

96



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**MODIFICACION EN LAS PROPIEDADES DE  
LAS MEZCLAS HDPE/PET RECICLADOS POR  
MEDIO DE RADIACION**

**TESIS PROFESIONAL**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A:**

**SERGIO MARTINEZ CALTENCO**



**MEXICO, D. F. 2000**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

JURADO ASIGNADO:

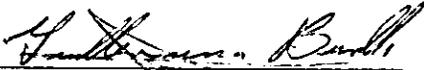
PRESIDENTE: Prof. Jorge Trinidad Martínez Montes  
VOCAL: Prof. S. Guillermina Burillo Amezcu  
SECRETARIO: Prof. Carlos Guzmán de las Casas  
1er. SUPLENTE: Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado  
2do. SUPLENTE: Prof. Emilio Bucio Carrillo

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

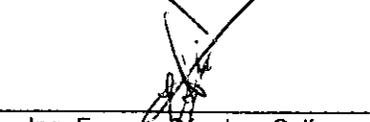
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

U.N.A.M

ASESOR DEL TEMA:

  
Dra. S. Guillermina Burillo Amezcu

SUPERVISOR TECNICO:

  
Ing. Ernesto Sánchez Colín

SUSTENTANTE:

  
Sergio Martínez Caltenco

## DEDICATORIAS

A DIOS

Por estar conmigo en todo momento

A MIS PADRES

Bulmaro Martínez y Feliciano Caltenco por todo el apoyo incondicional, cariño, ayuda y comprensión que me han brindado toda la vida. Con todo mi amor, respeto y agradecimiento

A MIS HERMANOS

Humberto, Isabel, Pepe, y Luz, por todo el cariño que me han brindado todos estos años felices

A MIS AMIGOS

Mario, Hugo, Ignacio, Próspero, Rafael, especialmente a ellos por todos los buenos momentos que hemos pasado juntos

A LA GENERACION 94

Manuel, Héctor, Raquel, Gabriel, Goreti, Arturo, Adriana, Elías, Eduardo, Isela, Daniel, Verónica, ..... por todos los alegres momentos

GRACIAS !

Quiero hacer un reconocimiento especial a la Dra. Guillermina Burillo por haberme apoyado en el desarrollo de esta tesis, por su profesionalismo, por sus enseñanzas, por el empeño puesto en mi trabajo, por su paciencia en todo momento, por sus consejos y sobre todo por ser una excelente persona. Gracias

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Emilio Bucio Carrillo por su valiosa colaboración en el laboratorio y revisión de esta tesis

Al Ing. Ernesto Sánchez (I.I.M., UNAM) por su ayuda para poder desarrollar este trabajo

A la Dra. Susana Castillo por su colaboración en el área de infrarrojos

A la Srita. Bertha Milla por su amabilidad y por proporcionarme todo el material requerido para este trabajo

Al Ing. Alfredo Maciel (I.I.M., UNAM) por su ayuda en la realización de pruebas mecánicas

A la I.Q. Leticia Baños (I.I.M., UNAM) por su colaboración en la determinación de difractogramas

Al Fís. Antonio Ramírez por su valiosa ayuda en el área de computo

Al Lic. Julio Salinas y el personal del ICN, UNAM por las facilidades otorgadas

Al Sr. Saúl Trujillo por su colaboración en el laboratorio

Al Sr. Salvador Ham por su colaboración en el material de vidrio y la elaboración de ampollitas.

## INDICE

### CAPITULO I

<i>Introducción</i>	1
---------------------	---

### CAPITULO II

<i>Objetivos</i>	3
------------------	---

### CAPITULO III

<i>Generalidades</i>	5
<i>3.1 Fundamentos básicos</i>	6
<i>3.2 Polietileno</i>	11
<i>3.3 Polietilentereftalato</i>	15
<i>3.4 Polímeros empleados en la industria</i>	20
<i>3.4.1 Poliolefinas</i>	20
<i>3.4.2 Vinílicos</i>	23
<i>3.4.3 Estirenicos</i>	23
<i>3.4.4 Acrílicos</i>	23
<i>3.4.5 Poliamidas</i>	23
<i>3.4.6 Poliéster termoplástico</i>	23
<i>3.4.7 Policarbonatos</i>	24
<i>3.4.8 Polióxido de metilo</i>	24
<i>3.4.9 Sistemas Epóxicos</i>	25
<i>3.4.10 Poliuretano</i>	25
<i>3.4.11 Silicones</i>	25
<i>3.5 Mezclas poliméricas</i>	26
<i>3.6 Polímeros reciclados</i>	30
<i>3.7 Efecto de la radiación gamma en polímeros</i>	38
<i>3.7.1 Dosis de radiación</i>	38
<i>3.7.2 Rayos X y rayos gamma</i>	39
<i>3.7.3 Mecanismos de disipación de energía</i>	40
<i>3.7.4 Absorción de rayos X y rayos gamma</i>	40
<i>3.7.5 Cambios químicos</i>	41
<i>3.7.6 Usos del polietileno entrecruzado por radiación</i>	43
<i>3.7.7 Aplicaciones</i>	43
<i>3.8 Propiedades mecánicas</i>	45
<i>3.9 Propiedades térmicas</i>	48
<i>3.10 Espectroscopía de Infrarrojo y Rayos X</i>	51
<i>3.10.1 Métodos de caracterización</i>	51
<i>3.10.2 Difracción de Rayos X y cristalinidad</i>	51
<i>3.10.3 Espectroscopía de Infrarrojo</i>	52

## **CAPITULO IV**

<i>Desarrollo Experimental</i>	54
<i>4.1 Caracterización de los polímeros empleados</i>	54
4.1.1 Determinación de la densidad en polímeros	54
4.1.2 Determinación de la cristalinidad	55
4.1.3 Determinación del peso molecular	55
<i>4.2 Preparación de las mezclas HDPE/PET</i>	55
4.2.1 Extrusión de las mezclas	55
4.2.2 Irradiación de las muestras	56
<i>4.3 Caracterización de las mezclas</i>	57
4.3.1 % de reticulación	57
4.3.2 Pruebas mecánicas	57
4.3.3 Pruebas térmicas	58
4.3.4 Espectroscopía de infrarrojo	58
4.4 Figuras	59

## **CAPITULO V**

<i>Análisis de Resultados</i>	67
<i>5.1 Densidad</i>	67
<i>5.2 Peso molecular</i>	67
<i>5.3 % de reticulación</i>	68
<i>5.4 Pruebas mecánicas</i>	70
5.4.1 Mezclas HDPE/PET reciclados corte transversal (T)	71
5.4.2 Mezclas HDPE/PET reciclados corte longitudinal (L)	72
5.4.3 Mezclas HDPE/PET vírgenes corte transversal (T)	73
5.4.4 Mezclas HDPE/PET vírgenes corte longitudinal (L)	74
<i>5.5 Pruebas térmicas</i>	76
5.5.1 Mezclas vírgenes	76
5.5.2 Mezclas recicladas	76
<i>5.6 Difracción de rayos X</i>	77
<i>5.7 Espectroscopía de infrarrojo</i>	78
<i>5.8 Compatibilización</i>	79
5.8.1 Mezclas recicladas	79
5.8.2 Mezclas vírgenes	80
<i>5.9 Gráficas</i>	81

<b>CONCLUSIONES</b>	106
---------------------	-----

<b>BIBLIOGRAFIA</b>	109
---------------------	-----

*CAPITULO I*

*INTRODUCCION*

En 1996 la producción mundial de plástico alcanzó 125 millones de toneladas y para el año 2000, se estima que será de 160 millones de toneladas.

El desarrollo de la industria del plástico ha contribuido a grandes cambios en sectores importantes, debido al remplazo de materiales tradicionales, propiciando el uso de una gran cantidad de materiales plásticos de desecho que posteriormente ocasionarán un problema de contaminación. Debido a lo anterior están siendo cuestionados por su impacto ambiental.

El interés por reciclar plásticos tiene como beneficios el mejoramiento ecológico y la generación de nuevas industrias que puedan resolver problemas de contaminación y dar lugar a nuevas aplicaciones, así como la reducción en el costo de materias primas vírgenes.

Un caso típico es el polietilentereftalato (PET), el cual se emplea ampliamente como termoplástico para elaborar partes con aplicación en diversas ramas de la ingeniería, empaquetamiento, electrónica, botellas para bebidas, y otras diversas aplicaciones. Cuando el PET se mezcla con otros polímeros, este puede ofrecer excelentes propiedades mecánicas. Otro de estos polímeros es el polietileno de alta densidad (HDPE), el cual, también es usado extensamente como material de construcción, de contenedores para alimentos, equipo de laboratorio, etc.

Las mezclas de HDPE/PET se han estudiado ampliamente considerando sus propiedades mecánicas y térmicas; estas mezclas muestran propiedades muy pobres en cuanto a propiedades mecánicas y de procesamiento, esto debido a la incompatibilidad existente entre estos dos materiales. De esta manera con la adición de un agente compatibilizante como el ácido maléico se pueden obtener mezclas con mejores propiedades.

En el presente trabajo se pretende sustituir a un compatibilizante químico por radiación gamma producida por una fuente de  $\text{Co}^{60}$ , lo que modificará en cierto grado su estructura interna y teniendo como resultado una mezcla de HDPE/PET con mejores características .

La modificación de la estructura de las mezclas puede interpretarse como la formación de una red a nivel estructural debido al efecto de radiación, a esto se le llama reticulación y se determina como % en gel.

Así, para facilitar la compatibilización de la mezcla, se espera que el PET al degradarse se injerte en el HDPE, el cual al aplicarle radiación se reticula.

*CAPITULO II*

*OBJETIVOS*

En el presente trabajo se pretende mejorar las propiedades de las mezclas de HDPE/PET comerciales y reciclados, empleando radiación gamma, logrando una mejor compatibilización de los mismos.

Una vez conocidas sus propiedades se podrá buscar una aplicación para estos plásticos reciclados, los cuales ocasionan un grave problema de almacenamiento ya que debido a que se degradan en un tiempo muy largo, provocan una problemática ambiental.

*CAPITULO III*

*GENERALIDADES*

### 3.1 FUNDAMENTOS BASICOS

Un **polímero** (del griego poli, muchos; meros, parte, segmento) es una sustancia de elevado peso molecular formada por unidades repetitivas de bajo peso molecular llamadas monómeros. Por ejemplo el etileno es un monómero que se puede polimerizar para obtener polietileno.



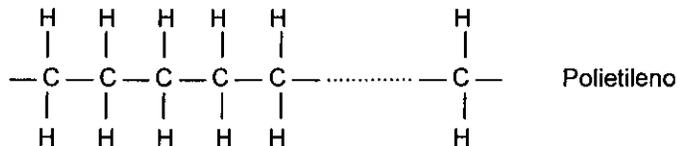
El **grado de polimerización (DP)** se refiere al número de unidades repetitivas en la cadena polimérica, por consiguiente se relaciona con la longitud de la cadena.

El **peso molecular** de una cadena polimérica en particular es igual al producto de DP y el peso molecular de la unidad repetitiva, por ejemplo en el caso anterior, si DP es 500, entonces obtenemos

$$\text{Peso molecular} = 500 * 86 = 43000$$

Ya que en cualquier muestra de polímero, la longitud de la cadena puede variar en magnitud, en la práctica nos referimos al grado de polimerización promedio.

Los **polímeros lineales** están formados por una cadena larga de átomos, los cuales contienen grupos sustituyentes. El polietileno es uno de los ejemplos más simples. Los polímeros lineales generalmente son solubles en algunos solventes. Junto con el polietileno otros polímeros lineales son: policloruro de vinilo (PVC), polimetilmetacrilato (PMMA), poliacrilonitrilo ( orlon o creslan) y nylon 66.



Un **polímero ramificado** puede visualizarse como un polímero lineal con ramificaciones de la misma estructura de la cadena principal. La estructura de un polímero ramificado se ilustra en la figura 1. Estos polímeros a menudo son solubles en los mismos solventes en los que son solubles los polímeros lineales.

De hecho, estos son similares a los polímeros lineales en muchas de sus propiedades, sin embargo, se pueden distinguir de los polímeros lineales debido a su baja tendencia a cristalizarse o por sus diferentes viscosidades en solución. Gran cantidad de polímeros ramificados pueden hincharse en ciertos líquidos sin disolverse completamente.

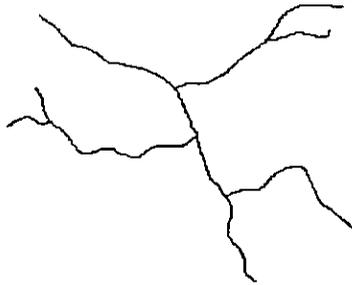


Figura 1. Polímero ramificado

Una red polimérica o **polímero entrecruzado** es un polímero en el cual existen enlaces químicos entre las cadenas, como se presenta en la figura 2.

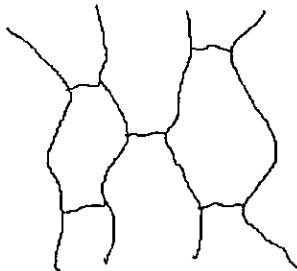


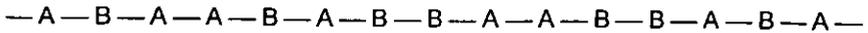
Figura 2. Polímero entrecruzado

Estos materiales usualmente se hinchan en presencia de solventes, pero sin llegar a disolverse en su totalidad. Esta solubilidad puede emplearse como criterio para afirmar la existencia de una estructura entrecruzada. En realidad la cantidad de un polímero que se hincha en un líquido depende de la densidad de entrecruzamiento: el más entrecruzado presenta la menor cantidad de hinchamiento. Si el grado de entrecruzamiento es lo suficientemente alto, el polímero puede ser rígido, con punto de fusión elevado y será un sólido que no presenta hinchamiento, por ejemplo el diamante.

Un **copolímero** es un polímero formado a partir de dos o más monómeros diferentes. Muchos de los polímeros comerciales son copolímeros. La secuencia de las unidades monoméricas a lo largo de la cadena del copolímero puede variar

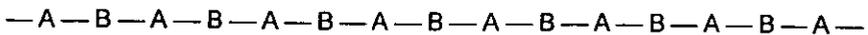
de acuerdo al mecanismo y método de síntesis. De esta manera podemos encontrar tres tipos principales de arreglos para copolímeros:

1. *Copolímeros aleatorios o al azar.* En este tipo de copolímero, no existe una secuencia definitiva de la unidad monomérica. Un copolímero de monómeros A y B puede representarse mediante el siguiente arreglo:

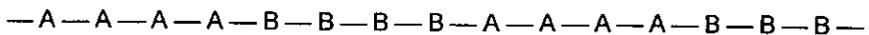


Los copolímeros aleatorios frecuentemente se forman cuando los monómeros copolimerizan vía radicales libres. Sus propiedades generalmente son diferentes a las de los homopolímeros.

2. *Copolímeros regulares.* Los copolímeros regulares se caracterizan por una secuencia regular de las unidades monoméricas



3. *Copolímeros en bloque.* Consisten en un bloque de un monómero unido a otro bloque de un segundo monómero, como se muestra a continuación



Este tipo de copolímeros se forman generalmente por procesos de polimerización iónica. A diferencia de otros copolímeros, estos conservan muchas de las características de los dos homopolímeros.

En forma general, un **termoplástico** es un material sólido que posee gran elasticidad a temperatura ambiente y que se convierte en un líquido viscoso a temperaturas superiores; el cambio puede ser reversible. Debido a su alto peso molecular, los polímeros nunca se convierten en fluidos ligeros (de baja viscosidad).

Es importante distinguir que el cambio de sólido a líquido, comúnmente llamado fusión puede significar dos mecanismos enteramente diferentes en dos clases de polímeros termoplásticos. Una clase será referida como Termoplásticos Amorfos y la otra como Termoplásticos Cristalinos.

Cuando dos o más polímeros se mezclan juntos mecánicamente, el producto se conoce como **mezcla polimérica**. Muchas mezclas muestran propiedades que son diferentes de aquellas que poseen los polímeros en forma individual. Las mezclas de polímeros pueden ser de dos tipos principales, miscibles o immiscibles.

## **a) Clasificación de polímeros**

Los polímeros existentes se pueden clasificar de la siguiente manera:

### *1. Por su origen.*

- a) Polímeros orgánicos sintéticos. Es la clase más importante de los materiales macromoleculares, a menudo simplemente llamados polímeros. Sus moléculas consisten de un número restringido de monómeros químicamente diferentes
- b) Biopolímeros. Aquí se incluyen sustancias como proteínas, polinucleótidos, polisacáridos, gomas y hules naturales, etc. Las moléculas de las proteínas contienen muchos tipos de monómeros, unidos mediante una determinada secuencia.
- c) Polímeros semisintéticos. Estos polímeros son productos de reacciones químicas aplicadas a biopolímeros. Algunos ejemplos de este tipo de polímeros son ésteres, éteres de celulosa o amilosa; tales reacciones se llevan a cabo con sustituyentes o grupos laterales del biopolímero, dejando de esta manera la cadena principal intacta.

### *2. Por su estructura.*

- a) Polímeros lineales
- b) Polímeros ramificados
- c) Polímeros entrecruzados
- d) Polímeros escalonados

### *3. Por su comportamiento térmico.*

- a) Polímeros termoplásticos
- b) Polímeros termoestables

### *4. Por su composición.*

- a) Homopolímeros
- b) Copolímeros aleatorios

- c) Copolímeros por bloques
- d) Copolímeros de injerto

### *5. Por el tipo de polimerización*

- a) Polimerización por condensación. Ocurre cuando dos o más moléculas reaccionan, teniendo como resultado diferentes sustancias de menor peso molecular como agua. Este tipo de reacción se usa como base para la síntesis de muchos polímeros importantes, tales como Nylon, poliésteres, resinas de fenol-formaldehído, y urea-formaldehído. También se pueden obtener silicatos y polifosfatos sintéticamente. Así, el Nylon es un polímero formado por condensación, haciendo reaccionar una diamina con un ácido dicarboxílico.

- b) Polimerización por adición. Son aquellos polímeros formados por reacciones de adición de olefinas, acetilenos, aldehídos, y otros compuestos con enlaces insaturados. Muchos termoplásticos se elaboran vía reacciones de adición; así que la diferencia entre estos polímeros estriba en los grupos sustituyentes que se encuentran unidos a la cadena principal. Por ejemplo, varios de los polímeros fabricados en gran escala presentan grupos sustituyentes como Cl, CN, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>OC(O)-, CH<sub>3</sub>, etc.

### 3.2 Polietileno

El polietileno pertenece al grupo de los polímeros de las poliolefinas. Estas provienen de hidrocarburos simples, compuestos por átomos de carbono e hidrógeno y con dobles enlaces C-C.

La estructura básica del polietileno (PE) es la cadena  $-(CH_2 - CH_2)_n$ , la cual no contiene grupos sustituyentes. El PE es un sólido semicristalino, un tanto flexible. Tiene una densidad de 0.960-0.970 g/ml y cristalinidad de 70-90%; el punto de fusión de la fase cristalina puede tomar un valor hasta de 135°C.

La mayoría de los polietilenos contienen un número variado de sustituyentes alquilo con 2-8 átomos de carbono. Estos grupos sustituyentes causan una reducción en la cristalinidad (a 40-50%), punto de fusión (a 105-115°C), y densidad (a 0.910-0.915 g/ml). Como resultado la rigidez se incrementa y la resistencia al impacto aumenta. La densidad está estrechamente relacionada a la cristalinidad. La densidad de un cristal puro de PE se ha calculado como de 1.00 g/ml, mientras que la de una fase amorfa es alrededor de 0.855 g/ml.

#### 2.1 Polietileno de Alta Densidad (HDPE)

##### *Estructura Molecular*

El polietileno lineal es un polímero regular con la composición química de polimetileno  $(CH_2)_n$ . Este nombre refleja el principal método de producción: polimerización del etileno por varios mecanismos. Las moléculas de HDPE contienen siempre un pequeño número de cadenas ramificadas que son introducidas deliberadamente por copolimerización del etileno con alfa olefinas, o que están presentes en las cadenas como resultado de reacciones laterales intrínsecas de un mecanismo de polimerización en particular.

##### **Propiedades Físicas**

Las principales propiedades físicas, térmicas, mecánicas, y eléctricas se encuentran listadas en la tabla 1

##### **Propiedades Químicas y Reactividad**

El PE lineal es una mezcla de hidrocarburos lineales saturados. En general, presenta baja reactividad química. El HDPE es estable a soluciones alcalinas y salinas a cualquier concentración, independientemente del pH, incluyendo agentes oxidantes tales como  $KMnO_4$  y  $K_2Cr_2O_7$ . Este no reacciona con ácidos orgánicos, tales como HCl o HF. Las soluciones concentradas de  $H_2SO_4$  a elevadas temperaturas reaccionan lentamente con HDPE con la formación de sulfo-derivados. El  $HNO_3$  concentrado ataca al HDPE incluso a temperatura ambiente. A temperatura ambiente, el HDPE no es soluble en ningún solvente conocido, sin embargo, diferentes solventes (como el xileno) producen un efecto

de hinchamiento sobre él. Sin embargo, ciertas soluciones binarias que incluyen al CS<sub>2</sub>, disuelven al HDPE a temperaturas tan bajas como 30-40°C <sup>(21)</sup>.

A mayores temperaturas (mayores a 80°C), se disuelve en hidrocarburos alifáticos y aromáticos y sus derivados halogenados. Los solventes más empleados son xilenos, tetalina, decalina, o-clorobenceno, 1-2-4-triclorobenceno, y 1-2-4-trimetilbenceno. Estos solventes son empleados para determinación del peso molecular a partir de datos de viscosidad. La estabilidad del HDPE es esas reacciones está determinada por la alta energía de enlace del C-C, el principal constituyente de las cadenas del HDPE. Este proceso de radicales libres da como resultado la reducción del peso molecular, y formación de dobles enlaces en cadenas poliméricas.

A elevadas temperaturas, el oxígeno ataca a las macromoléculas. Este proceso es una combinación de reacciones de radicales, dando como resultado una reducción del peso molecular, formación de grupos como hidroxilos y carboxilos, y la aparición de productos de bajo peso molecular (agua, aldehídos, cetonas, y alcoholes).

### **Degradación**

El HDPE es relativamente estable al calor. En los procesos químicos a elevadas temperaturas en un medio inerte o vacío, dando como resultado una ruptura y entrecruzamiento de las cadenas del polímero. Esta reacción se lleva a cabo arriba de 290-300°C y es similar al termocraqueo de los hidrocarburos lineales.

A elevadas temperaturas, el oxígeno ataca a esta macromolécula. La termo-oxidación es un importante paso del pretratamiento en los procesos comerciales que involucran coloreado e impresión sobre la superficie. La escasa adhesión de colores al HDPE puede mejorarse mediante tratamiento químico de la superficie, tales como termo-oxidación por tratamiento con flama abierta o en un campo eléctrico. La degradación foto-oxidativa del HDPE, degradación presencia de oxígeno y luz, es similar a la degradación termo-oxidativa, pero procede a bajas temperaturas. La degradación foto-oxidativa da como resultado un rápido deterioro de la superficie, provocando el desarrollo de fracturas y cambio de color, al igual que deterioro de las propiedades mecánicas y dieléctricas. Esta degradación se previene con estabilizadores que proporcionan protección por absorción de radiación ultravioleta.

