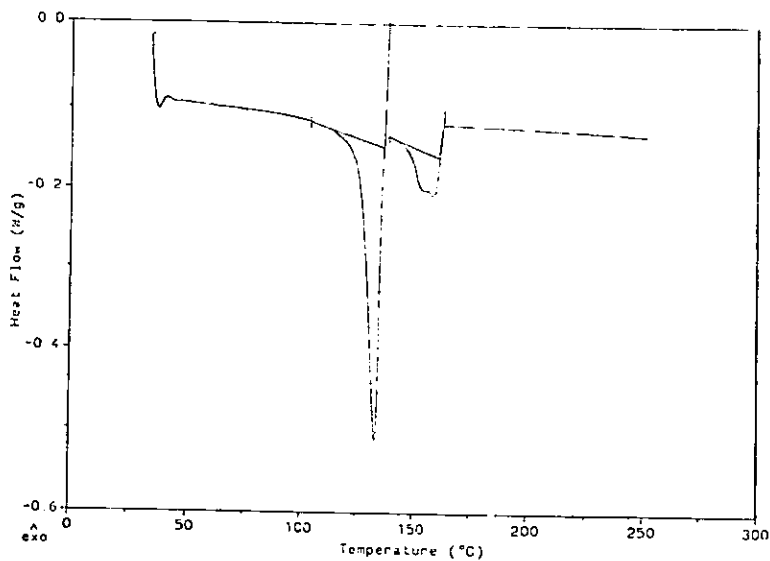
Gráfica 9.1 PPv/HDPEv 50/50 0Mrad. Puntos de fusión: 134 y 160°C.



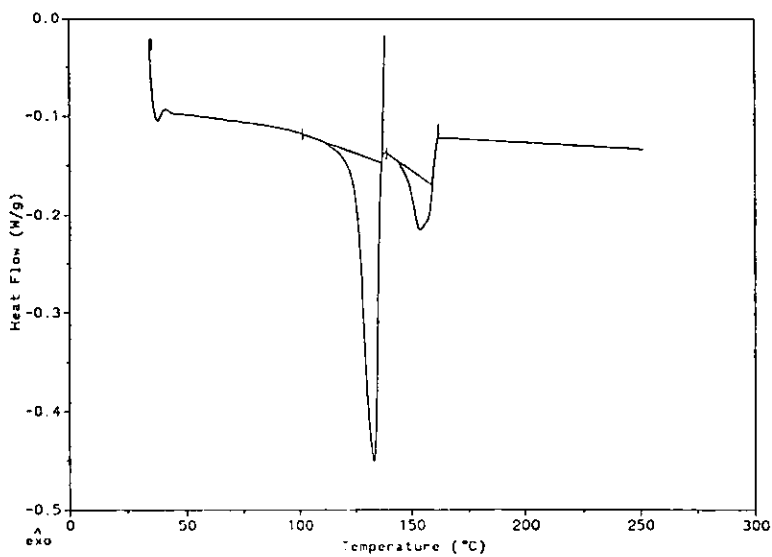
Gráfica 9.2 PPv/HDPEv 50/50 7Mrad. Puntos de fusión: 134 y 160°C.



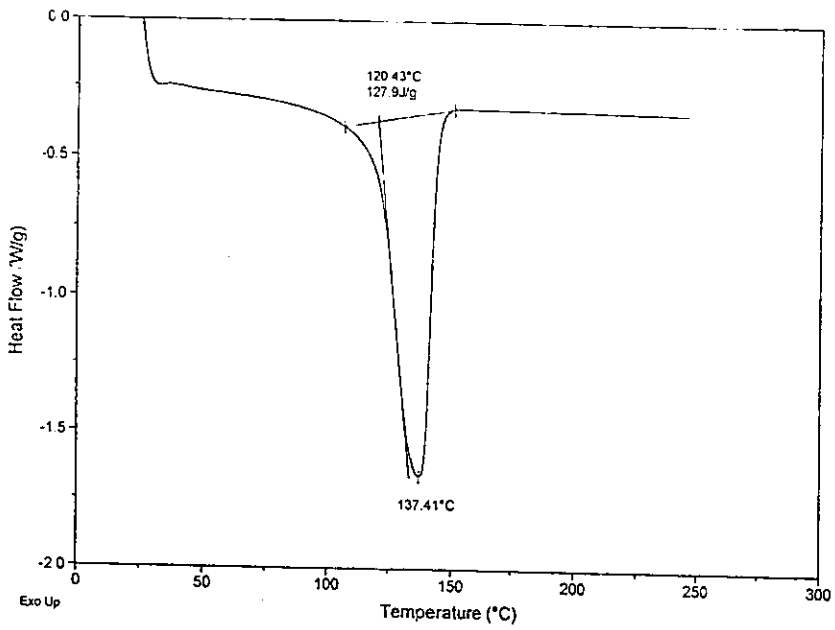
Gráfica 9.3 PPv/HDPEv 50/50 10Mrad. Puntos de fusión: 135 y 158°C.



Gráfica 9.4 PPv/HDPEv 50/50 15Mrad. Puntos de fusión: 134 y 157°C.



Gráfica 9.5 PPv/HDPEv 50/50 20Mrad. Puntos de fusión: 132.8 y 155°C.



Gráfica 9.6 PPv/HDPEv 50/50 200Mrad. Punto de fusión: 137.41°C.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

De acuerdo a la gráfica 1 el porcentaje de gel aumenta hasta una dosis de radiación entre 40 y 60 Mrad y después el aumento de dicho porcentaje es mínimo, obteniéndose un mayor porcentaje para la mezcla PPv/HDPEv 70/30 y el menor para la mezcla PPv/HDPEr 70/30, aunque la diferencia no es muy grande.

De la gráfica 6 observamos que a bajas dosis predomina el proceso de degradación sobre el de entrecruzamiento y a altas dosis el proceso predominante es el de entrecruzamiento, la gráfica pertenece a la mezcla PPv/HDPEv 50/50, sin embargo el comportamiento en las tres mezclas es similar, lo cual lo podemos observar en la tabla 3 que muestra los valores para las tres mezclas en donde notamos una mayor degradación para la mezcla PPv/HDPEv 50/50 y una menor degradación para la mezcla PPv/HDPEr 70/30 a dosis bajas y a dosis altas el predominio de la reticulación con valores semejantes entre las tres mezclas.

Los procesos que se llevan a cabo tanto en los polímeros vírgenes como en las mezclas son el entrecruzamiento o reticulación, la ramificación y la degradación, en la combinación PP/HDPE el polímero que presenta una degradación mayor es el PP a bajas dosis, en dicho polímero el proceso de entrecruzamiento empieza a predominar a partir de los 20 Mrad por lo que a bajas dosis se tiene un % de gel bajo, sin embargo el mayor porcentaje de gel fue de 79.69% para la mezcla 70/30 de ambos polímeros vírgenes, lo cual nos indica que se sigue llevando a cabo también el proceso de degradación.

De las gráficas 2.1 y 2.2 podemos observar que tanto la elongación a la cedencia como a la ruptura disminuyen con la dosis de radiación recibida, de las cuales la que presenta una deformación mayor es la mezcla PPv/HDPEv 70/30 a bajas dosis y a altas dosis la de mayor deformación es la mezcla PPv/HDPEv 50/50.

La elongación es un tipo de deformación y esta deformación es simplemente el cambio en la forma de la muestra sometida a tensión por lo que de acuerdo a los resultados de las pruebas mecánicas las muestras se deforman menos con

el aumento en la dosis, lo anterior se debe a la formación de entrecruzamientos de las cadenas debido a la radiación lo que hace más rígido el material.

En las gráficas 3.1 y 3.2 observamos una ligera disminución en el esfuerzo a la cedencia con la dosis de radiación recibida, la curva que presenta una mayor disminución de ésta propiedad es la correspondiente a la mezcla PPv/HDPEr 70/30 y la menor para la mezcla PPv/HDPEv 50/50. Para el esfuerzo a la ruptura se observa un aumento brusco de 0-10 Mrad y uno ligero después de esa dosis.