### **Catalizadores**

Se emplean dos clases de catalizadores para la manufactura comercial del HDPE los que se basan en óxido de cromo como el proceso Phillips, y los que se emplean en el sistema Ziegler-Natta.

Se conocen otros catalizadores basados en otros metales de transición incluyendo escandio, titanio, vanadio, cromo, cobalto, níquel, zirconio, niobio, molibdeno, tungsteno, paladio, rodio, y ruthenio y hasta lantanidos y actinidos.

### **Procesos de Polimerización**

Las tecnologías disponibles para la producción de HDPE son: solución, suspensión, y polimerización en fase gaseosa. Cada uno de estos presenta ventajas y desventajas. La polimerización por suspensión es el método más empleado gracias a su flexibilidad. Este proceso es único capaz de producir todos los grados de PE, desde el de bajo peso molecular hasta el de ultra-alto peso molecular <sup>(21)</sup>.

### **Procesamiento**

Por lo general, el HDPE se funde dos veces durante su tiempo de vida: durante la peletización y en su fabricación. En ambos casos, se emplean antioxidantes para la prevención de la oxidación.

La elevada estabilidad química facilitan el procesamiento del HDPE por técnicas convencionales como moldeo por inyección y soplado, y además de extrusión.

### **Usos**

Los productos elaborados por soplado son el principal uso de las resinas de HDPE. El mercado de moldeo por soplado representa 41% del total del consumo de HDPE. Entre los productos manufacturados por soplado, son botellas, especialmente para leche y jugo, utensilios domésticos, juguetes, cubetas, tanques, y productos similares. El crecimiento promedio de estas aplicaciones es de 6%.

Los moldes por inyección, son la segunda mayor aplicación, con aproximadamente 30% del mercado de HDPE. Los usos específicos incluyen utensilios domésticos, contenedores para alimentos, juguetes, cubetas, cajones y estuches.

La aplicación de resinas de HDPE esta creciendo rápidamente, remplazando al papel y al vidrio. Las bolsas de polietileno son comunes en supermercados, comida rápida, envolturas, bolsas para basura, etc. Estas aplicaciones, en algunos casos, compiten con resinas de LDPE. La cantidad de películas abarca cerca del 7% del total del mercado de HDPE.

Los tubos y conductos representan otra aplicación importante, son cerca del 10% del total de los productos comercializados y se anticipa un crecimiento de 6% por año. Ejemplos de esta aplicación son los tubos para gas y agua, tubos para drenaje, tuberías industriales, y otras aplicaciones donde la resistencia mecánica

es importante. Otra aplicación significativa incluye cables y alambres aislados, espumas, y áreas donde la alta resistencia al petróleo y químicos es importante.

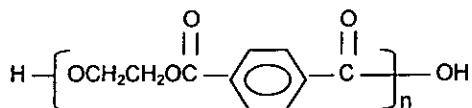
Tabla 1. Propiedades del HDPE

Propiedad	
<b>Físicas</b>	
Densidad (g/ml)	0.962-0.968
Índice de refracción $\eta_D^{25}$	1.54
<b>Térmicas</b>	
Punto de fusión (°C)	128-135
Temp. de transición vítrea (°C)	-120
Temp. de fractura (°C)	- 40 a - 70
Temp. de resistencia al calor (°C)	122
Conductividad térmica (W/(m·k))	0.46-0.52
Calor de Combustión ( kJ/g)	46
<b>Eléctricas</b>	
Constante dieléctrica	2.3-2.4
<b>Mecánicas</b>	
Punto de cedencia MPa	28-40
Módulo de tensión MPa	900-1200
Resistencia a la tensión MPa	25-45
Resistencia a la cizalla MPa	20-38
% de elongación, al punto de cedencia	5-8
Dureza, Bernell, MPa	60-70

### 3.3 Polietilentereftalato (PET)

#### a) Estructura

La unidad repetitiva del PET es



El amonio y otras bases orgánicas, tales como la metilamina, penetran la estructura del PET a través de las regiones amorfas, causando la degradación de los enlaces éster, dando como resultado una pérdida de propiedades físicas. El PET es insoluble en la mayoría de los solventes, excepto para algunos ácidos acéticos polihalogenados y fenoles.

#### b) Manufactura

El PET se produce comercialmente mediante la esterificación de ácido tereftálico (TA) con glicol, seguido por el proceso de policondensación, removiendo el exceso de glicol para promover la extensión de la cadena. Esto se logra comercialmente con un proceso intermitente integrado por varios tanques o mediante polimerización en un sistema continuo <sup>(21)</sup>.

*Materias primas.* El etilenglicol (EG) con ácido tereftálico o dimetiltereftalato (DMT) es el principal diol empleado en la condensación para producir PET. El ácido tereftálico se ha elaborado de una forma comercial a partir de p-xileno por oxidación catalizada con cobalto, y la formación intermedia de ácido p-toluico. El método preferido es por oxidación en aire a 200°C y 14.2 MPa (14atm) en presencia de un catalizador de cobalto. Entonces se esterifica el TPA con metanol para obtener DMT, el cual es fácilmente purificado por recristalización o destilación.

#### c) Propiedades

En la tabla 2 se muestran las principales propiedades físicas, mecánicas, y térmicas del polietilentereftalato.

Los poliésteres pertenecen a una numerosa clase de polímeros de elevado peso molecular y se caracterizan por tener al grupo éster distribuido a lo largo de toda su cadena principal.

El crecimiento comercial de las resinas termoplásticas se debe a sus propiedades como elevada rigidez y dureza, buena resistencia mecánica,

excelente flujo al ser procesado, buena estabilidad hidrolítica y favorable economía.

Para facilitar el proceso de fabricación de diversos productos a partir de termoplásticos, se requiere de un segundo proceso que aportará beneficios en las propiedades mecánicas y eléctricas, así como a ambientes desfavorables. Esto se logra incorporando pequeñas cantidades de estabilizadores, agentes para facilitar el moldeo, retardantes de flama, minerales, pigmentos y otros polímeros.

Tecnológicamente, el tipo más importante de poliésteres es el PET, el cual contribuye con un elevado porcentaje de partes moldeables por inyección.

#### **d) Resistencia Química**

Debido a que el PET es semicristalino, es estable en un extenso rango de químicos. Es resistente al agua, ácido y bases fuertes, cetonas, alcoholes, glicoles, éteres e hidrocarburos alifáticos a temperatura ambiente. También es resistente a la gasolina, aceites, a temperaturas mayores a 60°C. No se recomienda el empleo de bases fuertes en soluciones a temperaturas arriba de 50°C. Pocos solventes pueden disolver al PET a temperatura ambiente o a elevada temperatura. Para realizar la determinación de la viscosidad se emplean mezclas de solventes como 60:40 en peso fenol - tetracloroetano a temperaturas elevadas.

#### **e) Procesamiento**

Una importante ventaja del PET es su habilidad para ser procesado fácilmente para elaborar una extensa variedad de partes moldeadas, formas extruidas, placas, películas, monofilamentos o fibras. Los métodos de proceso de productos a partir de PET son moldeo por inyección, extrusión y soplado. Como consecuencia de su elevado punto de fusión, el PET tiene una escasa tendencia a adherirse a los equipos de proceso, así puede ser fácilmente cortado, perforado, molido y limado.

#### **f) Aditivos**

La compatibilidad del PET con muchas cargas, aditivos poliméricos, y agentes modificantes, es la razón por la cual el mercado de productos procesados por inyección se ha incrementado. Muchos aditivos minerales se emplean comúnmente como cargas, incluyendo fibra de vidrio, carbonato de calcio, talco, sílica, wolastonita, arcillas, mica, fibra de sulfato de calcio, carbón activado, y trihidrato de aluminio. Otros aditivos empleados son hojuelas metálicas, retardantes de flama orgánicos e inorgánicos, modificadores de impacto, agentes antiestática, estabilizadores ultravioleta, lubricantes internos, colorantes, pigmentos, y agentes para producir espumados.

En los últimos años se han desarrollado diferentes mezclas y aleaciones a partir de PET con diferentes polímeros como policarbonatos, polietileno, elastómeros, polimetilmetacrilato, polisulfona, etc. La tecnología de mezclas se ha incrementado de manera importante para el desarrollo de nuevas formulaciones poliméricas.

La presencia de DEG en el PET no solo reduce la cristalinidad y punto de fusión, sino que también produce un cambio en la orientación de las fibras en películas.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del PET comercial varía desde 67 a 140°C. El valor depende de la pureza del polímero, grado de cristalinidad, y método de determinación.

### g) Antioxidantes

Cuando el PET se funde para su procesamiento (por hilado o extrusión), se lleva a cabo una degradación. De esta manera, si se estabiliza apropiadamente al PET y se eligen adecuadamente los aditivos en el proceso de reciclado, podemos reciclarlo en diferentes ocasiones.

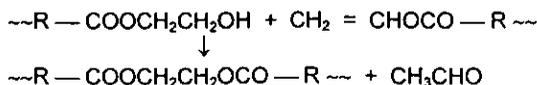
### h) Degradación Térmica

Si se funde PET a 280-300°C en una atmósfera de nitrógeno, este se degrada lentamente formando productos gaseosos y sólidos de bajo peso molecular.

Los productos gaseosos incluyen al CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> en proporciones dependientes de la temperatura. Sin embargo el acetaldehído es siempre el producto de mayor proporción (80%). Los sólidos consisten en ácido tereftálico u oligómeros cíclicos.

Se ha demostrado que el rompimiento de enlaces éster en el PET, es catalizado por la transesterificación de catalizadores empleados en su producción. La coordinación de un ión metálico con el oxígeno carbonílico del grupo éster es polarizada. De este modo la separación del protón se favorece, formándose un grupo vinil. Los catalizadores de policondensación, los cuales son derivados del antimonio, no afectan la degradación térmica del PET.

El rompimiento de enlaces ester causa una reducción en el peso molecular del PET. Sin embargo, si los grupos terminales hidroxilo están presentes en el PET, estos reaccionan con los grupos terminales vinil formados durante la oxidación, para construir el peso molecular:



Cuando los grupos hidroxilo se han consumido, el peso molecular empezará a disminuir. Desafortunadamente, también se forma acetaldehído en la reacción anterior, afectando de una manera importante la calidad del producto final. Su presencia en pequeñas concentraciones (ppm) le da un sabor característico a las botellas fabricadas con PET.

Los aldehídos decoloran al PET, de su color original (transparente) a amarillo, mientras que el agua puede causar un rompimiento hidrolítico en los enlaces éster. La velocidad de degradación térmica en sistemas cerrados de elaboración del PET, es tres veces mayor que en un sistema agitado abierto, bajo un flujo de nitrógeno donde el acetaldehído puede escapar.

El desarrollo del color en el PET también se atribuye a polímeros formados a partir de productos de la degradación del PET, el cual contiene grupos terminales vinil; estos productos también pueden ocasionar la formación de geles y causar serios problemas a los equipos de proceso, así como al producto final (películas, fibras, pellets, etc).

Para evitar la degradación térmica del PET, los catalizadores de la etapa de transesterificación presentes en el PET, se remueven o desactivan; para este objetivo se pueden emplear ésteres de ácido fosfórico tales como trietil o triaril fosfatos. Los fosfitos orgánicos, los cuales, descomponen hiperóxidos, también tienen la propiedad de desactivar iones metálicos (trazas y/o residuos catalíticos) en poliolefinas. Estos mismos en el PET realizan la misma función ya que desactivan las especies metálicas que catalizan la reacción de esterificación.

## **i) Usos**

El polietilentereftalato, el cual se puede moldear por inyección, se emplea en diversas industrias, incluyendo la industria eléctrica y electrónica, automotriz, domésticas, iluminación y herramientas, artículos deportivos, y tuberías para diversos fines.

Las aplicaciones en la industria automotriz están creciendo rápidamente, incluyendo componentes externos de los autos, conectores, y componentes de transmisión. La resistencia a los reactivos químicos y a las altas temperaturas son propiedades claves que le han dado aceptación en la industria automotriz.

En la industria eléctrica y electrónica ha tenido resultados significativos debido a sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, las cuales se comportan de manera estable en un extenso rango de temperatura y humedad. Otro atributo clave es la facilidad de procesamiento debido a la buena fluidez que presenta al pasar a través de las diferentes secciones del equipo de proceso, gracias a esta propiedad se puede aplicar para la elaboración de partes de ingeniería como bobinas, conectores, circuitos electrónicos, soportes dieléctricos, etc.

Otros usos del PET se encuentran en la elaboración de equipo como conexiones empleados en la industria de las telecomunicaciones, bombas para el traslado de diversos líquidos, equipo de seguridad como cascos para la protección de trabajadores, artículos de cocina, etc.

Otra aplicación importante del PET se encuentra en la industria alimenticia, ya que este permite que muchos productos lleguen al consumidor de forma higiénica y segura, por ejemplo para envasar refrescos, agua, aceite comestible, vinagre, cajeta, aderezos, miel, etc. También se emplea para envasar medicamentos, licores, limpiadores líquidos, productos para el aseo personal y agroquímicos, entre otros.

Tabla 2. Propiedades del PET

Propiedad	Valor Típico
Viscosidad intrínseca (g/ml)	6-8
Grupos carboxil (mol/10 <sup>6</sup> g)	20-35
Contenido de oligómeros (wt%)	1.3-1.8
Densidad (g/ml)	1.333
Índice de refracción	1.576
Temperatura de transición vítrea (°C)	70
Punto de fusión (°C)	200-400
Coefficiente de expansión térmica (k <sup>-1</sup> )	20 x 10 <sup>-6</sup>
Calor específico a 20°C (J/(kg*K))	1300
Coefficiente de conductividad térmica (W/m*K)	0.13
Contracción (%)	0-2
Resistencia a la tensión (N/mm <sup>2</sup> )	225
Elongación (%)	120
Tensión @ 3% de elongación (N/mm <sup>2</sup> )	86
Tensión @ 5% de elongación (N/mm <sup>2</sup> )	100
Módulo de Tensión (N/mm <sup>2</sup> )	4900
Coefficiente de fricción	0.45

### **3.4 POLIMEROS EMPLEADOS EN LA INDUSTRIA**

En la época actual resultaría difícil imaginar que algunos de los sectores de nuestra vida diaria, de la economía o de la técnica, pudiera prescindir de los plásticos. Sólo basta con observar a nuestro alrededor y analizar cuantos objetos son de plástico para visualizar la importancia económica que tiene estos materiales.

Dicha importancia se refleja en los índices de crecimiento que, mantenidos a lo largo de unos años desde principios de siglo, superan a casi todas las demás actividades industriales y grupos de materiales. En 1990 la producción mundial de plásticos alcanzó 100 millones de toneladas y para el año 2000 llegará a 160 millones de toneladas.

El consumo de plásticos sólo se encuentra por abajo del consumo de hierro y acero, debe de tomarse en cuenta que estos tienen una densidad entre seis y siete veces mayor a la de los plásticos. Por esta razón, el volumen producido de plásticos es mayor al de acero. Los plásticos seguirán creciendo en consumo, pues están abarcando mercados del vidrio, papel, y metales debido a sus buenas propiedades y su relación costo/beneficio.

Actualmente, México es el cuarto productor mundial de petróleo, con alrededor de un millón de barriles diarios. Esta producción podría alcanzar mayores utilidades convirtiéndose en productos petroquímicos y plásticos. Esta es una de las razones del porque los países industrializados, a pesar de no contar con petróleo tienen altos ingresos de divisas. Además, dentro de los petroquímicos, las fibras y las resinas sintéticas representan el mayor valor económico en México, comparado con el volumen de fertilizantes, donde su costo de producción es alto y su utilidad es baja.

A continuación se describen las características de algunos de los polímeros que más se emplean en la industria de los plásticos a escala industrial.

#### **3.4.1 POLIOLEFINAS**

Este grupo está formado por los plásticos más importantes a nivel comercial y su fórmula química consiste de átomos de carbono (C) e hidrógeno (H) exclusivamente, sin presencia de estructuras anulares.

##### **a) Polietileno (PE)**

El polietileno es el plástico que ocupa el primer lugar en volumen de consumo nacional y mundial.

Su temperatura de fusión  $T_f$ , se encuentra entre 110 y 135°C. Su baja temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) está asociada con una buena retención de

propiedades mecánicas incluyendo flexibilidad y resistencia al impacto a temperaturas bajas.

Los polietilenos se clasifican según su densidad, propiedad que es un buen indicador del nivel de cristalinidad, la cual a su vez afecta en forma directa muchas propiedades, tales como tenacidad, permeabilidad a gases y resistencia a grasas.

Los grados de polietileno también se clasifican de acuerdo a su índice de fluidez, propiedad que refleja su peso molecular. Esta propiedad es particularmente importante para su procesamiento, ya que los diversos métodos exigen diferentes índices de fluidez. Por ejemplo, el moldeo por inyección requiere de grados de alto flujo mientras que la extrusión y termoformado requieren de grados de fluidez baja.

Para su transformación y uso es importante considerar que se pueden utilizar numerosos aditivos para cambiar considerablemente algunas de las propiedades de los polietilenos. Por ejemplo, las elevadas temperaturas y la radiación UV, provocan la oxidación de la molécula del polietileno que se refleja en una apariencia amarillenta en el producto, la cual puede reducirse con la adición de absorbedores de radiaciones UV y antioxidantes. La flamabilidad puede controlarse a través de retardantes de flama y sus propiedades superficiales pueden modificarse con el uso de agentes desliizantes, de entrecruzamiento o por tratamientos externos como el tratamiento corona. En los últimos desarrollos, los polietilenos también han sido modificados con aditivos foto y biodegradables.

### **Polietileno de Baja Densidad (LDPE)**

Tiene una estructura ramificada (por lo que es menos cristalino que el polietileno de alta densidad), se comporta como un material altamente flexible y su apariencia natural es translúcida. Flota en agua y en la solución de alcohol al 50%, con densidad en el rango de 0.910 a 0.925 g/ml.

Sus principales aplicaciones son las bolsas y películas de empaque, tubería, recubrimiento de alambre y cable, juguetes y tapones.

### **Polietileno de Alta Densidad (HDPE)**

Tiene una estructura menos ramificada y es más cristalino, presenta una menor flexibilidad que el de baja densidad debido a su mayor peso molecular, por lo que se clasifica como un plástico semirígido. Su rango de densidad es de 0.941 a 0.965 g/ml.

Los artículos fabricados con este tipo de polietileno son enseres domésticos, como cubetas, tinas y recipientes de cocina, botellas para jugos, shampoos, productos químicos y aceites industriales, así como cajas para refrescos, muebles, juguetes, y tuberías para conducción de líquidos a alta presión.

## **Poliétileno Lineal (LLDPE)**

El bajo grado de cristalinidad del polietileno convencional de baja densidad es atribuido a las frecuentes ramificaciones cortas y largas las cuales se forman durante la polimerización del etileno bajo alta presión. Recientemente, un nuevo tipo de polietileno denominado Poliétileno Lineal de Baja Densidad incrementa su popularidad debido a sus propiedades superiores al polietileno convencional de baja densidad.

Su estructura lineal se logra mediante un proceso de polimerización de baja presión en presencia de catalizadores especiales y pequeñas cantidades de  $\alpha$ -olefinas como co-monómeros, cuyo papel es proporcionarle uniformidad a las ramificaciones cortas a lo largo de una estructura lineal.

El polietileno lineal de baja densidad comparado con el convencional de baja densidad del mismo valor de densidad e índice de fluidez en aplicaciones tales como películas y productos moldeados flexibles, es utilizado cuando se requiere mayor impacto, resistencia al rasgado y resistencia química en general, y permite en particular disminuir los calibres de películas proporcionando un mayor rendimiento. Sin embargo, su procesamiento requiere ciertos ajustes en los diseños y condiciones de operación de los equipos convencionales.

## **Poliétileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)**

Este tipo de polietileno presenta un peso molecular 10 veces mayor al del polietileno regular. La polimerización permite moléculas lineales asociadas con una alta densidad y una elevada cristalinidad, aunque la densidad reportada corresponde al rango usual de alta densidad (0.940 a 0.980 g/ml). El comportamiento térmico del material es más de un elastómero que de plástico, es decir, que el plástico se conserva rígido aún y cuando someta a un calentamiento continuo, esto es debido a los puntos de entrecruzamiento que imposibilitan el deslizamiento de las macromoléculas.

El plástico se degradará cuando alcance su temperatura de descomposición, exigiendo de procesos especiales para su transformación como son el moldeo por compresión y extrusión forzada por los cuales se obtienen barras y placas para su maquinado posterior.

El UHMWPE tiene ciertas propiedades sobresalientes que lo califican como plástico de ingeniería. Su resistencia química es elevada y tiene una gran resistencia al envejecimiento, abrasión, impacto y a la fatiga. Encuentra aplicaciones como sustituto de metales para la fabricación de engranes, levas, poleas, tornillos alimentadores, bases para suajado y corte.

- b) Polipropileno (PP)
- c) Copolímero de Etileno y Acetato de Vinilo (EVA)

### **3.4.2 VINILICOS**

- a) Policloruro de Vinilo
- b) Policloruro de Vinilo Rígido (PVC-R)
- c) Policloruro de Vinilo Flexible (PVC-F)

### **3.4.3 ESTIRENICOS**

- a) Poliestireno (PS)
- b) Estireno Acrilonitrilo (SAN).
- c) Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS).

### **3.4.4 ACRILICOS**

- a) Polimetil Metacrilato (PMMA)

### **3.4.5 POLIAMIDAS**

### **3.4.6 POLIESTER TERMOPLASTICO.**

La característica de esta familia de polímeros es la presencia de eslabones éster  $-\text{COO}$ . Estos grupos pueden destruirse con la presencia de moléculas de agua a elevadas temperaturas generando una reacción de hidrólisis, por lo que estos plásticos deben procesarse en un estricto estado seco. A temperatura ambiental no se ven afectados por la humedad y, en particular, la baja absorción de agua contribuye a su buena estabilidad dimensional.

#### **a) Polietilentereftalato (PET)**

El crecimiento comercial de este producto como botella ha sido sorprendente, principalmente en el envase de alimentos y bebidas carbonatadas, por el buen balance de propiedades de permeabilidad a gases como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , y  $\text{N}_2$ , aunada a su resistencia química y mecánica. Existen también películas que se utilizan en el envase de alimentos, generalmente en combinación con otros plásticos en laminaciones y coextrusiones, aunque su aplicación más importante es para películas fotográficas y cintas magnéticas para audio, video y computo, así como para aislamiento eléctrico.

Otra aplicación muy importante del PET, es que existen grados que permiten su uso como plástico de ingeniería para productos donde la resistencia térmica y dieléctrica, así como su apariencia superficial de alto brillo son importantes, por ejemplo carcazas de planchas para el hogar, tapas de distribuidor

del automóvil y diversos dispositivos para uso eléctrico sustituyendo gran parte de las aplicaciones de las resinas fenólicas.

Los grados de ingeniería generalmente se formulan con aditivos retardantes a la flama, fibras y cargas que imparten mejores propiedades de resistencia térmica y mecánicas al polímero.

La propiedad más singular del PET, es que debido a que muestra una baja temperatura de transición vítrea ( $T_g = 70^\circ\text{C}$ ), se puede controlar el grado de cristalinidad del polímero mediante el proceso de transformación, es decir, que si se enfría razonablemente rápido desde su estado fundido, arriba de  $270^\circ\text{C}$ , hasta una temperatura menor a la de transición vítrea, solidifica en estado amorfo, obteniéndose un producto de apariencia transparente. Contrariamente si el polímero se calienta por arriba de la  $T_g$ , entonces tomará lugar la cristalización y como consecuencia el producto moldeado será opaco.

Para muchas aplicaciones, el PET se procesa primeramente en estado amorfo y después se le proporciona una orientación uniaxial cuando se fabrican fibras, cintas y lámina, o biaxial para películas, botellas y garrafones. Mediante el proceso de moldeo por inyección se pueden obtener objetos transparentes, si el molde utiliza temperaturas menores a  $20^\circ\text{C}$ , o piezas cristalinas de buenas propiedades mecánicas que son opacas cuando al molde se mantiene alrededor de  $120^\circ\text{C}$ .

#### **b) Polibutilentereftalato (PBT)**

La estructura química de este tipo de poliéster esta conformada por grupos  $(\text{CH}_2)_4$ , que son más largos y flexibles que los del PET, por lo que el PBT puede cristalizar más rápido y normalmente no se encuentra amorfo en estado sólido. Las propiedades del PBT son similares a las del PET en estado cristalino, y solamente se utiliza como plástico de ingeniería, transformándose principalmente por el método de inyección.

Presenta elevada resistencia térmica, y excelentes propiedades mecánicas y dieléctricas, así como un brillo superficial sobresaliente. Sus principales aplicaciones se encuentran en la sustitución de plásticos termofijos como la resina fenólica, en partes que deben soportar altas temperaturas como son carcazas para planchas y tapas de punterías para motores de automóviles.

**3.4.7 POLICARBONATOS**

**3.4.8 POLIOXIDO DE METILENO**

**3.4.9 SISTEMAS EPOXICOS**

**3.4.10 POLIURETANO**

**3.4.11 SILICONES**

### 3.5 MEZCLAS POLIMERICAS

El avance científico y comercial en el área de las mezclas de polímeros durante las dos últimas décadas ha crecido de manera importante, ya que la elaboración de nuevos compuestos, no siempre exige la síntesis de otros materiales, sino que se pueden emplear mezclas de otros materiales, los cuales se pueden implementar más rápida y económicamente que los nuevos materiales, sin embargo, el éxito de la tecnología de mezclas requiere de bases científicas bien fundamentadas.

Más recientemente, el mezclado se ha comenzado a utilizar y ha cobrado gran importancia en el reciclado de plásticos que se producen como desechos industriales o domésticos.

Una mezcla polimérica se produce fundiendo los polímeros dentro de un extrusor o en cualquier otro mezclador apropiado. La temperatura del proceso debe de estar arriba de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de cada componente de la mezcla, esto para mezclas de polímeros amorfos, y por encima de la temperatura de fusión ( $T_m$ ) en mezclas que contienen polímeros semicristalinos. Las mezclas comerciales generalmente son mezclas del tipo mecánico. Dependiendo de la estabilidad térmica de los polímeros mezclados, se presentará una degradación, lo que da como resultado la aparición de radicales libres. Si estos radicales libres reaccionan con los otros polímeros presentes, se denomina una mezcla mecánico-química.

Una mezcla química se realiza mediante polimerización in situ y reticulación entre los polímeros empleados obteniéndose una red polimérica estructuralmente diferente a los polímeros iniciales, así como en sus propiedades.

En algunos casos las propiedades de una mezcla pueden ser intermedias entre las propiedades de los componentes; sin embargo las mejores mezclas son aquellas que se obtienen propiedades de mezcla superiores a aquellas de los componentes individuales.

Las mezclas poliméricas son mezclas físicas de polímeros químicamente distintos, los cuales exhiben compatibilidad a escala macroscópica. Las mezclas comerciales se entrelazan mediante fuerzas intermoleculares, tales como puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, o momento dipolar, y presentan suficiente compatibilidad termodinámica para prevenir la separación de las fases durante el proceso de fundido y mezclado.

#### a) Compatibilidad y Miscibilidad

La compatibilidad de mezclas se refiere al nivel de homogeneidad que presentan los componentes de una mezcla a escala macroscópica, al igual que interacciones a nivel microscópico. Por ejemplo, una mezcla es visiblemente

heterogénea, una vez procesada, se describe como incompatible y presenta cierto desinterés comercial.

El término miscible se usa para describir aquellas mezclas que son homogéneas a nivel molecular.

Existen tres posibles morfologías para mezclas entre polímeros: miscible, parcialmente miscible e inmiscible. Una mezcla miscible exhibe fuertes atracciones entre sus polímeros constituyentes, generalmente surgen de las interacciones de los grupos funcionales de los polímeros. Las mezclas miscibles tienen una sola fase.

Las mezclas parcialmente miscibles presentan cierta miscibilidad y presentan miscibilidad total si alguno de los polímeros se encuentra a bajas concentraciones. La separación de fases tiende a ser más pronunciada cuando la mezcla presenta una proporción 50/50 entre los componentes. La miscibilidad parcial aumenta la adhesión a la interfase de los polímeros, dando como resultado buenas propiedades físicas y mecánicas. Las mezclas parcialmente miscibles tiene dos diferentes  $T_g$ , las cuales se encuentran entre las dos  $T_g$  de cada uno de los polímeros involucrados.

Las mezclas inmiscibles presentan limitadas atracciones entre los polímeros presentes en la mezclas. Cada uno de los componentes existe como fases separadas formando una fase continua aquel polímero con mayor concentración. Las mezclas inmiscibles a partir de dos polímeros presentan dos  $T_g$  distintas, las cuales son similares a las de cada una de los polímeros por separado.

Las técnicas para la preparación de mezclas, así como las características de cada uno de los polímeros, afectan la morfología y la mezcla polimérica resultante. El grado de interacción molecular es afectado por factores como la viscosidad de los polímeros, historia térmica, técnicas mecánicas de mezclado, o exposición a solventes.

## **b) Reacciones Químicas**

Los mezclas poliméricas usualmente sufren muchas de las mismas reacciones que ocurren en los materiales de bajo peso molecular.

Frecuentemente, estas reacciones químicas dan como resultado la pérdida de peso molecular y reducción de otras propiedades. Estas reacciones incluyen aquellas que pueden romper la estructura del polímero o como las reacciones de radicales libres que se llevan a cabo cuando el material se somete a un tratamiento térmico, reacciones de eliminación asociadas a materiales inestables, y reacciones hidrolíticas que se presentan en los poliestéres, los cuales presentan contenido de humedad.

Por otra parte también pueden ocurrir reacciones benéficas. Por ejemplo, las mezclas de PET o PC son al principio inmiscibles, pero durante el proceso de fundido estos se vuelven miscibles para formar una sola fase, lo cual se refleja en su transparencia y en la presencia de una sola temperatura de transición vítrea. Las poliolefinas y otros polímeros se modifican químicamente injertando monómeros insaturados que contienen la funcionalidad deseada para el polímero principal. La mejoría de las propiedades es resultado de las interacciones físicas y químicas entre cada uno de los componentes.

### **c) Agentes compatibilizantes**

La aplicación de calor y fuerzas de corte durante el proceso de mezclado, tienden a aumentar la tendencia hacia la separación de fases entre los polímeros.

Muchos fabricantes incorporan sustancias para aumentar la compatibilidad polímero-polímero. Dichas sustancias o agentes reducen la tendencia de los polímeros a separarse y promueve la adhesión entre fases. Esto generalmente se logra seleccionando un agente que tenga dos diferentes segmentos químicos, como un polímero injertado o un plastificante.

Un segundo método para hacer compatible a los polímeros es la modificación química de uno o de ambos polímeros pertenecientes a la mezcla.

Generalmente esto se realiza injertando un grupo funcional a uno de los polímeros, para interactuar con el otro polímero; el anhídrido maléico se emplea comúnmente para llevar a cabo la compatibilización entre numerosas mezclas de polímeros.

Un ejemplo importante en donde la inmiscibilidad de los polímeros es un factor importante, es en el reciclado de los plásticos, lo cual disminuye en gran parte el beneficio de esta importante labor. Esto provoca que el precio del polímero final sea más elevado, por lo que no puede ser competitivo con el material virgen. Por lo tanto, la introducción de agentes compatibilizantes en el campo del reciclaje de plásticos debe de manejarse con mucho cuidado para que produzca el impacto deseado.

### **d) Mezclas Amorfo-Cristalinas**

Uno de los grandes éxitos en el campo de las mezclas poliméricas, es la combinación de un polímero amorfo con un cristalino o semicristalino. Esto, debido a sus propiedades complementarias, el resultado de la mezcla presenta buena estabilidad, facilidad para deformarse, y alta resistencia al impacto, lo que se logra con la inclusión de un polímero amorfo. El polímero cristalino reduce la viscosidad en el fundido, lo cual hace más sencilla su fabricación, y le confiere resistencia química y dureza.

Así, la compatibilización y propiedades de mezclas a partir de PET y HDPE han sido investigadas en función de agentes compatibilizantes, composición y condiciones de proceso. Las mezclas binarias de PET y HDPE presentan propiedades mecánicas y ópticas extremadamente pobres, indicando con esto que son totalmente incompatibles. Debido a esas propiedades, al igual que a su procesamiento, no son de gran utilidad. Para modificar esta incompatibilidad se incorpora un tercer componente, el cual puede ser anhídrido maléico. La adición de este agente compatibilizante permite que la mezcla se pueda procesar y adquirir mejores propiedades para la elaboración de productos útiles <sup>(13)</sup>.

### 3.6 POLIMEROS RECICLADOS

En los últimos años a nivel mundial se ha generalizado el cuidado del medio ambiente y de recursos naturales. Los plásticos se enfrentan a uno de los retos más importantes desde su introducción al mercado, ya que sus ventajas como la resistencia a la degradación y su economía con respecto a otros materiales están siendo cuestionadas por su impacto ambiental.

Algunos países han creado medidas legislativas como la retornabilidad y la reglamentación en el uso de los materiales para reciclado. El interés por reciclar plásticos tiene como beneficios el mejoramiento económico y la generación de nuevas industrias que pueden resolver los problemas de contaminación, aunado a la obtención de utilidades económicas.

Aunque no se cuenta con documentos sobre cómo y cuándo comenzó el reciclado de plásticos, probablemente en los inicios del desarrollo de la industria los transformadores empezaron a reciclar las piezas defectuosas que obtenían del proceso de producción y posteriormente determinaron que mezclándolas en determinados porcentajes con el material virgen podrían obtener partes moldeadas de buena calidad.

En 1970, inicia el desarrollo de reciclado de plásticos debido a que su precio empezó a aumentar y, posteriormente, al desabasto de materiales como consecuencia del embargo petrolero y del incremento en su precio.

Esta combinación de circunstancias propició el desarrollo de tecnologías de recuperación que atendería las necesidades de los consumidores para solucionar el problema del abasto.

Con el objetivo de encontrar soluciones para los desechos plásticos, se han desarrollado diversas investigaciones que incluyen métodos físicos y químicos.

Los métodos físicos consisten en sistemas para lavado y separación, molienda, fusión y granulado. Los métodos químicos no han prosperado fuera del laboratorio, como el proceso de pirólisis para aprovechar el poder calorífico de los materiales plásticos o de los procesos de hidrólisis que sirven para depolimerizar las moléculas de plásticos, como el PET y el acrílico, y obtener sus materias primas originales.

Considerando las ventajas de los métodos físicos, nace el reciclado de materias plásticas, que cobra gran importancia en los años 80's, donde surgen mercados y aplicaciones como una opción de negocios.

En los 90's, se desarrollaron centros de acopio, donde se recolectan sistemáticamente los diferentes materiales para facilitar su posterior transformación.

Los desperdicios plásticos se vuelven a integrar a un ciclo, industrial o comercial, convirtiéndose en materias primas a través de procesos cada vez más especializados. La escasez de materias prima que presenta la industria del plástico provocará el desarrollo tecnológico del reciclado.

Los factores más importantes para reciclar plásticos son:

- Ecología
- Economía
- Escasez

*a) Ecología*

Actualmente las normas ecológicas se han reestructurado para ser más estrictas para el control de desechos plásticos.

El reciclado de plásticos contribuye a la ecología, ya que ayuda a resolver el problema de los desperdicios plásticos, se ahorra hasta el 88% de energía necesaria para producirlos a partir de petroquímicos y conserva los recursos naturales al reutilizar los productos del petróleo.

*b) Economía*

La generación de desperdicios es inevitable en la industria de transformación de plásticos, por lo que, para no crear una pérdida económica, las empresas reciclan las mermas combinándolas con material virgen. Estas mezclas ayudan a reducir el costo del producto, que de acuerdo a los porcentajes que se utilicen de regranulado, se disminuyen los costos, siempre y cuando no se afecten las características del artículo fabricado. El precio del material reciclado es menor que el del virgen, con lo que el costo del producto se reduce y puede competir en el mercado.

*c) Escasez*

La industria de la transformación de plásticos ha crecido considerablemente y además ha atravesado por varias crisis de materiales, estos dos factores propician la escasez y desabasto de materias primas que origina buscar otras fuentes de abasto como los plásticos reciclados.

Con este propósito se han desarrollado plásticos más resistentes, aditivos y procesos que permiten fabricar productos más ligeros y de espesores menores y diseños ergonómicos. Por ejemplo, se han sustituido botellas rígidas por películas flexibles para contener líquidos con el objetivo de ocupar menores espacios en los centros de acopio

## **a) Fuentes de desperdicios plásticos**

Los plásticos generan desperdicios desde la obtención de materias primas, transformación hasta su consumo final. Las fuentes generadoras de dichos desperdicios son:

- Fabricantes de materia prima
  - Industrias transformadoras
  - Industrias usuarias de plásticos
  - Comercio
  - Hogar
- 
- *Fabricantes de materia prima*

Generan un 5% con el material de purga y limpieza para los reactores, estos plásticos presentan grandes dimensiones, son difíciles de moler y procesar, sin embargo, también deben de ser considerados como una fuente de desperdicios, ya que con ciertas tecnologías, como la molienda criogénica, es posible recuperarlos.

- *Industrias transformadoras*

En la industria transformadora no es posible evitar los desperdicios. Su cantidad depende de los procesos utilizados, la eficiencia del equipo y el tipo de plástico que se maneje. El proceso de inyección procesa las coladas y eventualmente piezas defectuosas, así como las purgas por cambio de material. Algunas empresas que poseen equipos de inyección con sistemas de colada caliente, reducen los desechos.

La extrusión genera desperdicios menores que los del proceso de inyección, siendo estos las purgas y desperdicios a la hora del arranque. Cuando hay piezas defectuosas es más fácil su recuperación, ya que se pueden partir y moler posteriormente. En el proceso de soplado también existe material de desperdicio de arranque y purga, presenta una problemática parecida al proceso de extrusión y las piezas defectuosas se tratan de igual forma.

Es común observar que los desechos se utilizan en la misma empresa para productos de menor calidad, ya que la industria transformadora aporta un 15% de total de desperdicios. Existen productos que no aceptan material reciclado, por lo que éste se vende a empresas que lo procesan y lo comercializan como remolidos.

- *Industrias usuarias de plásticos*

Las industrias de alimentos, cosméticos y productos de limpieza, generan una cantidad importante de desechos plásticos derivados del empaque de sus materias primas, así como de los desperdicios generados en la línea de envasado, contribuyendo con un 10% del total de desperdicios.

- *Comercio*

Contribuye con el 10% de los desperdicios, en este rubro se integran: tiendas, supermercados, cines, restaurantes, y centros comerciales en general. Los supermercados desechan películas termoencogibles, utilizadas en el embalaje de cajas, así como empaques de poliestireno expandible, utilizado en frutas, verduras, y protección de aparatos domésticos, así como ganchos para ropa. En los cines se desechan: botellas de bebidas, vasos, cucharas, bolsas y envolturas de botanas y dulces.

- *Hogar*

Los desperdicios plásticos generados por una familia son películas de empaque, botellas y envases de bebidas, detergentes líquidos y aceites, shampoos y otros artículos desechables que generan el 60% del total.

### **b) Factores que originan la degradación**

El grado y tipo de degradación depende de las condiciones del proceso y de la naturaleza del polímero; las condiciones severas de proceso en polímeros con elevado peso molecular o procesarlos en repetidas ocasiones, pueden causar una disminución en las propiedades del polímero.

La degradación conduce al deterioro de las propiedades mecánicas (disminución en la elongación y resistencia al impacto en particular), y también la pérdida de color y daño superficial.

Durante el procesado y tiempo de vida de los productos plásticos, algunos factores tales como calor, esfuerzo mecánico o radiación ultravioleta, pueden cambiar la estructura y morfología del polímero original.

La degradación de los polímeros se inicia por reacciones que rompen las cadenas moleculares. Los tipos de descomposición de los plásticos son:

- Térmica
- Mecánica
- Fotoquímica
- Por radiación química

- Biológica
- Química

- *Degradación Térmica*

Se presenta cuando el polímero es expuesto a elevadas temperaturas, originando cambios químicos en la estructura del material. Las impurezas o aditivos que contiene el plástico reaccionan con la matriz del polímero en presencia de calor.

- *Degradación Mecánica*

Se lleva a cabo por los efectos macroscópicos que producen los esfuerzos de cizalla; éstos generan calor de fricción, iniciando el rompimiento de cadenas. La degradación mecánica se puede controlar con la velocidad del husillo del extrusor.

- *Degradación Fotoquímica*

La irradiación de luz ultravioleta o visible al polímero, origina cambios físicos y químicos, ya que se inician en reacciones fotoquímicas. Para que se lleve a cabo la fotodegradación es importante la absorción de cromóforos; en los rayos UV se inicia con longitudes de onda de 400nm.

- *Degradación por Radiación Química*

Esta se efectúa cuando se expone al polímero a una radiación de energía electromagnética como son los rayos X o rayos gamma, o por radiación de partículas como electrones o neutrones. A este tipo de exposición muy pocos plásticos resisten, por este motivo no todos los materiales se pueden esterilizar.

- *Degradación Biológica*

Se basa en el ataque de enzimas al polímero que se lleva a cabo por un proceso químico, donde el carbono del plástico sirve como alimento a los microorganismos. Existe una gran variedad de enzimas que son capaces de reaccionar con materiales sintéticos y naturales, sin embargo, los materiales poliméricos de mayor uso son prácticamente inertes al ataque de microorganismos, con excepción del PVC flexible.

- *Degradación Química*

Se refiere estrictamente a los cambios que se producen cuando el plástico tiene contacto con ácidos, bases, solventes y gases reactivos.

En la industria de la transformación de plásticos, las dos formas de degradación que se generan durante el proceso, son térmica y mecánica.

Utilizar de nuevo una colada en el proceso de inyección es correcto para evitar desperdicios, pero cuando el material tiene varias pasadas o historias térmicas, se pone en riesgo la calidad del producto.

Esto crea un problema a la empresa transformadora, ya que se tienen que realizar pruebas mecánicas a los materiales para conocer el porcentaje de degradación.

La degradación de un material se efectúa durante la transformación de los plásticos, esto ocurre debido a las altas temperaturas de procesamiento y al esfuerzo mecánico que se genera entre el equipo y el material, ocasionando reacciones de entrecruzamiento que elevan el peso molecular o reacciones que reducen el tamaño de la cadena, ocasionando disminución en la distribución del peso molecular promedio. Estos cambios se manifiestan en las propiedades mecánicas y de fluidez del plástico. Otro fenómeno que ocurre es la formación de cadenas ramificadas, compuestos oxigenados, insaturaciones, etc.

Los polímeros lineales del tipo de poliolefinas, comúnmente se descomponen formando grandes cantidades de monómero; en este proceso influyen considerablemente las altas temperaturas, y es conocido como depolimerización.

La degradación del material se incrementa de acuerdo al número de historias térmicas, originando que en determinado número de pasadas el plástico se descomponga totalmente.

Cuando la temperatura es demasiado alta en un solo historial térmico, el plástico se degrada, esto se demuestra cuando el polipropileno es expuesto en un extrusor a temperaturas superiores a 260°C, el peso molecular promedio disminuía de 270000 a 80000 g/gmol.

Este efecto es aplicable a cualquier tipo de plástico, ya que todos muestran una mayor o menor sensibilidad a las temperaturas elevadas. La mayoría de los polímeros se estabilizan contra la degradación que puedan sufrir durante su procesamiento y tiempo de vida útil. Estos polímeros son particularmente importantes para polímeros como el polipropileno y cloruro de vinilo, los cuales se encuentran procesos a degradarse térmicamente.

Antes de reciclar los polímeros, los aditivos estabilizantes pierden su efectividad y no pueden proteger al polímero durante las operaciones de reciclado y su segundo tiempo de vida. Además, la presencia de grupos funcionales oxigenados y otros, formados durante la degradación, aumentan la cinética de degradación, reduciendo rápidamente las propiedades del polímero.

La re-estabilización es la única oportunidad para detener o disminuir la degradación y el consecuente deterioro de las propiedades mecánicas.

De esta manera, agregando un agente estabilizante antes de cada paso del proceso de reciclado, la estructura y características de los polímeros son protegidos contra la degradación termomecánica, y las propiedades finales del material secundario son ligeramente menores que la de los polímeros vírgenes. Estos agentes pueden ser carbonato de calcio, fibra de vidrio, mica, etc.

### c) Propiedades del polietileno reciclado

En el reciclado de los polietilenos, las propiedades que más se modifican son la resistencia a la tensión y elongación, relacionados con el contenido de humedad y el tipo de contaminante que presenten.

El polietileno es el plástico de mayor consumo, por lo que se ha desarrollado para conocer la pérdida de propiedades al reciclarlo como lo muestra la siguiente tabla:

Propiedad	HDPE virgen	HDPE reciclado una vez
Índice de fluidez (g/10 min)	0.77	0.789
Densidad (g/ml)	0.963	0.961
Módulo de flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	15396	15396
Resistencia al impacto		
Izod (kg cm/cm)	13	9
Resistencia a la tensión		
a la ruptura (kg/cm <sup>2</sup> )	155	175
Elongación (%)	555	613

Es necesario aclarar que de acuerdo al tipo de cambio que se genere la cadena es la variación de propiedades. Como se observa, el índice de fluidez incrementa porque en las cadenas moleculares redujeron su tamaño. De acuerdo a los datos de la tabla se observa que si el material se procesa a las condiciones de operación adecuadas se puede utilizar hasta 25% de regranelado combinando con material virgen sin exponer la funcionalidad y calidad del producto.

Los artículos que más se fabrican de polietileno recuperado son:

- botellas para productos de limpieza
- recipientes para basura
- cajas para refrescos
- tuberías para riego y conduit
- contenedores industriales

Actualmente el polietileno y los poliésteres son los plásticos de mayor reciclaje. Aproximadamente 85% de las botellas plásticas son fabricadas a partir de estos plásticos.

El empleo de termoplásticos reciclados reduce el costo de materia prima para fabricación y reduce la carga ocasionada por el depósito de desechos plásticos dentro de la corriente de sólidos.