La disminución del esfuerzo a la cedencia representa la disminución en la resistencia a la tensión debido a que el material presenta zonas frágiles debidas a la degradación y en ellas es donde se concentra el esfuerzo por lo que el material en el punto de cedencia ya no recupera su forma. Al seguir aumentando la fuerza la muestra se rompe y el valor obtenido es la resistencia del material a la ruptura el cual en el caso de las tres mezclas aumentó, lo cual nos indica que entre más entrecruzamientos existan el material tendrá mayor resistencia a la tensión pero se deformará.

En la gráfica 4 las curvas para las tres mezclas tienen una tendencia a aumentar, obteniéndose el mayor módulo de Young para las mezclas PPv/HDPEv 70/30 y PPv/HDPEr 70/30 mientras que para la mezcla 50/50 de ambos polímeros vírgenes hay un aumento hasta 10 Mrad y a dosis mayores prácticamente se mantiene constante.

El módulo de Young o módulo de elasticidad nos dice si un material es resistente a la deformación, un alto módulo de tensión implica resistencia a la deformación. Para las tres mezclas el módulo aumenta, lo que significa que el material se vuelve más resistente a la deformación que como ya se dijo anteriormente se debe a que la formación de la red hace menos flexible al material.

De acuerdo a la gráfica 5 la energía a la ruptura disminuye drásticamente hasta aproximadamente 15 Mrad y a dosis mayores para las tres mezclas prácticamente se mantiene constante.

La energía a la ruptura es una medida de la energía que una muestra puede absorber antes de que se rompa, con el aumento en la dosis de radiación recibida las tres mezclas disminuyen la cantidad de energía absorbida antes de romperse debido a que una disminución en la elongación provoca que no se disipe la energía y la muestra se fracture.

De las gráficas 7.1-7.4 pertenecientes a los resultados de DSC para la mezcla PPv/HDPEv 70/30 hay una disminución en el punto de fusión del PP al aumentar la dosis de radiación y a 200 Mrad existe un solo punto de fusión a 132.29°C. Para las tres mezclas se observa un comportamiento similar obteniéndose un punto de fusión de la mezcla PPv/HDPEr 70/30 a 200Mrad en 131.82°C (gráficas 8.1-8.5) y para la mezcla PPv/HDPEv 50/50 a 200Mrad en 137.41 (gráficas 9.1-9.6).

Una característica de las combinaciones cristalino-amorfo es una depresión sustancial de la temperatura de fusión como un resultado del efecto diluyente de la fase amorfa. Además la copolimerización influye también en la disminución del punto de fusión. Esto puede explicar la disminución del punto de fusión de las mezclas debido a que tenemos una mezcla de polímeros semicristalinos. Aunque el hecho de que el punto de fusión a 200Mrad esté cercano al del HDPE puede deberse también a que ha ocurrido en parte la radiolisis de un metilo en el carbono cuaternario de las cadenas del PP el cual se puede reticular entre sí o con el HDPE, dando como resultado una estructura similar a la del HDPE, aunque es mayor la probabilidad de perder un hidrógeno terciario.

Los resultados de difracción de rayos X nos muestran una tendencia de las meaclas a aumentar su cristalinidad conforme se aumenta la dosis de radiación, sin embargo al aumentar la reticulación debería disminuir la cristalinidad; esta contradicción podría explicarse como resultado de una película no uniforme, que se determinó por el método de polvos y porque la difracción de rayos X no es el mejor método para determinar cristalinidad.

CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El material obtenido después de ser irradiado es más rígido que el inicial, lo cual comprueba que efectivamente el proceso predominante a altas dosis de radiación gamma es la reticulación en la mezcla de PP/HDPE. Dicho material es un copolímero que tiene un punto de fusión en 132.39, 131.82 y 137.41°C para las mezclas PPv/HDPEv 70/30, PPv/HDPEr y PPv/HDPEv 50/50 respectivamente.