#### **d) Reciclaje de envases de PET**

Los productores de PET han disfrutado de una creciente demanda de PET en los últimos 25 años. La mayor parte de esta demanda se observa en el consumo de fibra PET, pero recientemente se ha incrementado el consumo de PET para la elaboración de películas, botellas, y refractarios para microondas.

Debido a esto el reciclaje de contenedores fabricados a partir de PET sigue creciendo.

Investigaciones actuales, estiman que aproximadamente 190 millones de libras de botellas para bebidas refrescantes se habían reciclado para el año de 1989.

Los mercados más extensos para PET reciclado son aquellos que producen alfombras, poliéster insaturado, polioles para espuma de uretano, plásticos de ingeniería, productos extruidos, contenedores, envases, etc. También han surgido nuevas aplicaciones como productos termoformados y fibras textiles.

Muchas empresas han estado trabajando en la purificación de PET para obtener una resina purificada; al igual se ha desarrollado el proceso de metanólisis para transformar desechos de PET en PET puro vía procesos de repolimerización.

#### **e) Reciclado de HDPE**

Actualmente muchas empresas recolectan gran variedad de envases de leche, jugos, y detergentes a partir de los desechos sólidos, con el objeto de reciclar HDPE. Los productos que se pueden obtener a partir de HDPE reciclado son tuberías, barracas, y diferentes tipos de contenedores para productos químicos de uso industrial y doméstico, elementos para ingeniería civil, artículos de entretenimiento como juguetes, artículos domésticos como macetas o muebles, envases para uso alimenticio, etc.

## 3.7 EFECTO DE LA RADIACION GAMMA EN POLIMEROS

### 3.7.1 Dosis de radiación

El término dosis se emplea para describir de manera cuantitativa, la radiación recibida por una sustancia dada, colocada en un campo de radiación. Este concepto de dosis implica que la energía se transfiere desde la fuente de radiación a la sustancia irradiada y por lo tanto la dosis se expresa en ergs por gramo de material, o en unidades similares.

La unidad de energía más adecuada para medir las radiaciones nucleares es el megaelectron/volt (MeV). El electrón/volt es la energía adquirida por un electrón cuando es acelerado por una diferencia de potencial de un voltio.

$$\begin{aligned}1 \text{ MeV} &= 1 \times 10^6 \text{ eV} \\1 \text{ eV} &= 1.602 \times 10^{19} \text{ J} \\1 \text{ eV/ molécula} &= 6.62 \times 10^{23} \text{ eV/mol} \\1 \text{ eV} &= 9.6 \times 10^4 \text{ J/mol} \\1 \text{ R} &= 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}\end{aligned}$$

Algunas otras definiciones importantes referentes a la radiación son:

- **Radioactividad.** La radioactividad de un isótopo se mide por el número de transformaciones nucleares (desintegraciones) por unidad de tiempo. Estas unidades son el Curie (Ci) y el Becquerel (Bq).

$$\begin{aligned}1 \text{ Ci} &= 3.7 \times 10^{10} \text{ desintegraciones por segundo (dps)} \\1 \text{ Bq} &= 1 \text{ dps} \\1 \text{ Ci} &= 3.7 \times 10^{12} \text{ dps}\end{aligned}$$

- **Intensidad de radiación.** Se define como la energía que fluye a través de un área perpendicular al haz de radiación por unidad de tiempo. Se expresa en roentgen/h<sup>(16)</sup>.
- **Dosis Absorbida.** La dosis absorbida de la radiación ionizante es la energía impartida a la materia por la radiación sobre unidad de masa, sus unidades son el rad y el gray (Gy), las cuales no dependen del tipo de radiación ni de la composición del material irradiado. Las unidades de radiación son las empleadas en química de radiaciones.

$$\begin{aligned}1 \text{ rad} &= 100 \text{ erg/g} \\1 \text{ rad} &= 6.24 \times 10^{13} \text{ eV/g} \\1 \text{ Mrad} &= 1 \times 10^6 \text{ rads} \\1 \text{ Gray} &= 100 \text{ rads}\end{aligned}$$

- *Intensidad de Absorción.* Es la absorbida por unidad de tiempo. Se expresa en rads por unidad de tiempo.
- *Rendimiento radioquímico.* Aunque las reacciones individuales no pueden ser conocidas, la sensibilidad de un sistema a la radiación se puede expresar en términos del número de cambios químicos producidos por unidad de dosis absorbida. Este rendimiento esta dado por el valor de G, que se define como el número de cambios químicos de una clase producidos por la absorción de 100 eV de energía.

El término radiación ionizante generalmente abarca un gran número de diferentes tipos de radiaciones, algunos de los cuales son haces de partículas cargadas, las cuales ionizan las moléculas del medio irradiado.

De acuerdo a su definición, las radiaciones ionizantes son capaces de producir iones directamente o indirectamente en un medio compuesto por aire o agua. Esto implica que la energía de la radiación es más elevada que los potenciales de ionización del N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O.

### 3.7.2 Rayos X y Rayos Gamma ( $\gamma$ )

Los rayos X y gamma ( $\gamma$ ) son ondas electromagnéticas de la misma naturaleza que la luz visible y la ultravioleta, pero son de una longitud de onda más corta.

Los rayos X se generan cuando los electrones se detienen repentinamente al ser obstaculizados por un cuerpo sólido. Estos habitualmente presentan un amplio espectro de energía, el máximo de energía se encuentra muy próximo a la energía de los electrones incidentes.

Los rayos gamma son idénticos en su naturaleza a los rayos X, pero se emplea este término cuando se tiene radiaciones electromagnéticas emitidas por el núcleo de isótopos radioactivos naturales o artificiales. Los rayos gamma usualmente son emitidos a distintas frecuencias. Sin embargo, cierto número de isótopos brinda un simple espectro de rayos gamma. Así, el cobalto-60 (Co<sup>60</sup>) nos proporciona dos agudas líneas de igual intensidad a 1.17 y 1.33 MeV (megaelectrónvolts) respectivamente. Los rayos gamma emitidos por isótopos radioactivos cubren un amplio espectro de energías. La tabla 1 presenta los más importantes isótopos radioactivos, los cuales son apropiados como fuente de radiación para su aplicación en el campo de la química de radiaciones.

De entre todos los isótopos radioactivos, el Co<sup>60</sup> es por mucho el de mayor uso como fuente de radiación para producir radiación gamma. La importancia práctica de este isótopo se ha incrementado gracias a su sencilla elaboración y larga vida media, además, el haz emitido por este isótopo es similar, en cuanto a

su poder penetrante, a la radiación emitida por otras fuentes importantes de radiación gamma, como el radio (Ra). La intensidad de radiación gamma del  $\text{Co}^{60}$  se reduce 0.1 de su valor inicial al paso a través de 43.2 cm de agua o 4.1 de plomo.

Actualmente, operan numerosas fuentes de cobalto, muchas de las cuales se emplean en estudios radioquímicos, medicina, industria, etc.

Otra importante fuente de radiación gamma es el cesio 137 ( $\text{Cs}^{137}$ ). Este elemento es producto de la fisión, pudiéndose obtener grandes cantidades de este isótopo. La radiación gamma emitida por este isótopo tiene un poder penetrante más bajo que el  $\text{Co}^{60}$ . Su intensidad se reduce en 0.1 de su valor inicial en 29 cm de agua o en cualquier sustancia de densidad similar.

Para polímeros de grandes dimensiones requieren del poder penetrante de la energía que proveen los rayos X y los rayos gamma, los cuales son seguros en su manejo, y poseen bajas velocidades de radiación, lo que les proporciona largos tiempos de residencia.

### 3.7.3 Mecanismos de Disipación de Energía

Toda radiación disipa su energía a través de la energía al pasar a través de la materia. Esta se transfiere a las moléculas, átomos o partículas subatómicas localizadas en las cercanías del arreglo de partículas, esto mediante mecanismos que dependen en gran medida del tipo de radiación considerada.

### 3.7.4 Absorción de Rayos X y Gamma

Cuando la radiación electromagnética pasa a través de la materia, su intensidad decrece como resultado de la absorción de energía por algunas de las moléculas irradiadas; al mismo tiempo ocurre una dispersión de energía.

Los dos procesos por los cuales ocurre este proceso son el Efecto Fotoeléctrico y el Efecto Compton.

1. *Efecto Fotoeléctrico*. Los rayos x y gamma de muy baja energía son absorbidos por absorción fotoeléctrica. En este proceso, toda la energía que lleva consigo el fotón incidente, es transferida a un electrón de la sustancia irradiada. Este electrón se pone en movimiento mediante una energía cinética igual a:

$$h\nu - Q$$

donde  $Q$  es la energía asociada al electrón en su orbital. En el caso de radiaciones ionizantes,  $h\nu$  es generalmente mucho mayor que  $Q$ , así que el electrón adquiere energía en exceso de la energía de unión entre los átomos y, como resultado, es capaz de liberar otros diferentes electrones de otras moléculas a lo largo de su trayectoria. De este modo, en cada evento fotoeléctrico, un fotón desaparece y es reemplazado por un electrón en movimiento el cual tiene un rango mucho más corto y por lo tanto disipa la mayoría o toda su energía en el medio irradiado.

2. *Efecto Compton*. Sucede cuando la radiación  $x$  y gamma es mayor, en este proceso, solo una fracción de la energía del fotón es transferida al electrón, y un fotón modificado con onda de longitud más grande, surge de la colisión con diferentes ángulo y dirección al fotón original. Los electrones Compton producidos a partir de radiación de cierta energía cuántica, tienen un amplio espectro de energía.

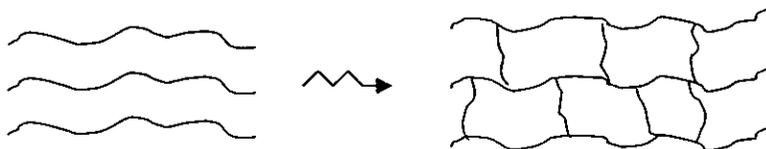
Por otra parte, los cambios de coloración en polímeros irradiados tienen gran dependencia del tipo y condiciones de radiación. La presencia de trazas de aditivos (plastificantes, estabilizadores, antioxidantes, etc.) pueden también alterar la coloración. Así, la mayoría de los polímeros cambian a color amarillo o café al someterlos a altas dosis de radiación, por ejemplo el polietileno cambia a un color ligeramente amarillo después de aplicarle radiación aproximada de 10 Mrads.

### 3.7.5 Cambios Químicos

Las especies reactivas involucradas en la radiación de macromoléculas, son los radicales libres. Los radicales libres son especies que tienen electrones desapareados, los cuales resultan del rompimiento de un enlace químico (tales como  $C - C$ ,  $C - H$ ,  $C - O$ , u otros). Los radicales libres llevan a muchos tipos de reacciones químicas. Por ejemplo, dos radicales pueden reaccionar uno con otro para formar un nuevo enlace  $C - C$ , resultando un entrecruzamiento entre dos moléculas adyacentes.

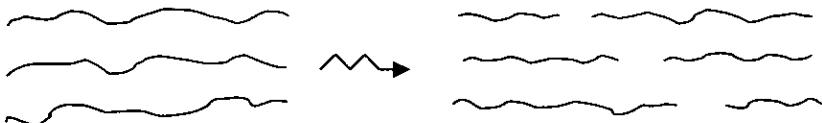
Uno de los fenómenos más importantes en el estudio de los efectos de la radiación en polímeros, es el hecho de que los polímeros tienden a degradarse o a entrecruzarse dependiendo de su estructura química.

El efecto de entrecruzamiento da como resultado el incremento en el peso molecular con la dosis, originando cadenas ramificadas, hasta formar por último una red tridimensional. La reacción puede presentarse esquemáticamente como:



Este proceso da como resultado que al tratar a los polímeros con sus solventes comunes, no se disuelven en su totalidad. En contraste, la degradación es un proceso en el cual el polímero sufre rotura en sus cadenas en forma aleatoria.

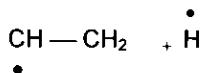
De esta manera, el peso molecular disminuye con la dosis de radiación y en algunos casos el producto es un líquido de bajo peso molecular. Este tipo de reacción puede representarse esquemáticamente de la siguiente manera



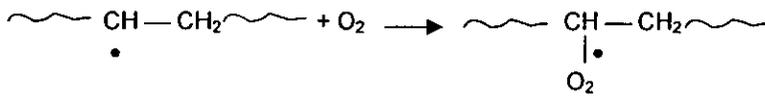
En ocasiones los procesos de degradación y entrecruzamiento pueden ocurrir simultáneamente dentro del mismo polímero sobre todo cuando se someten a distintos procesos o pruebas; sin embargo, depende de la estructura molecular, atmósfera de irradiación (presencia o ausencia de oxígeno), tipo de radiación empleada, dosis e intensidad de radiación, peso molecular inicial del polímero, grado de cristalinidad, estado físico del polímero, etc., predominando solo uno de ellos. La fracción del polímero que reticula se conoce como gel y la fracción que se degrada se llama sol.

La presencia de oxígeno durante el proceso de irradiación es un factor importante, el cual influye en las características finales de polímeros sólidos. Así, diferentes polímeros que normalmente se entrecruzan bajo el efecto de la radiación, se degradan al irradiarlos en presencia de oxígeno. Bajo estas condiciones se llevan a cabo reacciones adicionales en el sistema que originan fracturas en la cadena principal; simultáneamente aparecen grupos carbonilo y carboxilo en la molécula de polímero. También existe una reacción entre los radicales poliméricos y el oxígeno dando como resultado peróxidos, los cuales causan degradación oxidativa de la cadena principal. El mecanismo de esta reacción, se describe de la siguiente forma

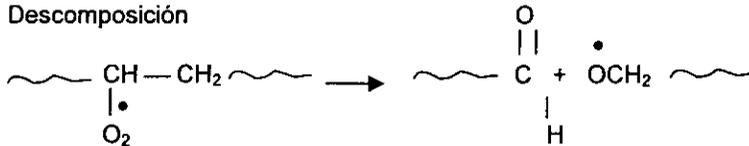
#### Irradiación



Reacción con O<sub>2</sub>



Descomposición



### 3.7.6 Usos de polietileno entrecruzado por radiación

La radiación produce entrecruzamiento y baja solubilidad, lo cual demuestra que sus propiedades pueden modificarse. Como tal, el polietileno se puede considerar como un nuevo plástico con numerosas aplicaciones diferentes. Las características comparables entre el polietileno irradiado y el no irradiado, son su incremento a la resistencia al calor y la estabilidad a elevadas temperaturas.

La propiedad que tiene de presentar oposición al fundido es una ventaja en un gran número de aplicaciones donde se requiere un tratamiento térmico tales como sellado térmico de bolsas, moldeo al vacío, extrusiones, etc. La estabilidad térmica del polietileno entrecruzado mediante radiación es excelente en ausencia de oxígeno hasta 300°C. Sin embargo, el empleo de polietileno irradiado bajo condiciones de calentamiento en aire a temperaturas de 120°C, es limitada por la degradación oxidativa del polímero.

### 3.7.7 Aplicaciones

El desarrollo comercial de los procesos de modificación de polímeros, inducidos por radiación, se aplica a diferentes áreas de producción como: neumáticos, alambres y aislamiento de cables eléctricos, alambres para tuberías, etc. La reticulación por medio de radiación también se ha empleado para procesar películas y bolsas para empaque.

Actualmente existe una gran cantidad de fuentes de Co<sup>60</sup> utilizadas en el mundo para producir reticulación, injertos, y modificación de pesos moleculares en polímeros, así como para otros fines como la esterilización de instrumental médico.

Tabla 1. Características de Isótopos Radioactivos

<i>Isótopo</i>	<i>Tiempo de vida media</i>	<i>Energía emitida (MeV)</i>	
		$\beta$	$\gamma$
H <sup>3</sup>	12 años	0.018	-
C <sup>14</sup>	6400 años	0.156	-
Co <sup>60</sup>	5.3 años	0.306	1.17 a 1.33
Sr <sup>90</sup>	19.9 años	0.61	-
I <sup>90</sup>	61 horas	2.18	-
Cs <sup>134</sup>	2.3 años	0.658	0.561 a 0.794
Cs <sup>137</sup>	33 años	0.53	-
Ba <sup>137</sup>	2.6 minutos	-	0.67
Ta <sup>182</sup>	111 días	0.525	0.066
Ir <sup>192</sup>	74.5 días	-	0.15 a 0.65

### 3.8 PROPIEDADES MECANICAS

Muchas propiedades poliméricas tales como solubilidad, resistencia química, resistencia eléctrica, y permeabilidad son importantes al momento de determinar la aplicación de un polímero específico para realizar un producto dado.

Sin embargo, la primera consideración al determinar la utilidad de un polímero, es su comportamiento mecánico, que es, su deformación y características de flujo al someterlos a tensiones. El comportamiento mecánico de un polímero puede analizarse mediante sus propiedades de tensión-esfuerzo. Este comportamiento se muestra mediante una gráfica tensión vs elongación. La tensión generalmente se expresa en newtons por  $\text{cm}^2$  ( $\text{N}/\text{cm}^2$ ) o mega/pascales (MPa) donde  $1 \text{ MPa} = 100 \text{ N}/\text{cm}^2$ . El esfuerzo es el incremento fraccional en la longitud del polímero ( $\Delta L/L$ ).

En las pruebas mecánicas realizadas a los polímeros pueden describirse tres tipos de medidas de esfuerzos mecánicos.

1. *Módulo de Young.* Es la relación de tensión aplicada al esfuerzo. Esta relación se calcula dividiendo la tensión por el esfuerzo  
Valores elevados del módulo de Young indican que el material es rígido, resistente a la elongación o alargamiento y al estiramiento.  
El comportamiento esfuerzo-deformación de un material depende de cómo se realice el ensayo en cuestión y del estado físico del material, como por ejemplo si el material se encuentra por encima o por debajo de su  $T_g$ .

El comportamiento de fluencia es similar al flujo de un líquido viscoso, y los materiales que muestran fluencia se denominan materiales viscoelásticos. Su comportamiento lineal de una gráfica esfuerzo-deformación representa una respuesta en función del tiempo lineal, es decir, la correspondencia y la deformación se hallan linealmente relacionadas por medio del esfuerzo. Este comportamiento lineal es típico de la mayoría de polímeros amorfos para pequeñas deformaciones durante períodos de tiempo cortos. Además, el efecto total de un número de tales esfuerzos aplicados es aditivo.

La recuperación se produce cuando se suprime el esfuerzo aplicado. Así, los polímeros amorfos y aquellos que contienen regiones amorfas actúan ambos como sólidos elásticos y como líquidos viscosos por encima de su  $T_g$ .

2. *Resistencia a la tensión.* Es la tensión o fuerza requerida para romper una muestra a una velocidad constante de estiramiento y se define mediante la siguiente relación:

Resistencia a la tensión = fuerza para romper la muestra/área transversal

La resistencia a la tensión, que es la medida de la capacidad de un polímero a resistir esfuerzos de estiramiento, normalmente se hace aplicando un esfuerzo

a una probeta, de acuerdo a la norma ASTM-D638. Estas probetas de ensayo, como todas la demás, deben cumplir unas condiciones normalizadas de humedad y temperatura antes del ensayo y durante el mismo. Estos ensayos están diseñados para producir información sobre las propiedades de tensión, para su control y especificación.

El módulo elástico (también llamado módulo de tracción o módulo de elasticidad es la relación del esfuerzo aplicado y la deformación que produce en el intervalo en que la relación entre esfuerzo y deformación es lineal. La resistencia tracción máxima es igual al esfuerzo necesario para causar ruptura dividido por el área de la sección transversal mínima de la probeta sujeta a ensayo.

3. *Elongación.* Es la variación de longitud de la muestra al punto de ruptura dividida por la longitud inicial. Un alargamiento o deformación recuperable se llama deformación elástica. En este caso las moléculas tensionadas vuelven a ocupar su sus posiciones relativas originales después de la fuerza aplicada. El alargamiento puede ser la consecuencia del movimiento global de unas cadenas respecto a otras. El movimiento global de las cadenas de polímero se denomina fluencia o deformación plástica. En este caso la deformación no es reversible, dando como resultado final una deformación, alargamiento permanente de la muestra ensayada. Muchas muestras presentan deformaciones reversibles como irreversibles.

El alargamiento se mide mediante el ensayo de tensión. El porcentaje de alargamiento es igual a la variación dimensional dividida por la longitud original de la muestra y multiplicado por 100. En la figura 1 se muestra una gráfica que relaciona las características mecánicas en polímeros.

Los polímeros varían ampliamente en su comportamiento mecánico dependiendo del grado de cristalinidad, grado de entrecruzamiento y de los valores de  $T_g$  y  $T_m$ .

Los plásticos comprenden un gran grupo de polímeros que tienen un rango amplio de comportamientos mecánicos. Existen dos tipos de plásticos – flexibles y rígidos. Los plásticos flexibles poseen un alto grado de cristalinidad y un rango extenso de  $T_m$  y  $T_g$ . Estos tienen un elevado módulo ( $15000-350000 \text{ N/cm}^2$ ) y elongación final de 20-80%.

Los plásticos rígidos varían en su comportamiento a los plásticos flexibles. Estos se caracterizan por su alta rigidez y elevada resistencia a la deformación. Estos tienen un elevado módulo ( $70000-350000 \text{ N/cm}^2$ ) y una alta resistencia a la tensión ( $3000-8500 \text{ N/cm}^2$ ), pero más significativamente, poseen pequeñas elongaciones (<0.5-3%) antes de la ruptura. Los polímeros de esta categoría son amorfos con cadenas muy rígidas.

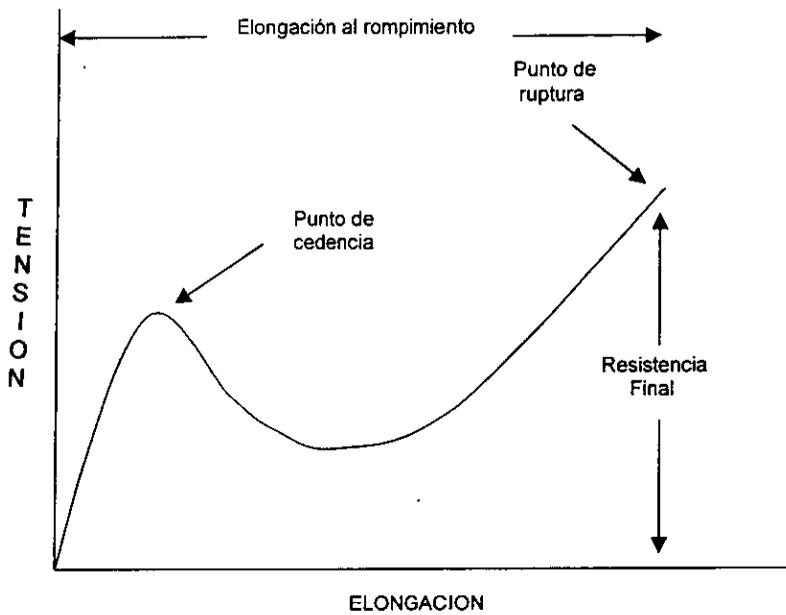


Figura 1. Comportamiento mecánico en polímeros

## 3.9 PROPIEDADES TERMICAS

### 3.9.1 Temperatura de transición vítrea

A temperaturas elevadas, los polímeros se vuelven líquidos muy viscosos en los que las cadenas están constantemente en movimiento cambiando su forma y deslizándose unas sobre otras. A temperaturas muy bajas, el mismo polímero es un sólido duro, frágil, y rígido.

El polímero puede solidificarse para formar un sólido amorfo o cristalino. Como se sabe los polímeros con fuertes irregularidades en su estructura tienden a formar sólidos amorfos, y los polímeros con cadenas muy simétricas tienden a cristalizar, por lo menos parcialmente.

Los polímeros amorfos a temperaturas elevadas están en forma de un líquido viscoso, y al enfriarlo, se vuelve cada vez más elástico hasta que llega a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , se convierte en un sólido duro, rígido, y frágil. Esto se debe a que conforme disminuye la temperatura, el polímero se contrae porque las cadenas se mueven menos y se atraen más. Dado que va disminuyendo el volumen libre, es decir, el espacio entre las moléculas, los segmentos de las cadenas tienen cada vez menos lugar para girar, hasta que al llegar a  $T_g$ , dejan de hacerlo, el material se pone rígido y en esas condiciones se vuelve vítreo, porque sus cadenas ya no pueden girar para cambiar su posición, y no tienen manera de amortiguar los impactos. A esta restricción del movimiento molecular también contribuye por supuesto, la falta de suficiente energía debido a las bajas temperaturas.

Evidentemente, el estado vítreo lo alcanzan diferentes polímeros a diferentes temperaturas. Los que sean más flexibles, con menos grupos voluminosos o con heteroátomos en sus cadenas, podrán girar o permanecer flexibles a temperaturas menores que los otros. Por ejemplo, los silicones, el polietileno y el hule natural tienen temperaturas de transición vítrea de 123, 120 y 73 °C respectivamente. En cambio los polímeros con grandes grupos o grupos muy polares o polarizables, tienen tan poca movilidad que a temperatura ambiente y para reblandecerlos se requiere de altas temperaturas.

En un polímero semicristalino existen dos transiciones: una cuando cristaliza el polímero al enfriarlo ( $T_m$ ) y la otra cuando el material elástico resultante se vuelve vítreo. Entre  $T_m$  y  $T_g$ , los cristallitos están embebidos en una matriz más o menos elástica y el material es correoso, pero debajo de  $T_g$  los cristales están dispersos en una matriz frágil.

Las propiedades mecánicas de los polímeros también cambian con la temperatura. Debajo de  $T_g$ , el material es un sólido vítreo de gran rigidez, que se manifiesta por altos módulos que generalmente alcanzan los  $10^6$  psi. La única deformación posible se debe al estiramiento y doblamiento de los enlaces covalentes que unen a los átomos en la cadena, y el estiramiento de los enlaces

intermoleculares, esta deformación no es permanente ni puede ser muy pronunciada.

Si la temperatura es mayor, pero muy cercana a  $T_g$ , la deformación es prácticamente reversible y se debe al reordenamiento de segmentos cortos de las cadenas. Entre  $T_g$  y  $T_m$ , el material es huloso porque las cadenas se encuentran enredadas y eso dificulta su movimiento. A temperaturas cercanas a  $T_m$  y mayores, las cadenas poliméricas ya se deslizan y separan causando un flujo viscoso e irreversible. El material se comporta como un líquido muy viscoso

### 3.9.2 Análisis Térmico

Con el análisis térmico se evalúa un parámetro físico determinado en función de la temperatura; las principales técnicas analíticas son:

- Termogravimetría
- Calorimetría Diferencial de Barrido

*Termogravimetría.* La termogravimetría (TGA) es una técnica para evaluar el cambio en la masa de una muestra en función de la temperatura. Las medidas pueden efectuarse de dos maneras: isotérmica o dinámica. En el primer caso, la muestra se mantiene a una temperatura y se varía el tiempo y la atmósfera de prueba; en el segundo, la temperatura va aumentando y se varía la velocidad de calentamiento o el perfil de incremento (generalmente este incremento es lineal); así mismo es posible cambiar la atmósfera. La técnica se emplea principalmente, para conocer la estabilidad térmica; así como en la determinación de compuestos volátiles y cinéticas de reacción. El equipo consiste, fundamentalmente, de un horno programable y una balanza para medir el cambio en la masa, en función del tiempo y la temperatura.

*Calorimetría Diferencial de Barrido.* El análisis térmico es el nombre genérico utilizado para describir una serie de técnicas analíticas que miden cambios físicos y químicos en los materiales en función del tiempo y de la temperatura. De todas las técnicas termoanalíticas, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) es la más utilizada, la cual mide específicamente las temperaturas y flujos de calor asociados a las transiciones de los materiales.

Estas mediciones proporcionan información cuantitativa y cualitativa acerca de procesos endotérmicos (calor absorbido) o exotérmicos (calor liberado), así como cambios en la capacidad calorífica. El DSC refleja el cambio de la capacidad calorífica de una muestra como función de la temperatura, por medida del flujo de calor requerido para mantener una temperatura diferencial de cero entre un material de referencia inerte y la muestra de polímero. Esta técnica se utiliza principalmente para caracterizar polímeros y otros materiales orgánicos, pero también es aplicable a metales, cerámicos y otros materiales orgánicos.

El DSC nos proporciona importante información que se utiliza para caracterizar materiales, diseñar productos, seleccionar los materiales óptimos para alguna aplicación específica, predecir el comportamiento de productos, optimizar condiciones de procesos, y mejorar la calidad. Las mediciones que se realizan mediante DSC son: transiciones vítreas, puntos de fusión, tiempos de cristalización y temperatura, porcentaje de cristalinidad, calores de fusión y reacciones, calor específico y capacidad calorífica, estabilidad oxidativa, velocidad de curado, porcentaje de curado, pureza, y estabilidad térmica.

La estructura interna de materiales termoplásticos se ve severamente afectada por la historia térmica aplicada en su fabricación. En particular, su velocidad de enfriamiento a partir de la fusión puede producir una estructura interna cristalina o más amorfa.

La presencia de una transición vítrea en DSC indica que existe una parte de estructura amorfa, mientras que la presencia de un punto de fusión endotérmico indica la existencia de una estructura cristalina. En la figura 1 se muestran gráficamente los principales cambios que se pueden detectar mediante DSC.

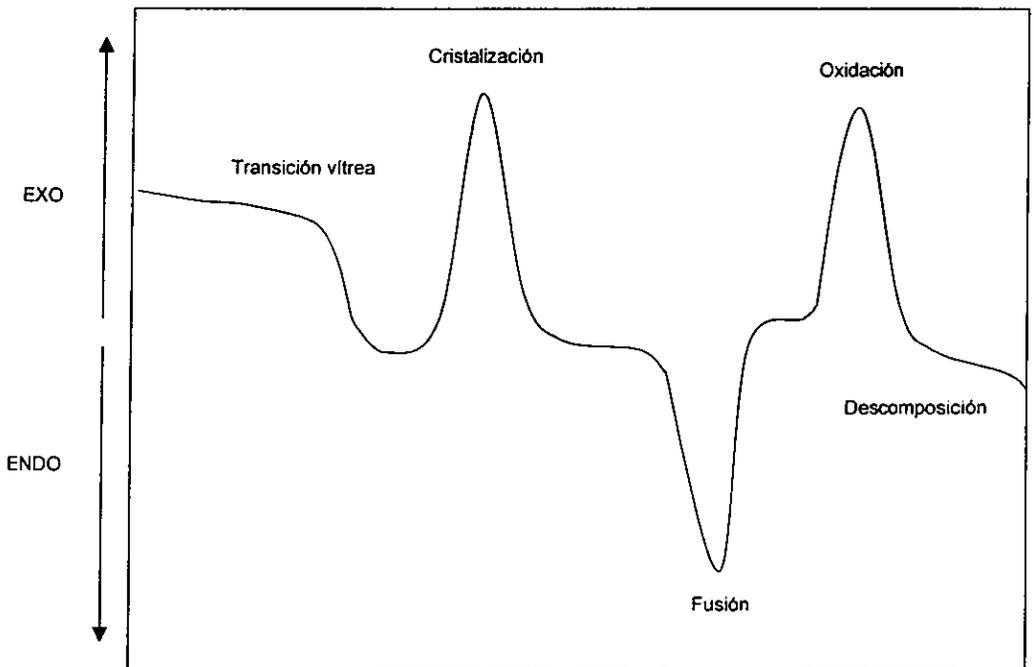


Figura 1. Principales cambios físicos en un DSC

## **3.10 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO Y RAYOS X**

### **3.10.1 Métodos de Caracterización**

La caracterización fisicoquímica sirve para conocer la estructura, propiedades químicas y físicas de un polímero, lo cual nos permite seleccionar las condiciones más adecuadas de proceso y empleo, además en cuanto a investigación, nos permite verificar y explicar resultados obtenidos al experimentar.

La caracterización de polímeros comprende diferentes métodos y técnicas de evaluación de propiedades. Entre estos métodos se encuentran la espectroscopía de infrarrojo (IR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), y difracción de rayos X (R-X).

### **3.10.2 Difracción de Rayos X y cristalinidad**

La técnica de difracción de rayos X es la técnica más útil para examinar polímeros ordenados en el estado sólido. En general, se puede obtener información valiosa sólo si el polímero forma fibras orientadas.

Los rayos X son fotones de alta energía que tienen longitud de onda corta ( $\lambda = 0.5-2.5\text{\AA}$ ) que interactúan con los electrones.

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.

A partir de esta técnica podemos conseguir realizar lo siguiente:

1. Estimar el grado de cristalinidad de una muestra polimérica
2. Determinación de la orientación de cristalitas en un polímero
3. Análisis de la "macroestructura" del polímero, la forma en la cual las cristalitas de las cadenas se ordenan conjuntamente
4. Determinación de la estructura molecular, incluyendo la conformación de la cadena y la posición de átomos individuales.

Un material cristalino difractará los rayos X en determinados ángulos, en contraste, un material amorfo simplemente disipará los rayos X en todas direcciones.

Las gráficas representativas de esta técnica se llaman difractogramas; cuando se presentan máximos orientados se considera que el compuesto es cristalino y cuando no hay máximos, sino una zona ancha de dispersión, el compuesto es amorfo.

### 3.10.3 Espectroscopía de Infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo (IR) se ha empleado ampliamente para determinar la estructura molecular, grupos funcionales, y para identificar compuestos desconocidos. La información obtenida a partir de IR se usa para conocer acerca de la composición química, configuración, y cristalinidad de materiales poliméricos.

Esta técnica se apoya en la interacción de la radiación electromagnética de infrarrojo (IR) con la materia, donde ciertas longitudes de onda corresponden a la energía de transición entre varios estados vibracional-rotacionales, siendo la intensidad de absorción una función del número de onda o la longitud de onda. Así, cuando se hace pasar de manera continua un haz de luz infrarroja a través de una muestra, algunas frecuencias se absorben, mientras que otras se transmiten. Los efectos provocados por la absorción de luz infrarroja, se asocian con cambios moleculares en el movimiento vibracional de la molécula.

En el espectro producido, grupos específicos de átomos en la molécula dan como resultado bandas características de absorción, por lo que de esta manera pueden identificarse. La intensidad de absorción es una medida de la concentración de un grupo, por lo que puede ser empleada para análisis cuantitativos. También se usa para determinar el grado de orden de las macromoléculas, grado de cristalinidad y grado de orientación en películas y fibras.

La espectroscopía de infrarrojo es generalmente dividida en tres regiones:

Infrarrojo cercano	14000 – 4000 $\text{cm}^{-1}$
Infrarrojo medio	4000 – 200 $\text{cm}^{-1}$
Infrarrojo lejano	200 – 10 $\text{cm}^{-1}$

Para la caracterización de polímeros se utiliza mucho más la región del infrarrojo medio, ya que en esta zona se obtienen las señales de mayor longitud y además se cuenta con una gran cantidad de información disponible.

Sin embargo, la espectroscopía IR ha cobrado gran importancia como técnica experimental debido al rápido desarrollo de la espectroscopía IR de transformada de Fourier (FTIR), la cual es más sensitiva a la estructura detallada de una molécula, y además se requiere una pequeña porción de muestra, obteniéndose un espectro en un tiempo relativamente corto.

*CAPITULO IV*

*DESARROLLO EXPERIMENTAL*

## **4.1 Caracterización de los Polímeros empleados**

### **4.1.1 Determinación de la Densidad de los polímeros.**

#### **a) Densidad del HDPE virgen y reciclado**

Para la determinación de ambas densidades se emplea el método de Flotación, el cual se realiza en base a la diferencia de densidades de dos solventes conocidos, en este caso en particular, una solución de etanol ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) con agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ ), al 50% en volumen.

En un matraz aforado con 50 ml de la solución etanol/agua, se coloca una pequeña muestra de HDPE virgen.

En un principio la muestra se deposita en el fondo del matraz debido a que su densidad es mayor que la solución, figura 1.

A continuación se adiciona agua (para que la densidad de la solución aumente su densidad y la muestra comience a ascender a través de la solución), agitándose después de cada adición; en un momento dado la muestra queda suspendida en el centro de la solución, en este caso la densidad del HDPE y la solución etanol/agua tiene la misma densidad, figura 2

Si agregamos una cantidad mayor de etanol, la muestra de HDPE flotará en la superficie de la solución debido a que la densidad de la solución disminuye con cada adición, siendo esta menor que la de la muestra de HDPE.

De esta manera al conseguir que la muestra flote en el centro, mediante la adición de etanol o agua, tomamos la temperatura de la solución y la temperatura ambiente (para tener la referencia a la cual se realizó la determinación). Después se toma un picnómetro limpio y seco para poder pesarse vacío, con agua destilada y con la solución que se obtuvo al quedar la muestra en el centro del matraz.

Al llenar el picnómetro en las diferentes ocasiones debemos asegurarnos que en este no se han formado burbujas de aire, ya que estas provocarán cierto error al momento de pesar el picnómetro. Este debe de pesarse inmediatamente después de que permaneció durante 15 minutos aproximadamente en un baño maría a temperatura constante e igual a la temperatura ambiente a la cual la muestra quedó en el centro del matraz con solución.

El procedimiento para determinar la densidad del HDPE reciclado es exactamente igual por tratarse del mismo material.

#### **b) Densidad del PET virgen y reciclado.**

Al igual que en la determinación de la densidad del HDPE, para obtener la densidad del PET se emplea el mismo método de Flotación, pero, ahora se

cambian los componentes de la solución, los cuales son hexano y tetracloruro de carbono al 50% en volumen de cada uno de ellos, realizando el mismo procedimiento.

#### **4.1.2 Determinación de la Cristalinidad**

La determinación de la cristalinidad del HDPE y del PET se realizó mediante la técnica de Difracción de Rayos X en un difractor de polvos Siemens D500, con las siguientes condiciones de operación:

- radiación cobre  $K\alpha$  con 1.5416 amstrongs
- velocidad de barrido de  $1^\circ 2\theta/\text{min}$
- se utilizó el programa Difracc-AT de Siemens-Socabim versión 3.2 para realizar las determinaciones

#### **4.1.3 Determinación del Peso Molecular de ambos Polímeros.**

a) Determinación del Peso Molecular del PET reciclado.

Para determinar el peso molecular del polietilentereftalato se emplea el método por viscosimetría, en el cual, se mide el tiempo que tarda en descender la solución de polímero a través del capilar del viscosímetro empleado.

Primeramente se disuelve una muestra de 0.1002 g PET reciclado en 10ml de una solución de fenol/tetracloroetano al 3/5 en volumen; posteriormente esta solución se introduce por uno de los capilares de un viscosímetro Ubbelohde para medir el tiempo que tarda esta solución en descender desde la marca superior hasta la inferior del capilar, como se muestra en la figura 3.

Los tiempos de escurrimiento se miden a temperatura constante de  $30^\circ\text{C}$  para lo que se emplea un baño maría. De la misma forma se toman los tiempos de escurrimiento de distintas soluciones del polímero diluidas gradualmente con 2ml de la solución de fenol/tetracloroetano para tener diferentes tiempos de escurrimiento a distintas concentraciones.

Con los diferentes tiempos obtenidos podemos construir una gráfica concentración vs viscosidad intrínseca, de la cual obtenemos la viscosidad intrínseca a dilución infinita, necesaria para el cálculo del peso molecular mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.

## **4.2 Preparación de las mezclas de HDPE/PET**

### **4.2.1 Extrusión de las mezclas**

Para realizar este trabajo se prepararon mezclas de HDPE/PET vírgenes y reciclados con diferentes proporciones, siendo estas 50/50, 60/40, y 70/30.

Las mezclas se realizaron introduciendo una cantidad de HDPE previamente molido (equivalente a la proporción requerida) y otra cantidad de PET, molido al igual que el HDPE, (correspondiente a la proporción restante de la mezcla) dentro de un extrusor con las siguientes características:

- extrusor de monohusillo Rheocord 90 Rheomix 254 L/D 25;
- perfil de temperaturas: 270, 280, 280 y 270°C;
- velocidad: 32 rev/min;

obteniéndose láminas de las mezclas requeridas con 8cm de ancho y 3mm de espesor, figura 4.

Después de haber obtenido las láminas de las mezclas correspondientes, lo siguiente es fabricar una serie de patrones llamados probetas, con las cuales se realizan las pruebas mecánicas y las determinaciones del % de reticulación de cada una de las mezclas realizadas.

Estas probetas se realizan mecánicamente con el empleo de un molde y una prensa, para darle la forma estandarizada. Para este proyecto las medidas de las probetas son: 4.5 cm de longitud, 1.5 cm de ancho y 2 mm de espesor, figura 4.

#### 4.2.2 Irradiación de las muestras

Las muestras de las diferentes mezclas elaboradas de HDPE/PET vírgenes y reciclados, se irradian en una fuente de rayos gamma de  $Co^{60}$  GAMMABEAM 651PT que se encuentra en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, figura 5.

El método mediante el cual se irradian las mezclas consta de los siguientes pasos:

- a) Se colocan pequeñas muestras de las mezclas a irradiar dentro de diferentes ampollitas de vidrio Pyrex
- b) Las ampollitas se sellan a vacío, extrayendo todo el aire que se encuentre dentro de ellas para evitar que el oxígeno pueda causar efectos de oxidación sobre las mezclas contenidas en las ampollitas, figura 6
- c) Estas ampollitas se irradian a diferentes dosis (0, 5, 10, 20 y 30 Mrad) a una intensidad constante de 0.98 Mrad/h, durante un determinado tiempo dependiendo de la dosis requerida
- d) En el momento en que finaliza el período de irradiación, se procede a realizar la determinación del % de reticulación.

### **4.3 Caracterización de las mezclas**

#### **4.3.1 % de Reticulación**

Para determinar el % de reticulación de cada una de las muestras de HDPE/PET irradiadas, empleamos un método de extracción, en el cual se hace uso de un equipo Soxhlet figura 7. Dentro de este se coloca un cartucho poroso con una muestra de cantidad conocida de la mezcla HDPE/PET a extraer.

Posteriormente, se hace pasar a reflujo a través del equipo, un solvente apropiado para disolver la fracción de HDPE reciclado y virgen no reticulada al irradiar la muestra; para ambos casos se emplea xileno, el cual disuelve por igual al polímero virgen y al reciclado.

El mismo procedimiento se realiza con la misma muestra por segunda vez, pero en esta ocasión se emplean diferentes solventes para disolver la fracción de PET de la mezcla que no reticuló; en el caso de PET reciclado se utiliza una mezcla de fenol/tetracloroetano y m-cresol cuando se extrae el PET virgen.

El tiempo durante el cual se lleva a cabo la extracción es de 30 horas aproximadamente a partir de que el xileno comienza a reflujar en forma continua. Como segundo paso, las muestras tratadas se filtran para que de esta manera la muestra quede libre de solvente; posterior al proceso de filtrado, se colocan en una campana de extracción durante 24 horas para después colocarlas en un desecador de vacío y por último en una estufa de vacío. Todo el proceso de secado se realiza con el fin de que la muestra quede totalmente libre de solvente.

#### **4.3.2 Pruebas Mecánicas**

Las pruebas mecánicas realizadas a las diferentes mezclas HDPE/PET vírgenes y reciclados, se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales conforme a la norma ASTM-D638-72. Esta norma se encuentra diseñada para evaluar las propiedades de tensión para el control, caracterización y especificación de materiales plásticos.

Las pruebas practicadas a las mezclas incluyen mediciones del esfuerzo al rompimiento (% Strain at Break), tensión al rompimiento (Stress at Break), Módulo de Young (Modulus Young's), y Energía al punto de ruptura (Energy to Break Point).

Para realizar dichas pruebas se empleó una máquina de pruebas de tipo universal Instron Machine modelo 1125, figura 8. En este instrumento, ambos extremos de la muestra se sujetan en dos mordazas (una se encuentra fija y la otra se mueve a una velocidad dada). Cuando la muestra se encuentra debidamente colocada, se aplica una fuerza que junto con la tensión se grafican contra el esfuerzo y la elongación.

Las condiciones de operación para realizar las pruebas son las siguientes:

- a) Velocidad de la muestra: 9.1 puntos/segundo
- b) Velocidad de deformación: 100 mm/min
- c) Intervalo de escala de carga máxima: 50 kg
- d) Humedad: 50 %
- e) Temperatura: 23°C

#### 4.3.3 *Pruebas Térmicas*

La caracterización térmica de las mezclas irradiadas de HDPE/PET vírgenes y reciclados se realizó empleando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), para obtener como principal parámetro la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de las diversas mezclas.

El equipo en el que se llevaron a cabo las determinaciones fue un DSC 2010 Differential Scanning Calorimeter TA Instruments del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

#### 4.3.4 *Espectroscopía de Infrarrojos*

Las diferentes muestras de las mezclas irradiadas de HDPE/PET vírgenes y reciclados se sometieron a análisis de espectroscopía de infrarrojos a partir de la técnica de Transformada de Fourier.

Para realizar el análisis se empleó un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Paragon 500, del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.