De acuerdo a los resultados del porcentaje de elongación, las mezcla irradiada resisten más la deformación que las mezclas sin irradiar, lo cual puede explicarse por la formación de entrecruzamientos, lo que hace más rígido el material y esto es comprobado por los altos módulos de Young obtenidos.

De los resultados del esfuerzo de tensión se puede concluir que debido a que la resistencia a la cedencia disminuye ligeramente y que dicha resistencia no es la misma que la de ruptura existe deformación mediante la cual se va a disipar parte de la energía absorbida y así el esfuerzo a la ruptura aumenta.

La mezcla al tener un solo punto de fusión después de la radiación nos indica que puede ser procesado y utilizado en aplicaciones en las cuales se requiera compatibilización puesto que las propiedades de tensión obtenidas son similares a las reportadas para los polímeros comerciales sin reciclar y que se pueden disminuir algunos problemas en el procesamiento ocasionados por la formación de dos fases.

Lo anterior nos indica que las propiedades obtenidas de la combinación después de la irradiación puede ser utilizada en alguna aplicación que requiera un material entrecruzado y que resista la deformación.

No se puede afirmar que se logró una compatibilización total, sin embargo el haber encontrado un solo punto de fusión nos indica que ocurrió la compatibilización por lo menos en forma parcial.

CAPÍTULO 7 APÉNDICE

Fuente de radiación

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

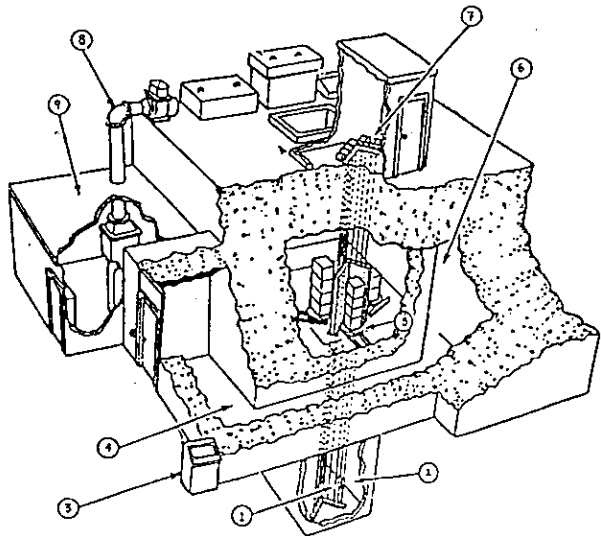


Figura A.1. Partes de la fuente de radiación gamma.