Figura 1



Figura 2

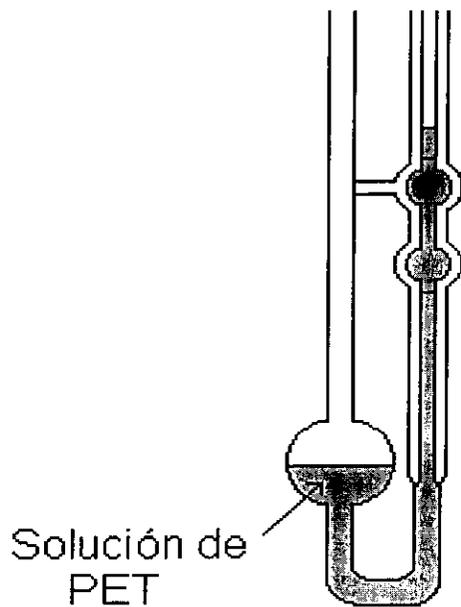


Figura 3. Viscosimetro de Ubbelhode



Figura 4. Lámina y Probeta a partir de mezclas

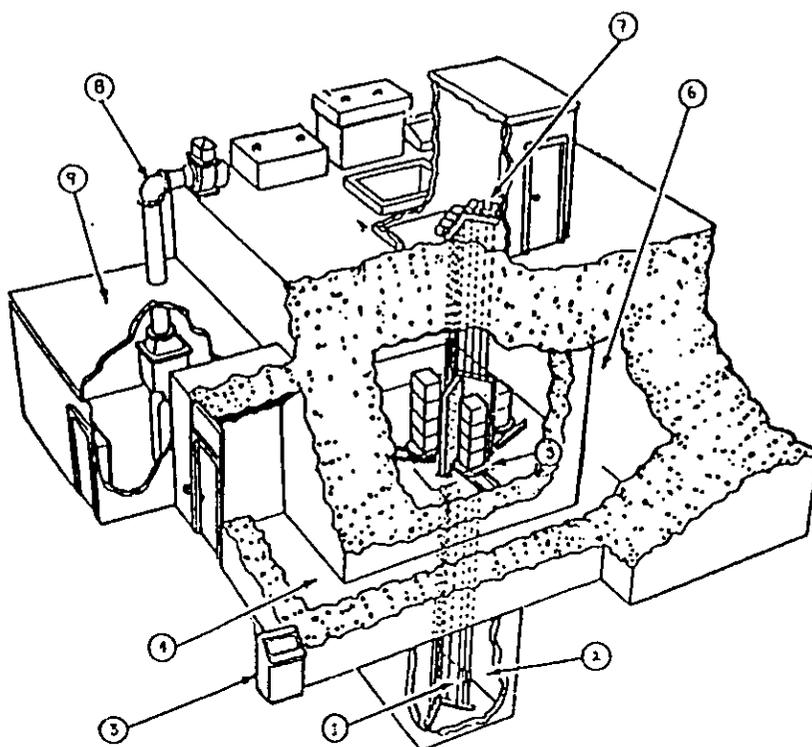


Figura 5. Irradiador semi-industrial Gammabeam 651-PT de Atomic Energy of Canada Limited

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

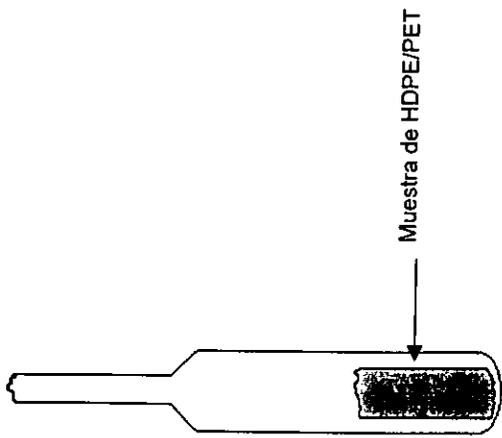


Figura 6. Ampolleta para irradiación

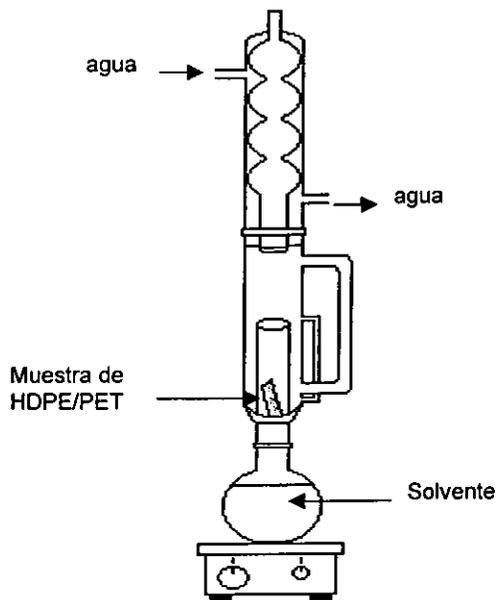


Figura 7. Equipo Soxhlet para extracción

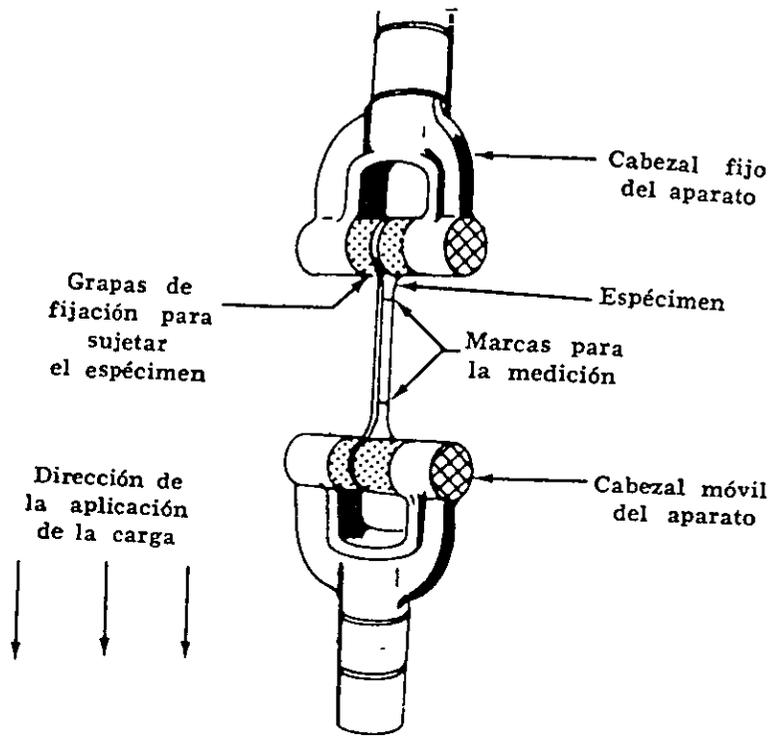


Figura 8. Dispositivo para pruebas mecánicas Instron Machine modelo 1125

*CAPITULO V*

*ANALISIS DE RESULTADOS*

## 5. RESULTADOS

### 5.1 DENSIDAD

La densidad de los polímeros empleados para la elaboración de las mezclas recicladas y vírgenes son las siguientes:

Polimero	Densidad (g/ml)
HDPE virgen	0.9583
PET virgen	1.4048
HDPE reciclado	0.9441
PET reciclado	1.2796

### 5.2 PESO MOLECULAR

Los resultados para los pesos moleculares del PET virgen y PET reciclado se reportan a continuación:

a) *PET virgen*

- cantidad de muestra empleada en la determinación: 0.267 g
- volumen de solvente (m-cresol): 10 ml
- temperatura: 25°C
- to: 43.40 seg

al realizar los cálculos para construir la gráfica  $c$  vs  $((t/t_o) - 1)/c$ , figura 1, se obtienen los siguientes valores

C(g/100ml)	t(seg)	(t/to)	(t/to) - 1	((t/to - 1)/c)
2.67	92.54	2.132	1.132	0.424
2.225	77.85	1.794	0.794	0.357
1.907	70.23	1.618	0.618	0.324
1.669	64.52	1.487	0.478	0.292

apartir de estos valores, y la ecuación de Mark-Houwink, se calculó el peso molecular

$$[\eta] = kM^a$$

donde  $k = 0.77 \times 10^{-5}$  mg/100ml

$a = 0.95$

$[\eta] = 0.22$  (de la gráfica  $c$  vs  $((t/t_o) - 1)/c$ )

$$M_n = 49000 \text{ g/gmol}$$

b) PET reciclado

- cantidad de muestra empleada en la determinación: 0.2528 g
- volumen de solvente (tetracloroetano): 10 ml
- temperatura: 30°C
- to: 64.3 seg

al realizar los cálculos para construir la gráfica  $c$  vs.  $((t/t_o) - 1)/c$ , figura 2, se obtienen los siguientes valores

$c(\text{g}/100\text{ml})$	$t(\text{seg})$	$(t/t_o)$	$(t/t_o) - 1$	$((t/t_o) - 1)/c$
0.835	115	1.7885	0.7885	0.9443
0.7157	105	1.633	0.633	0.8844
0.6262	98.3	1.5288	0.5288	0.8444

apartir de estos valores, y la ecuación de Mark-Houwink, se calculó el peso molecular

$$[\eta] = kM_n^a$$

donde  $k = 22.9 \times 10^{-5} \text{ mg}/100\text{ml}$

$$a = 0.73$$

$$[\eta] = 0.55 \text{ (de la gráfica } c \text{ vs } ((t/t_o) - 1)/c)$$

$$M_n = 42300 \text{ g/gmol}$$

### 5.3 % DE RETICULACION

Se determinaron los % de reticulación de las mezclas HDPE/PET vírgenes y reciclados a diferentes dosis de radiación, obteniendo los siguientes resultados:

a) Mezcla HDPE/PET reciclados. Primera extracción, solvente xileno; figura 3

Dosis (Mrad)	50/50	60/40	70/30
0	38.43	28.61	13.58
5	39.96	41.69	28.00
10	55.77	58.12	54.60
20	64.49	63.82	65.78
30	72.37	81.86	81.52

Los resultados nos indican la parte reticulada de HDPE reciclado después de la primera extracción con xileno; sin embargo, el PET es insoluble en este solvente por lo que estos valores que se presentan incluyen la presencia del PET no reticulado.

b) Mezcla HDPE/PET reciclados. Segunda extracción, solvente fenol/tetracloroetano; figura 4

Dosis (Mrad)	50/50	60/40	70/30
0	2.56	2.06	9.92
5	12.36	28.56	52.81
10	24.64	46.00	82.04
20	46.04	63.99	90.40

En estos resultados muestran que en ambas partes de la mezcla reciclada han desaparecido las porciones no reticuladas de HDPE y PET (observándose la parte reticulada); además se puede observar que la tendencia aumentar del % de reticulación se debe al aumento de la dosis de radiación.

- ◆ Como se puede notar, a dosis de radiación de 0 Mrad existe una cantidad de reticulación, debiendo ser este valor cero ya que no se esta aplicando dosis alguna de radiación; sin embargo, debido a que ambos polímeros de la mezcla son reciclados, ya fueron sometidos a procesos de reciclaje como son lavado, molido, y fundido, lo que induce en ellos una reticulación debido a estos procesos, en los cuales se generan radicales libres que son los que llevan acabo el entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas.
- ◆ Al referirnos a la proporción de cada uno de los polímeros en la mezcla, se aprecia que las mezclas con mayor contenido de HDPE y mayores dosis de radiación presentan un % de reticulación mayor, debido a la presencia del polietileno, el cual se reticula con la radiación, contrario al polietilentereftalato que se degrada al ser sometido a radiación.

c) Mezcla HDPE/PET virgenes. Primera extracción, solvente xileno; figura 5

Dosis (Mrad)	50/50	60/40	70/30
0	43.71	32.13	23.54
5	28.04	35.28	34.41
10	38.61	42.78	41.58
20	70.53	65.58	63.63
30	74.42	95.72	73.86

Los valores obtenidos en esta primera extracción nos proporcionan la cantidad de HDPE virgen reticulado, pero al igual que en el caso de la mezcla reciclada aún permanecen fracciones de PET no reticulado que no se disuelven en xileno.

d) Mezcla HDPE/PET virgenes. Segunda extracción, solvente m-cresol; figura 6

Dosis (Mrad)	50/50	60/40	70/30
0	0	0	0
5	0	0	0
10	13.41	14.74	3.30
20	28.77	39.21	56.99
30	34.83	41.38	71.89

- ♦ Al final de proceso de extracción se han extraído las partes no reticuladas tanto del HDPE como del PET virgenes, notándose a dosis de 0 y 5 Mrad un % de reticulación de cero, lo cual nos indica que a estas dosis no existe prácticamente alguna cantidad de reticulado en ambas partes de la mezcla. Al igual se muestra un aumento del % de reticulación debido al incremento en la radiación y a la mayor cantidad de HDPE existente (ya que sufre reticulación) al contrario del PET el cual sufre una degradación. Se puede observar que en estos valores no existe alguna reticulación inducida por procesos de reciclaje, siendo los valores a 0 Mrad igual a cero.
- ♦ En la segunda extracción se puede observar que a medida que la proporción de HDPE aumenta, teniendo dosis de 20 y 30 Mrad, el % de reticulación es mayor debido a presencia de polietileno, el cual con la radiación se reticula.

#### 5.4 PRUEBAS MECANICAS

Los resultados de las pruebas mecánicas realizadas a las diferentes muestras de las mezclas irradiadas se proporcionan a continuación, además del análisis correspondiente de las muestras más significativas:

#### 5.4.1 Mezclas HDPE/PET Reciclados, corte transversal (T)

##### a) % Esfuerzo al Rompimiento

Dosis (Mrad)	50/50	60/40	70/30
0	21.53	19.23	16.81
5	13.88	16.46	21.09
10	18.17	17.34	21.34
20	22.20	19.56	25.22
30	15.56	19.16	24.89

##### b) Tensión al Rompimiento (MPa)

Dosis (Mrad)	50/50	60/40	70/30
0	8.108	7.533	4.200
5	4.603	4.394	5.231
10	4.394	5.022	5.231
20	6.357	7.533	9.416
30	4.185	2.764	9.207

##### c) Módulo de Young (MPa)

Dosis (Mrad)	50/50	60/40	70/30
0	418.90	421.80	536.80
5	307.34	391.76	428.40
10	307.65	360.30	433.00
20	370.55	411.30	560.20
30	346.13	510.15	541.30

##### d) Energía al Punto de Ruptura (J)

Dosis (Mrad)	50/50	60/40	70/30
0	0.0444	0.0466	0.0639
5	0.0166	0.0181	0.0366
10	0.0187	0.0241	0.0320
20	0.0267	0.0511	0.0882
30	0.0131	0.0367	0.0829

#### 5.4.2 Mezclas HDPE/PET Reciclados, corte longitudinal (L)

##### a) % Esfuerzo al Rompimiento

Dosis (Mrad)	50/50	60/40	70/30
0	22.34	23.53	25.39
5	16.07	20.89	22.11
10	14.73	21.33	22.52
20	24.08	20.89	26.92
30	16.26	27.22	26.58

##### b) Tensión al Rompimiento (MPa)

Dosis (Mrad)	50/50	60/40	70/30
0	2.831	3.565	9.416
5	4.813	5.022	5.440
10	5.231	5.231	5.440
20	6.883	8.788	9.625
30	4.394	3.624	9.834

##### c) Módulo de Young (MPa)

Dosis (Mrad)	50/50	60/40	70/30
0	399.20	502.50	569.20
5	319.97	428.40	505.30
10	301.94	421.70	522.60
20	357.32	444.10	536.50
30	327.16	510.10	589.00

##### d) Energía al Punto de Ruptura (J)

Dosis (Mrad)	50/50	60/40	70/30
0	0.0406	0.0513	0.0747
5	0.0235	0.0275	0.0397
10	0.0143	0.0300	0.0371
20	0.0405	0.0607	0.0969
30	0.0159	0.0663	0.0895

- ◆ El comportamiento no uniforme mostrado en algunas de las propiedades, entre 0 y 5 Mrad de las mezclas realizadas se debe a que a dosis de 5 Mrad aún no hay reticulación de HDPE, pero tenemos que el PET ya comenzó a degradarse, de aquí la disminución en el valor de 0 a 5 Mrad.

- ◆ Posteriormente se advierte un incremento en los valores ya que existe un efecto predominante de la reticulación del HDPE, hasta una dosis de 20 Mrad en donde aún se observa que se mantiene la tendencia a incrementarse en los valores
- ◆ A dosis de radiación de 30 Mrad se observa que los valores disminuyen respecto a los obtenidos a 20 Mrad, debido a que a 30 Mrad existe una mayor reticulación, y por lo tanto cadenas entrecruzadas, se tiene una mezcla con demasiada rigidez y fragilidad que hace que las propiedades como tensión y esfuerzo al rompimiento, módulo de Young y energía al rompimiento se vean disminuidas. Con lo anterior se puede hablar de una dosis óptima de radiación que induzca un entrecruzamiento, sin llegar a dosis en las que la mezcla se degrade.
- ◆ Las mezclas que contiene mayor proporción de HDPE adquieren mayor resistencia debido a la rigidez que les confiere los entrecruzamientos entre las cadenas de polietileno, como es el caso de las muestras 70/30 en donde la presencia del HDPE reticulado predomina sobre la cantidad de PET degradado.
- ◆ Dado los resultados, se puede notar que las propiedades adquieren una ligera mejoría en las mezclas de corte longitudinal respecto a las de corte transversal, esto como consecuencia del arreglo longitudinal de las cadenas en la mezcla.

#### 5.4.3 Mezclas 50/50 HDPE/PET Virgenes y Reciclados, corte transversal (T)

Al comparar la mezcla HDPE/PET 50/50 virgen y la mezcla HDPE/PET 50/50 reciclado, se obtienen los siguientes resultados

##### a) % Esfuerzo al Rompimiento

Dosis (Mrad)	Virgen	Reciclado
0	22.070	21.53
5	24.220	13.88
10	21.860	18.17
20	24.310	22.20
30	28.990	15.56

*b) Tensión al Rompimiento (MPa)*

Dosis (Mrad)	Virgen	Reciclado
0	4.8870	8.108
5	5.0250	4.603
10	5.0260	4.394
20	5.2180	6.357
30	6.1290	4.185

*c) Módulo de Young (MPa)*

Dosis (Mrad)	Virgen	Reciclado
0	494.21	418.90
5	508.80	307.34
10	505.30	307.65
20	504.80	370.55
30	512.00	346.13

*d) Energía al Punto de Ruptura (J)*

Dosis (Mrad)	Virgen	Reciclado
0	0.0657	0.0444
5	0.0957	0.0166
10	0.0961	0.0187
20	0.0946	0.0267
30	0.1351	0.1310

**5.4.4 Mezclas 50/50 HDPE/PET Virgenes y Reciclados, corte longitudinal (L)**

Al comparar la mezcla HDPE/PET 50/50 virgen y la mezcla HDPE/PET 50/50 reciclado, se obtienen los siguientes resultados

*a) % Esfuerzo al Rompimiento*

Dosis (Mrad)	Virgen	Reciclado
0	13.32	22.34
5	15.56	16.07
10	15.18	14.73
20	21.14	24.08
30	15.97	16.26

*b) Tensión al Rompimiento (MPa)*

Dosis (Mrad)	Virgen	Reciclado
0	17.92	2.831
5	13.41	4.813
10	12.88	5.231
20	13.88	6.883
30	10.93	4.394

*c) Módulo de Young (MPa)*

Dosis (Mrad)	Virgen	Reciclado
0	476.10	399.20
5	495.30	319.97
10	463.30	301.94
20	386.10	357.32
30	447.10	327.16

*d) Energía al Punto de Ruptura (J)*

Dosis (Mrad)	Virgen	Reciclado
0	0.06236	0.0406
5	0.06585	0.0235
10	0.03451	0.0143
20	0.03503	0.0405
30	0.02779	0.0159

- ◆ Al comparar las mezclas vírgenes con las recicladas nos damos cuenta que en las vírgenes se tiene una mayor mejoría en las propiedades respecto a las recicladas ya que en estas el HDPE y el PET han sido sometidos a procesos de reciclaje, lo que se traduce en disminución de algunas de sus propiedades.
- ◆ En los valores de % esfuerzo al rompimiento en corte longitudinal de la mezcla virgen se observa que entre el valor a 0 Mrad y 5 Mrad no hay un descenso en esta propiedad como ocurre en la mezcla reciclada, debido a que el PET es cristalino a diferencia del PET amorfo empleado en las mezclas recicladas.

## 5.5 PROPIEDADES TERMICAS

Como complemento al estudio de las propiedades mecánicas, se empleo la técnica del DSC para el análisis térmico, el cual proporciona los siguientes resultados más representativos de las mezclas virgenes y recicladas

### 5.5.1 Mezcla Virgen

- HDPE

	$T_m$ (°C)
Experimental	142
Teórico	135

- PET

	$T_m$ (°C)
Experimental	265
Teórico	240

- 50/50

Dosis (Mrad)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)
0	135.41	244.63
30	131.11	245.32

- 70/30

Dosis (Mrad)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)
0	135.53	243.86
30	133.35	245.71

Las figuras 15 y 16 permiten ver los diagramas para las mezclas 50/50 y 70/30 de HDPE/PET a diferentes dosis de radiación. Se observa una disminución en el  $T_m$  del HDPE debido a una probable pérdida de cristalinidad; igualmente se aprecia un incremento en el  $T_m$  del PET debido a que al degradarse aumenta su cristalinidad.

### 5.5.2 Mezclas recicladas

- 50/50

Dosis (Mrad)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)
0	131.17	243.99
10	142.48	233.99

- 60/40

Dosis (Mrad)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)
0	127.84	243.88
10	128.39	236.02
20	130.29	233.05
30	135.33	228.01

- 70/30

Dosis (Mrad)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)
0	129.27	245.21
10	127.88	236.74
20	128.15	233.00
30	129.51	231.99

En los resultados para las mezclas de HDPE/PET reciclados, 50/50 y 60/40, se puede observar la tendencia del punto de fusión ( $T_m$ ) en el HDPE a aumentar conforme la dosis de radiación aumenta, esto debido a la reticulación ocurrida, lo cual provoca un aumento en el punto de fusión. Por otra parte, el pico de cristalización fría "cold crystallization" (debido a un reacomodo en las cristalitas del PET amorfo al someterse a un calentamiento) en la fracción del PET en la mezcla nos permite observar una disminución a medida que avanza la dosis de radiación. Las figuras 17 y 18 muestran el comportamiento descrito de estas mezclas.

## 5.6 DIFRACCION DE RAYOS X

El análisis de los materiales empleados en las mezclas mediante esta técnica se muestra a continuación con los siguientes resultados

- HDPE

	Area cristalina (%)	Area amorfa (%)
Virgen	64.15	35.85
Reciclado	53.00	47.00

- PET

	Area cristalina (%)	Area amorfa (%)
Virgen	3.08	96.92
Reciclado	1.78	98.22

- Mezcla 50/50 HDPE/PET Reciclados

Dosis (Mrad)	Area cristalina (%)	Area amorfa (%)
0	42.49	57.51
10	40.77	59.23

Al observar los valores de % de cristalinidad, nos damos cuenta que en el HDPE virgen el área cristalina es mayor que en el reciclado, lo que supone una pérdida de cristalinidad por parte del reciclado debido al proceso mismo de reciclaje.

Cuando se comparan las áreas amorfas del PET reciclado y virgen, el reciclado muestra una mayor área amorfa, apenas perceptible, como resultado de su estructura amorfa, además de los procesos de reciclado al que se sometió previamente.

La mezcla de HDPE/PET irradiada a 10 Mrad muestra una menor área cristalina a diferencia de la misma mezcla sin irradiar lo que se atribuye a los entrecruzamientos que se originan al irradiar, evitando que las cadenas se ordenen en forma de cristal. Las figuras 19, 20 y 21 muestran dichos comportamientos.

## 5.7 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

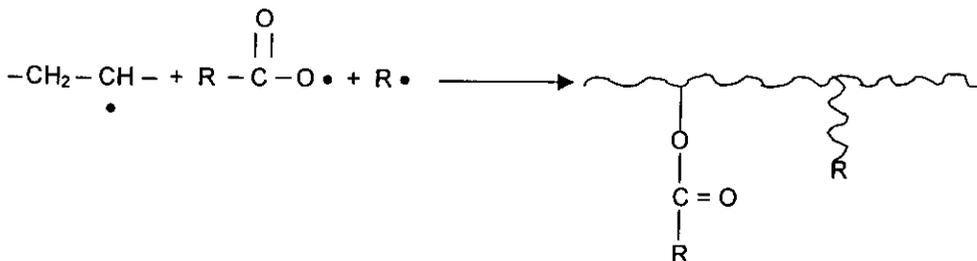
En el espectro de infrarrojo del HDPE reciclado se pueden observar los tipos de enlace característicos del polietileno como son el enlace C – H ( $\sim 2916 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $-\text{CH}_2-$  ( $\sim 1463 \text{ cm}^{-1}$ ), lo que confirma la estructura perteneciente al polietileno. Estas bandas características se presentan en la figura 22.

En la figura 23, se muestran los espectros IR para el PET virgen y reciclado, en donde se aprecian los grupos funcionales característicos del PET; principalmente se notan los grupos carbonilo ( $\sim 1712 \text{ cm}^{-1}$ ), ester ( $\sim 1237 \text{ cm}^{-1}$ ) y fenilo ( $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ), y metileno ( $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ ), todos ellos para el PET virgen y el reciclado, lo cual es indicativo de que se tiene básicamente la misma estructura sin afectar que sea virgen o reciclado.

Los espectros IR para las mezclas HDPE/PET recicladas a dosis de radiación de 0 y 10 Mrad muestran los grupos correspondientes a ambos polímeros, siendo estos: C – H ( $\sim 2917 \text{ cm}^{-1}$ ),  $-\text{CH}_2-$  ( $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ ), carbonilo ( $\sim 1713 \text{ cm}^{-1}$ ), ester ( $\sim 1239 \text{ cm}^{-1}$ ), fenilo ( $\sim 1599 \text{ cm}^{-1}$ ), y metileno ( $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ ). Se observa que no hay cambios significativos en las estructuras de las mezclas, debido a que se puede apreciar que las longitudes de ondas de los grupos funcionales permanecen prácticamente sin cambio alguno. Los espectros correspondientes se muestran en la figura 24.

## 5.8 COMPATIBILIZACION

Como resultado del proceso de radiación de las mezclas HDPE/PET vírgenes y reciclados, ocurre la siguiente reacción entre radicales libres producidos por el HDPE y el PET, que sirven para compatibilizar estas mezclas



En los siguientes resultados se puede observar el porcentaje obtenido de cada uno de los componentes de las mezclas al ser irradiadas a diferentes dosis de radiación. Como se puede apreciar el porcentaje de HDPE en la mezcla aumenta, contrario al del PET, debido a la reticulación y degradación ocurridas en el HDPE y en el PET respectivamente. Estos resultados se obtuvieron mediante un análisis elemental practicado a las muestras.

### 5.8.1 Mezclas Recicladas

a) 50/50

Dosis (Mrad)	%C	A % (PET)	B % (HDPE)
5	84.82	7.08	92.92
10	84.07	2.77	97.23
20	85.06	3.12	96.88

b) 60/40

Dosis (Mrad)	%C	A % (PET)	B % (HDPE)
5	84.80	3.94	96.06
10	84.90	3.51	96.49
20	85.65	0.277	99.72

c) 70/30

Dosis (Mrad)	%C	A % (PET)	B % (HDPE)
5	84.82	3.85	96.15

### 5.8.2 Mezclas Virgenes

a) 50/50

Dosis (Mrad)	%C	A % (PET)	B % (HDPE)
10	82.62	13.37	86.62
20	85.64	0.46	99.53

b) 60/40

Dosis (Mrad)	%C	A % (PET)	B % (HDPE)
20	82.24	15.06	84.93
30	83.03	11.68	88.31

c) 70/30

Dosis (Mrad)	%C	A % (PET)	B % (HDPE)
20	79.11	28.45	71.54
30	84.94	3.38	96.61

# PESO MOLECULAR PET virgen

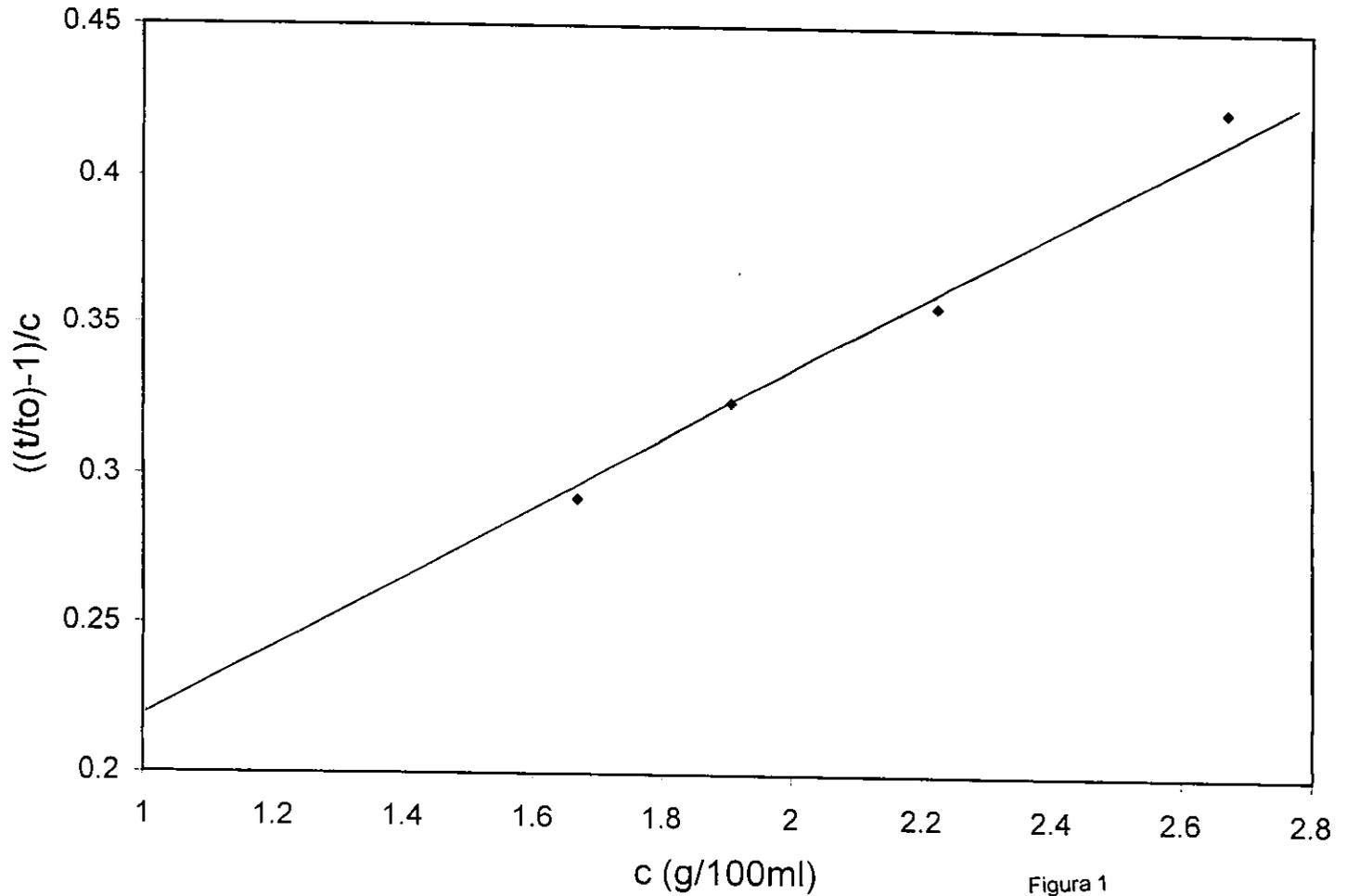


Figura 1

# PESO MOLECULAR PET reciclado

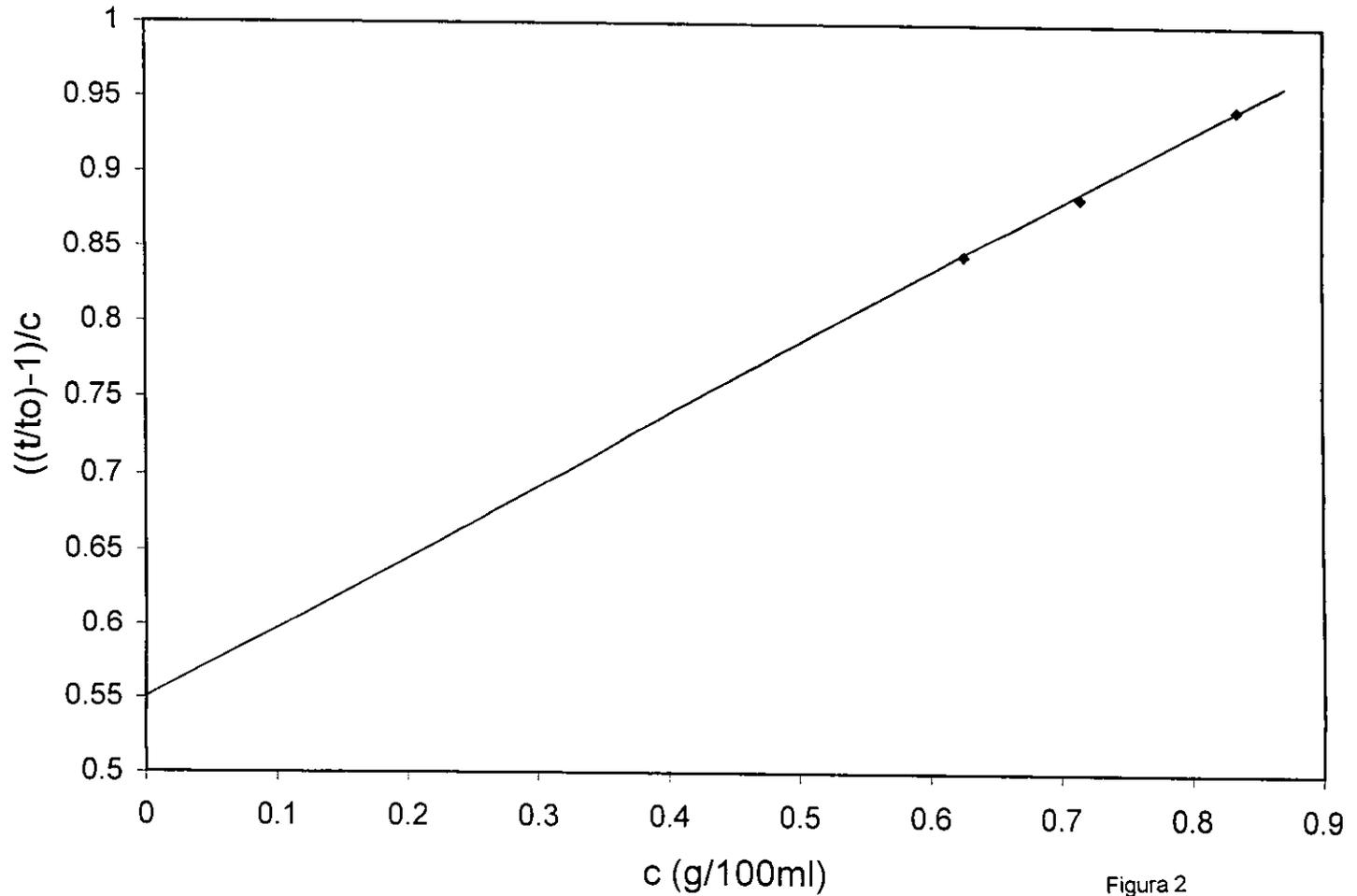


Figura 2

# % RETICULACION HDPE/PET RECICLADOS

## 1a. extracción, solvente xileno

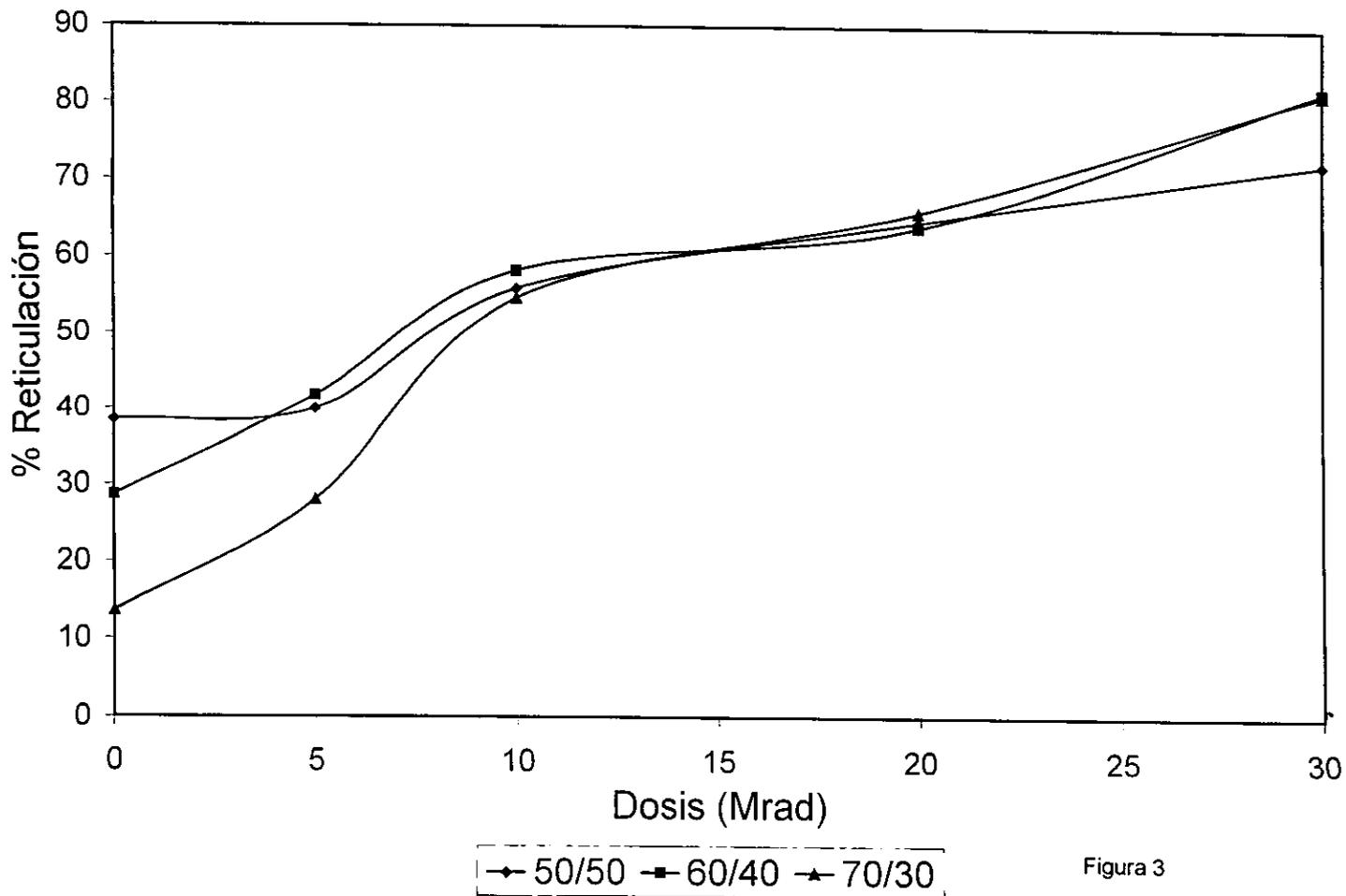


Figura 3

% RETICULACION HDPE/PET RECICLADOS  
2a extracción, solvente fenol/tetracloroetano