Dimensiones de la fuente del ICN

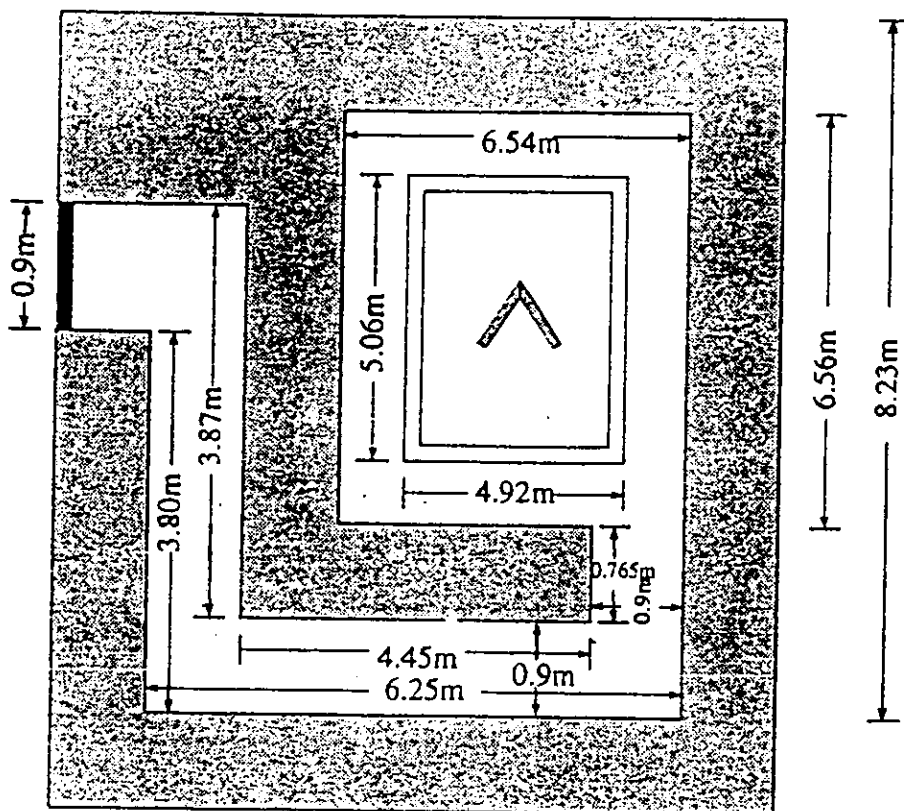


Figura A.2. Dimensiones de la fuente de radiación.

Curvas de esfuerzo-elongación

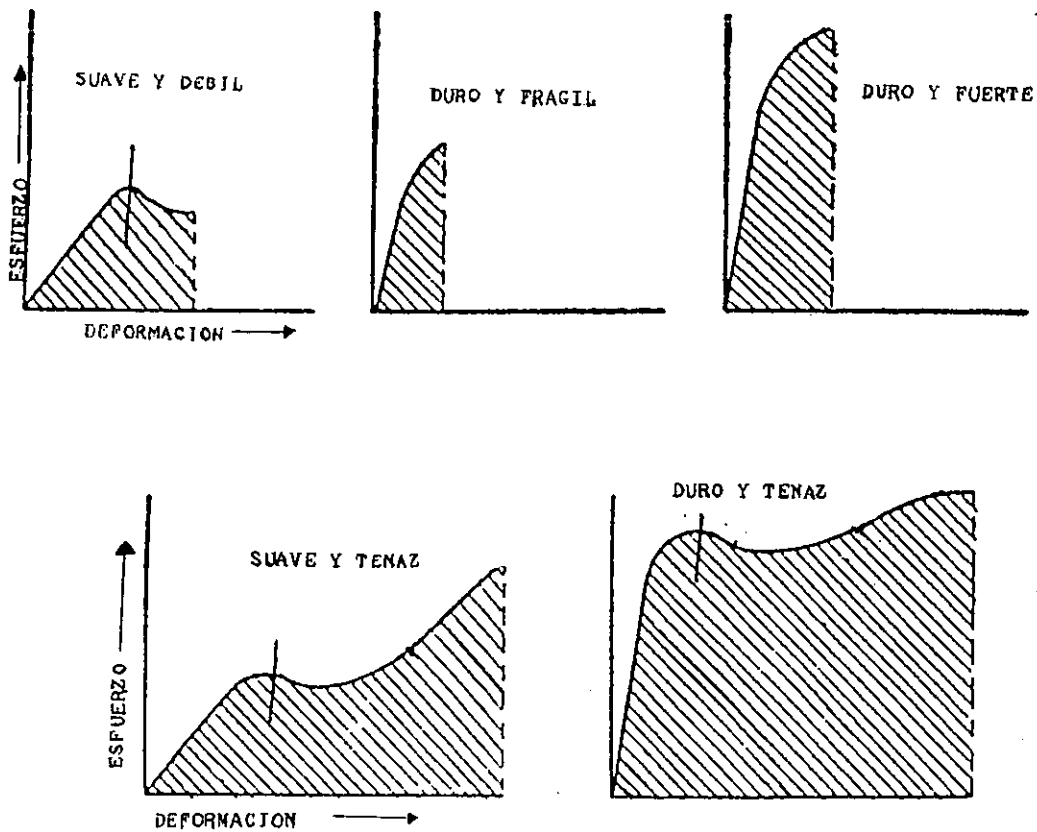


Figura A.3. Tipos de curvas de esfuerzo-elongación.

Curva para la combinación PP/HDPE

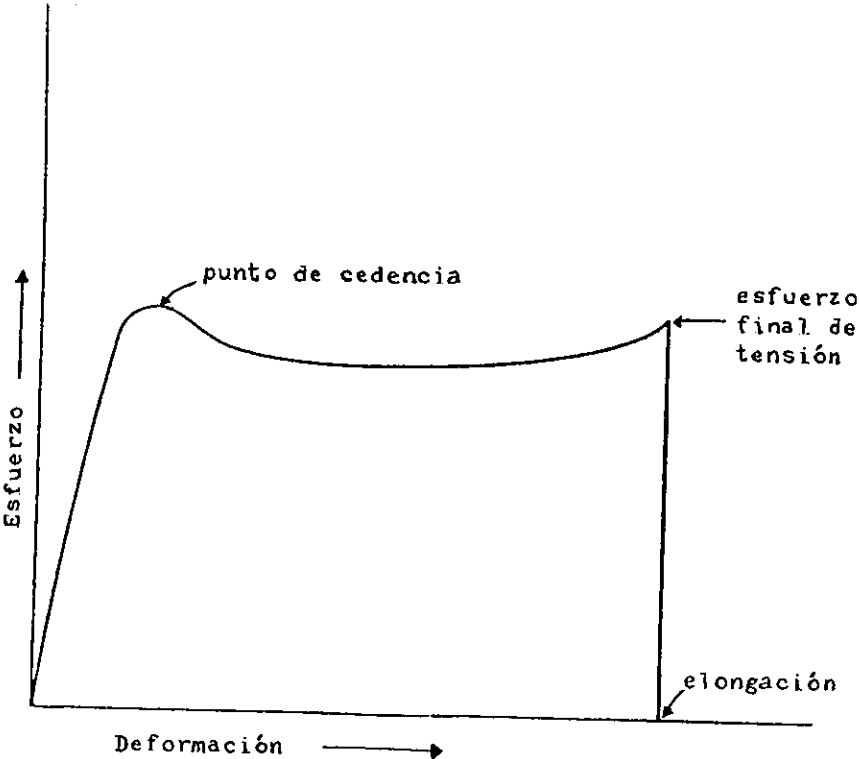


Figura A.4. Curva característica de esfuerzo-elongación para la combinación PP/HDPE.

Partes del extrusor

- a) tornillo
- b) resistencias
- c) tolva
- d) cuello de suministro
- e) matriz o dado
- f) plato de ruptura

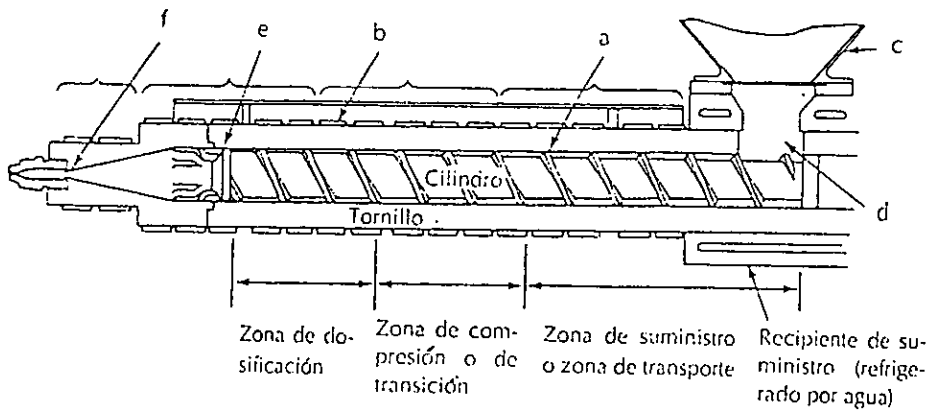


Figura A.5. Extrusor de tornillo.

GLOSARIO

Esfuerzo de tensión (nominal). Es la carga de tensión por unidad de área de la sección transversal original mínima, soportada por el espécimen de prueba en cualquier momento dado. Es expresado en fuerza por unidad de área, usualmente megapascales (MPa).

Esfuerzo último de tensión (nominal). Es el esfuerzo de tensión máximo (nominal) soportado por el espécimen durante una prueba de tensión. Cuando el esfuerzo máximo ocurre en el punto de cedencia, deberá ser designado como "esfuerzo último de tensión a la cedencia".

Cuando el esfuerzo máximo ocurre en el rompimiento, deberá ser designado "esfuerzo de tensión al rompimiento".

Elongación. Es el aumento en la longitud producida en la longitud calibrada del espécimen de prueba por una carga de tensión. Es expresada en unidades de longitud, usualmente milímetros (mm).

Por ciento de elongación. Es la elongación de un espécimen de prueba expresado como un por ciento de la longitud medida.

El por ciento de elongación a la cedencia. Es el por ciento de elongación en el momento en que el punto de cedencia es alcanzado en el espécimen de prueba.

El por ciento de elongación a la ruptura. Es el por ciento de elongación en el momento de ruptura del espécimen de prueba.

Estiramiento. Es la relación de la elongación a la longitud medida del espécimen de prueba, que es, el cambio en la longitud por unidad de longitud original. Es expresada como una relación adimensional.

Curva de esfuerzo de tensión vs elongación. Es un diagrama en el cual los valores de esfuerzo de tensión son la ordenada y los correspondientes de elongación a la tensión son las abscisas.

Punto de cedencia. Es el primer punto en la curva de esfuerzo-elongación en el cual ocurre un incremento en la elongación sin un aumento en el esfuerzo.

Cuello. Es la reducción localizada en la sección transversal, la cual puede ocurrir en un material bajo esfuerzo de tensión.

Límite proporcional. Es el mayor esfuerzo que un material es capaz de resistir sin desviarse de la proporcionalidad de esfuerzo a elongación (ley de Hooke). Es expresado en fuerza por unidad de área, usualmente megapascales (MPa).

Cuando la elongación es puramente elástica, la mayoría de los materiales obedecen la ley de Hooke, la cual establece que la elongación es directamente proporcional a la tensión que la causa.

Límite elástico. Es el esfuerzo mayor que un material es capaz de sostener sin que ninguna elongación permanente se mantenga después de una relajación de esfuerzos completa. Es expresado en fuerza por unidad de área, usualmente megapascales (MPa).

Módulo de elasticidad. Es la relajación del esfuerzo (nominal) a la elongación correspondiente debajo del límite proporcional de un material. Es expresado en fuerza por unidad de área. Usualmente megapascales (MPa). Es también conocido como módulo elástico o módulo de Young.

Grapas. Son grapas dentadas las que deben ser usadas con cuidado, por la cedencia o rasgamiento del espécimen en la parte donde sujetan las grapas puede haber interferencia con las medidas de elongación aun cuando el espécimen se rompa en la parte reducida.

Rapidez de prueba. La rapidez de prueba es la velocidad de separación de los dos miembros (o grapas) de la máquina de prueba cuando corre sin carga.

La rapidez de prueba será elegida de tal manera que la velocidad de estiramiento sea aproximadamente la misma que la obtenida de acuerdo al método D638. Las relaciones de velocidades de estiramiento dando una aproximación a las dadas en el método D638 son las siguientes:

Velocidad A	0.25mm (0.01in)/min
Velocidad B	1 a 1.3mm (0.04 a 0.05in)/min
Velocidad C	10 a 13mm (0.4 a 0.5in)/min
Velocidad D	100 a 130mm (4 a 5in)/min

Estas velocidades son 0.20 a 0.25 veces las diseñadas en el método de prueba D638.

Dosis. El término dosis es usado para describir de un manera cuantitativa la radiación recibida por una sustancia dada colocada en un campo de radiación. La dosis es expresada en ergs/g de material irradiado, o unidades similares.

El curie es una unidad de radiactividad, está definida por la relación de desintegración del elemento bajo consideración. Un curie es la cantidad de material radiactivo, el cual se desintegra a la velocidad de $3.7 \cdot 10^{10}$ desintegraciones por segundo, en la misma relación que un gramo de radio.

Intensidad de Radiación. Es definida como la energía que fluye a través de una unidad de área perpendicular al haz por unidad de tiempo. Es expresado en ergs/cm² seg o en watts/cm².

La dosis absorbida de cualquier radiación ionizante es la cantidad de energía impartida a la materia en el lugar de interés. Es expresada en rads.

El rad es la unidad de dosis absorbida que equivale a 100 ergs/gr o $6.25 \cdot 10^{13}$ eV/g.

BIBLIOGRAFÍA

1. ALLCOCK, Harry R.. LAMPE, Frederick W. Contemporary Polymer Chemistry. Segunda edición. Prentice Hall. U.S.A., 1990.
2. BISIO, Atilio L. XANTHOS, Marino. How to manage plastics waste, technology an market opportunities, Hanser Publishers, Munich, 1995.
3. CHARLESBY, A. Atomic Radiation and Polymers. Pergamon, New York, 1960.
4. D. R. Paul and NEWMAN, Seymour. Polymer Blends. Vol.1. Academic Press. Londres, 1978
5. E. NIELSEN, Lawrence and F. LANDEL, Robert. Mechanical Properties of Polymers and Composites. 2a.edición. Marcel Dekker, Inc. New York 1994.
6. FRIED, Joel. Polymer science and technology, Prentice Hall, Jersey, 1995.
7. GAM, Paul D. Thermoanalytical Methods of Investigation. Academic Press. 1965.
8. HATAKEYAMA, T. And QUINN, F. X. Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science. John Wiley & Sons. U.S.A.,
9. H.P., Frank. Polypropylene. Vol. 2. Gordon and Breach Science Publishers, USA, 1968
10. MATHOT, Vincent B. F. Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers. Hanser Publishers. Alemania 1994.
11. NIELSEN, L.E. Mechanical Properties of Polymers and Composites. Marcel Dekker, Inc. USA, 1977.
12. RUBIN, Irvin I. Handbook of Plastic Materials and Technology. John Wiley & Sons. U.S.A., 1990.
13. SINGH, A. SILVERMAN, J. Radiation Processing of Polymers. Hanser Publishers, Alemania,
14. STEVENS, Malcolm P. Polymer Chemistry an Introduction. Addison-Wesley. London 1975.
15. UTRACKI, L.A. Chapman & Hall, 1998.
16. UTRACKI, L. Comercial polymers blends, Chapman and Hall 1998.
17. VAN KREVELEN, D.W. Properties of polymers, Tercera Edicion, Elsevier, Amsterdam 1990.
18. VERNON, John. Testing of Materials. McMillan. Londres, 1992.
19. VERTES, Attila. KISS, Istvan. Nuclear chemistry. Elsevier. Amsterdam, 1987
20. W. GOOCH, Jan, Analysis and Deformulation of Polymeric Materials. Plenum Press, USA, 1977.

Articulos.

A. Valenza, S. Piccarolo, G. Spadaro. Influence of morphology and chemical structure on the inverse response of polypropylene to gamma radiation under vacuum. *Polymer* 40 (1999) 835-841.

A. Van der Wal, J. J. Mulder, J. Oderkerk and R. J. Gaymans. Polypropylene - rubber blends: 1. The effect of the matrix properties on the impact behaviour. *Polymer* Vol. 39. No. 26, pp 6781-6787, 1998.

C. Albano, G. Sánchez, A. Ismayel. Influence of a copolymer on the mechanical properties of a blend of PP and recycled and non-recycled HDPE. *Polymer Bulletin* 41,91-98 (1998). Springer-Verlag 1998.

Ch. Tselios, D. Bikiaris, V. Maslis and C. Panayiotou. In situ compatibilization of polypropylene-polyethylene blends: a thermomechanical and spectroscopic study. *Polymer* Vol. 39. No. 26, pp 6807-6817, 1998.

J. Z. Liang & J. N. Ness. Material Characterisation, Investigation on the Melt Flow Properties of Polyethylene and Polypropilene Blends. *Polymer Testing* 16 (1997) 379-389.