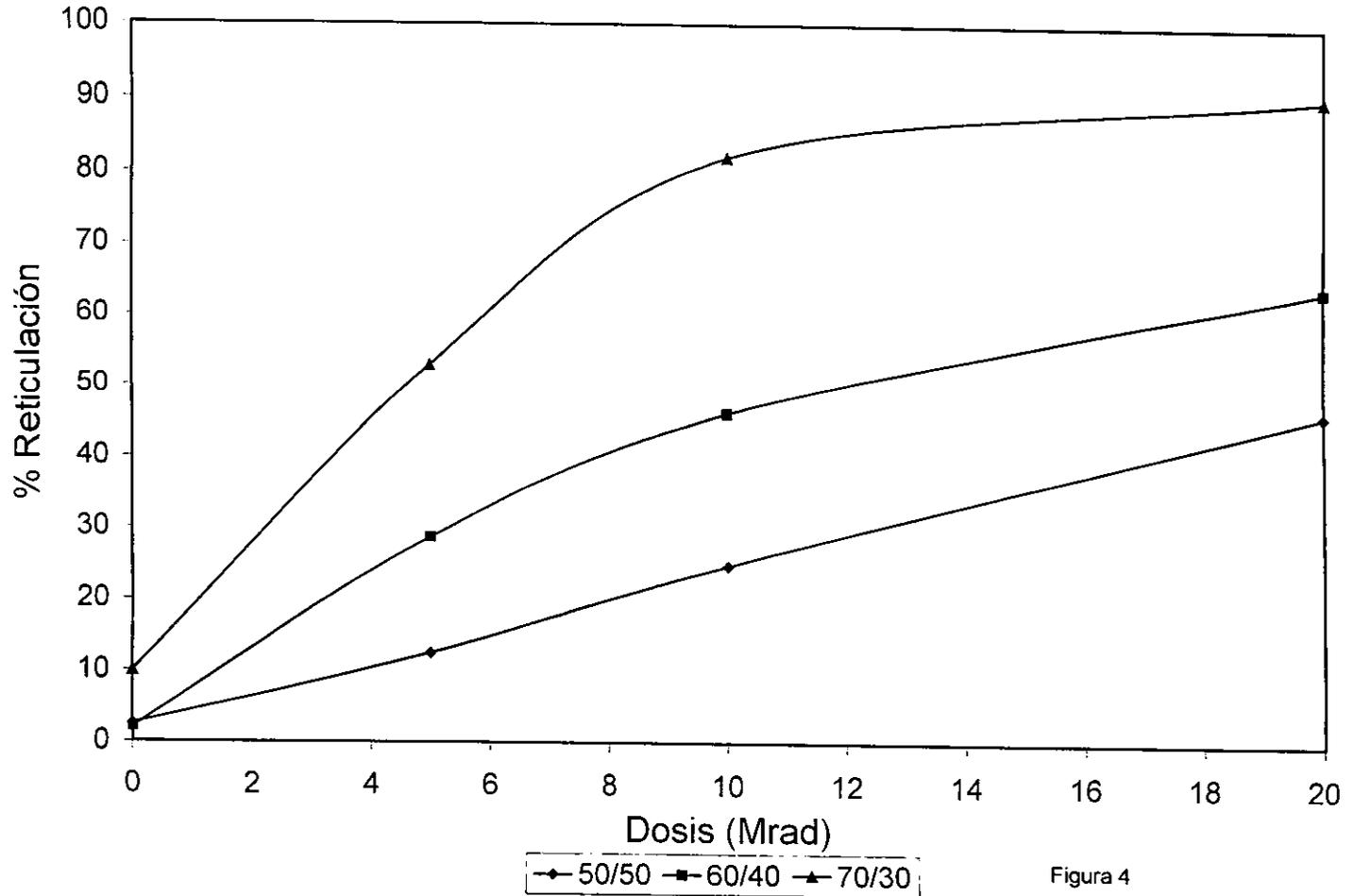


Figura 4

# %RETICULACION HDPE/PET VIRGENES 1a extracción, solvente xileno

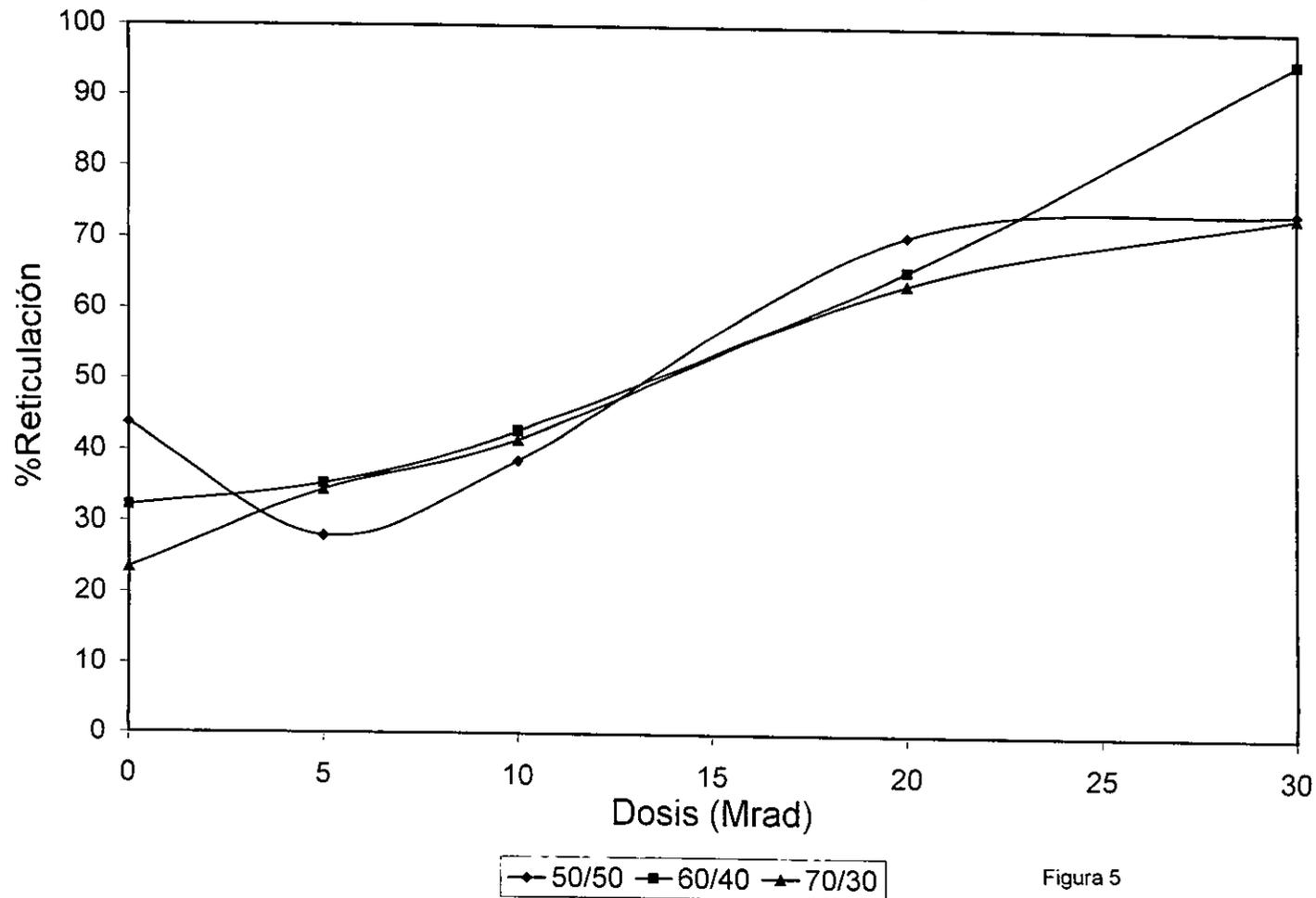


Figura 5

% RETICULACION HDPE/PET VIRGENES  
2a extracción, solvente m-cresol

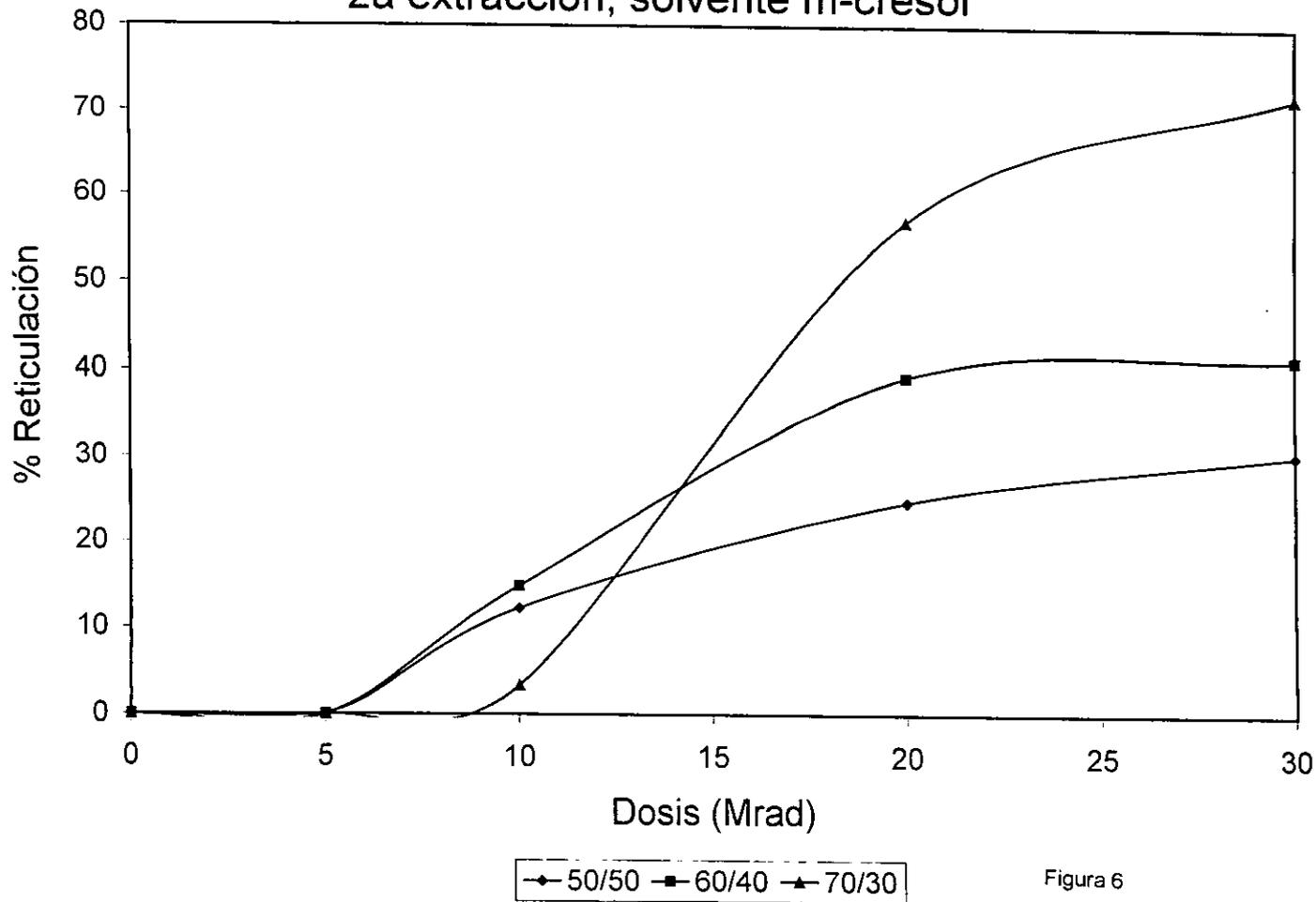


Figura 6

## % Esfuerzo al Rompimiento Mezcla 50/50 T

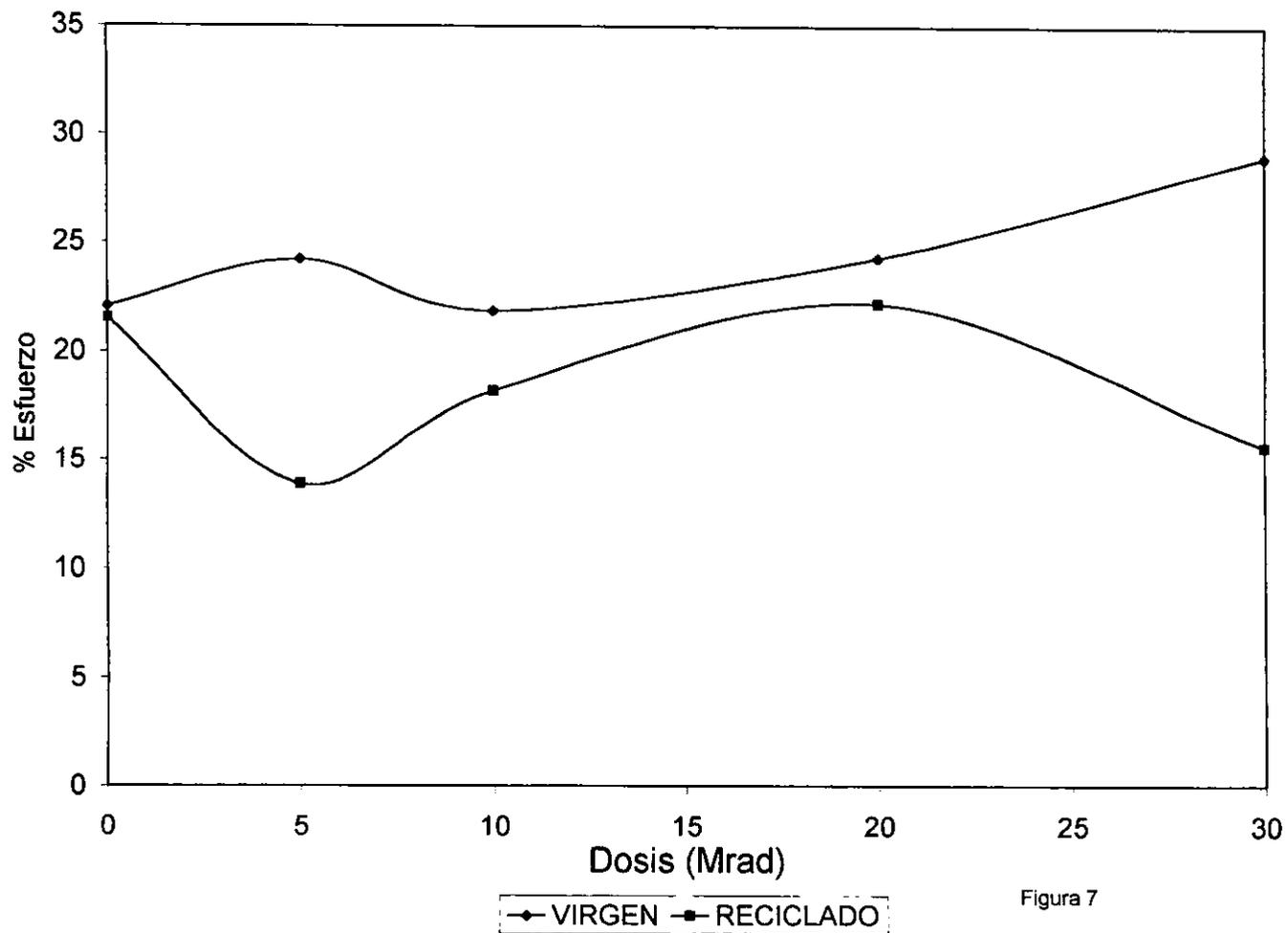


Figura 7

### Tensión al Rompimiento Mezcla 50/50 T

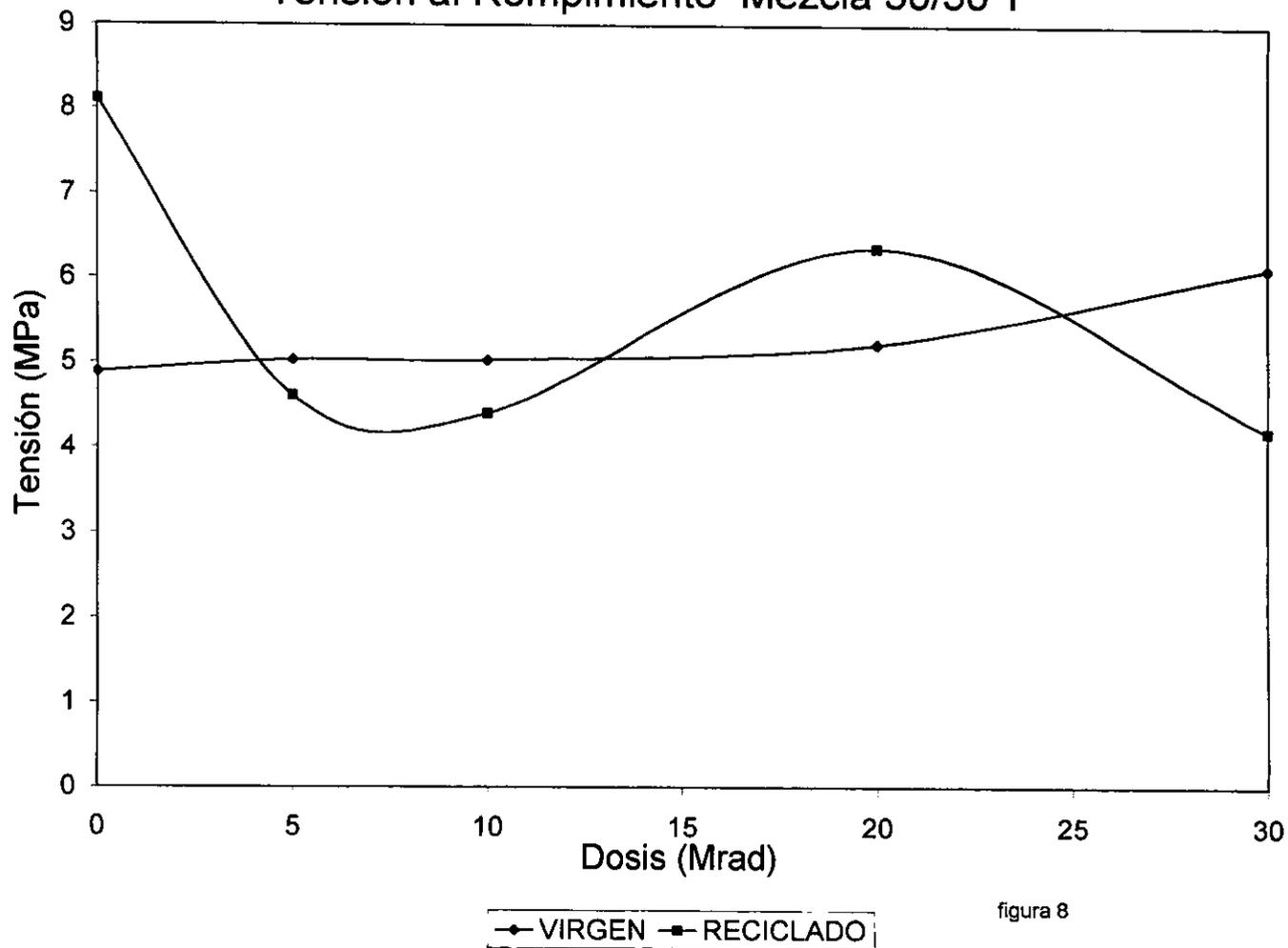


figura 8

### Módulo de Young Mezcla 50/50 T

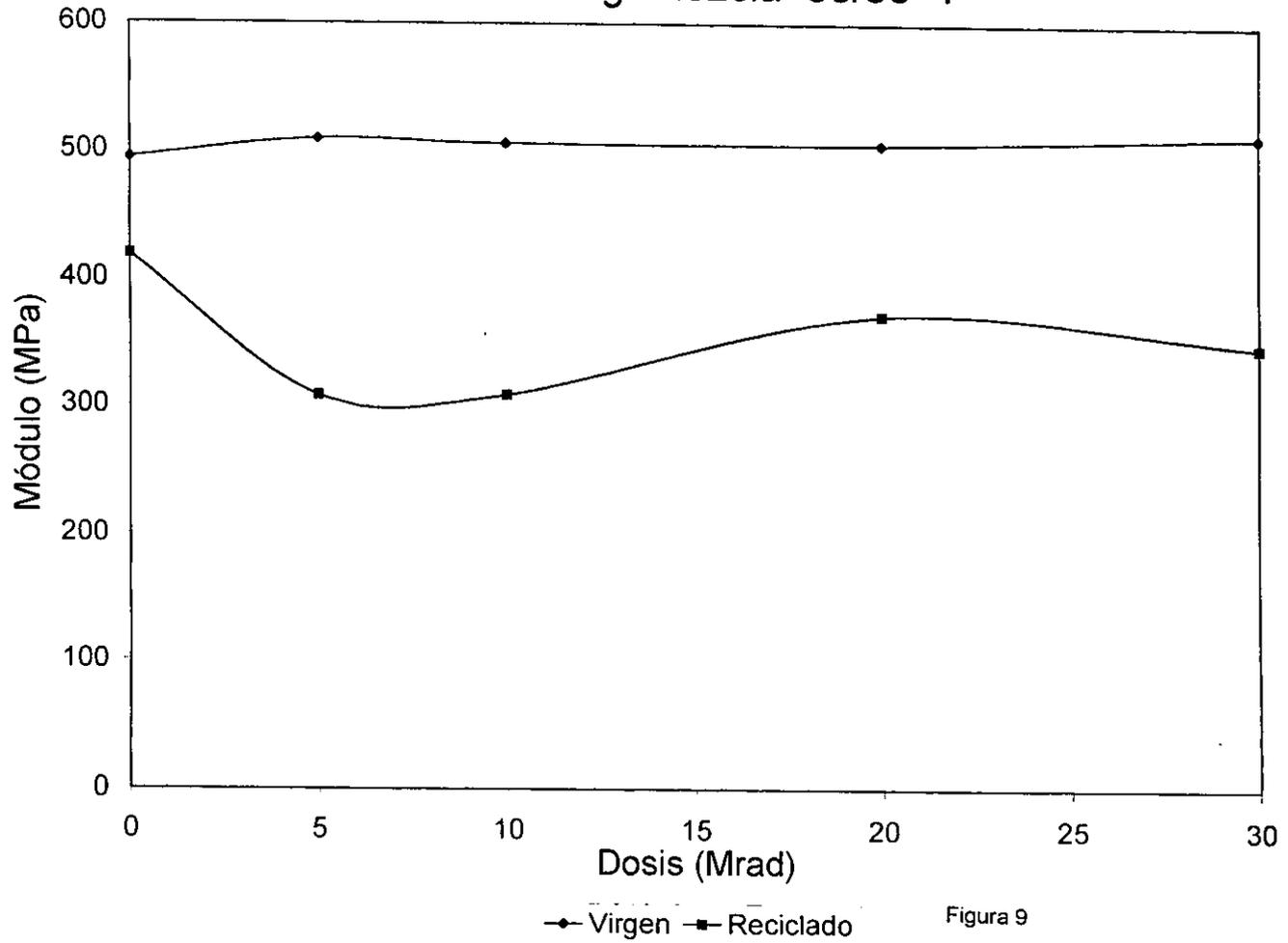
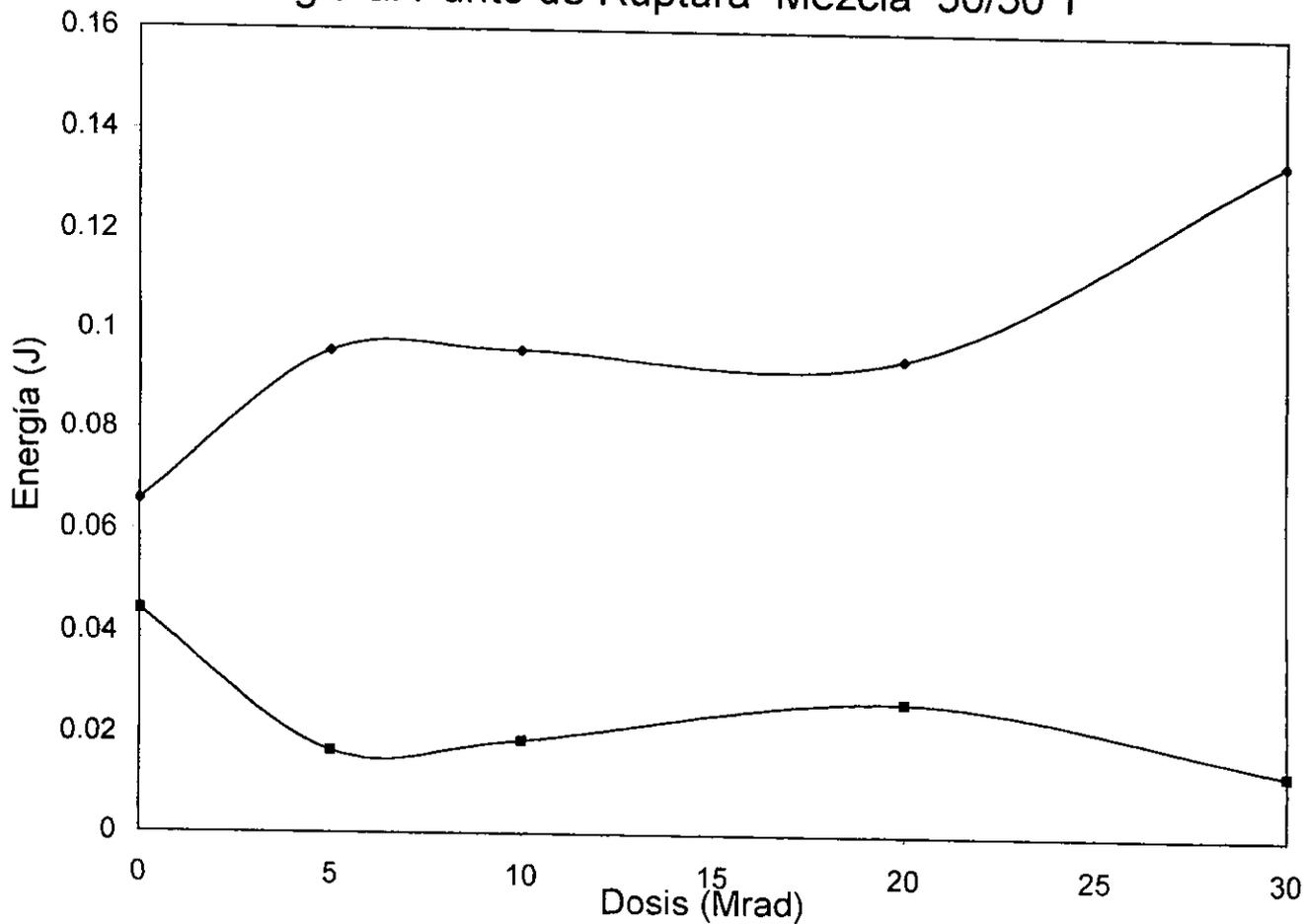


Figura 9

# Energía al Punto de Ruptura Mezcla 50/50 T



◆ Virgen ■ Reciclado

Figura 10

# % Esfuerzo al Rompimiento Mezcla 50/50 L

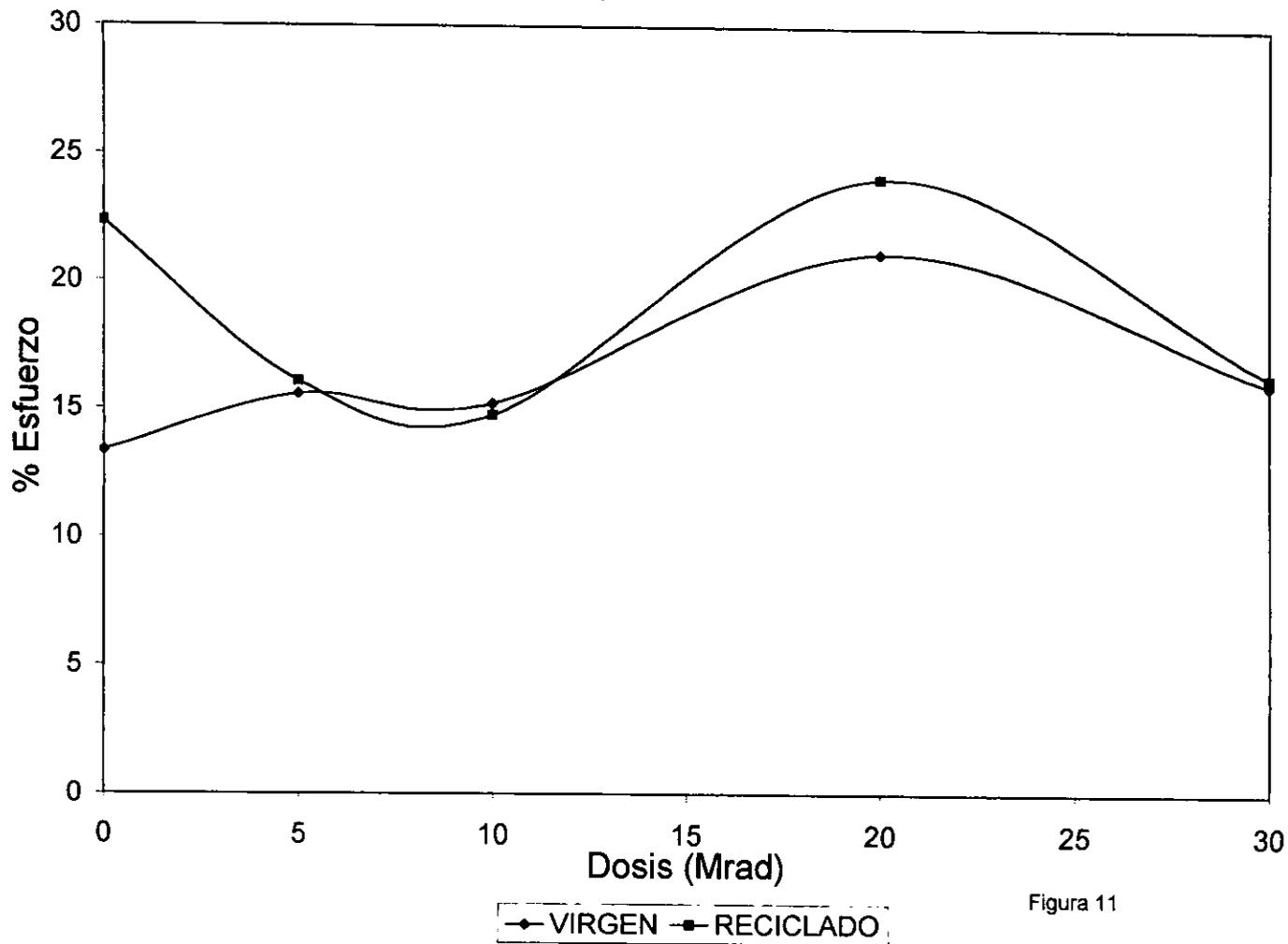


Figura 11

## Tensión al Rompimiento Mezcla 50/50 L

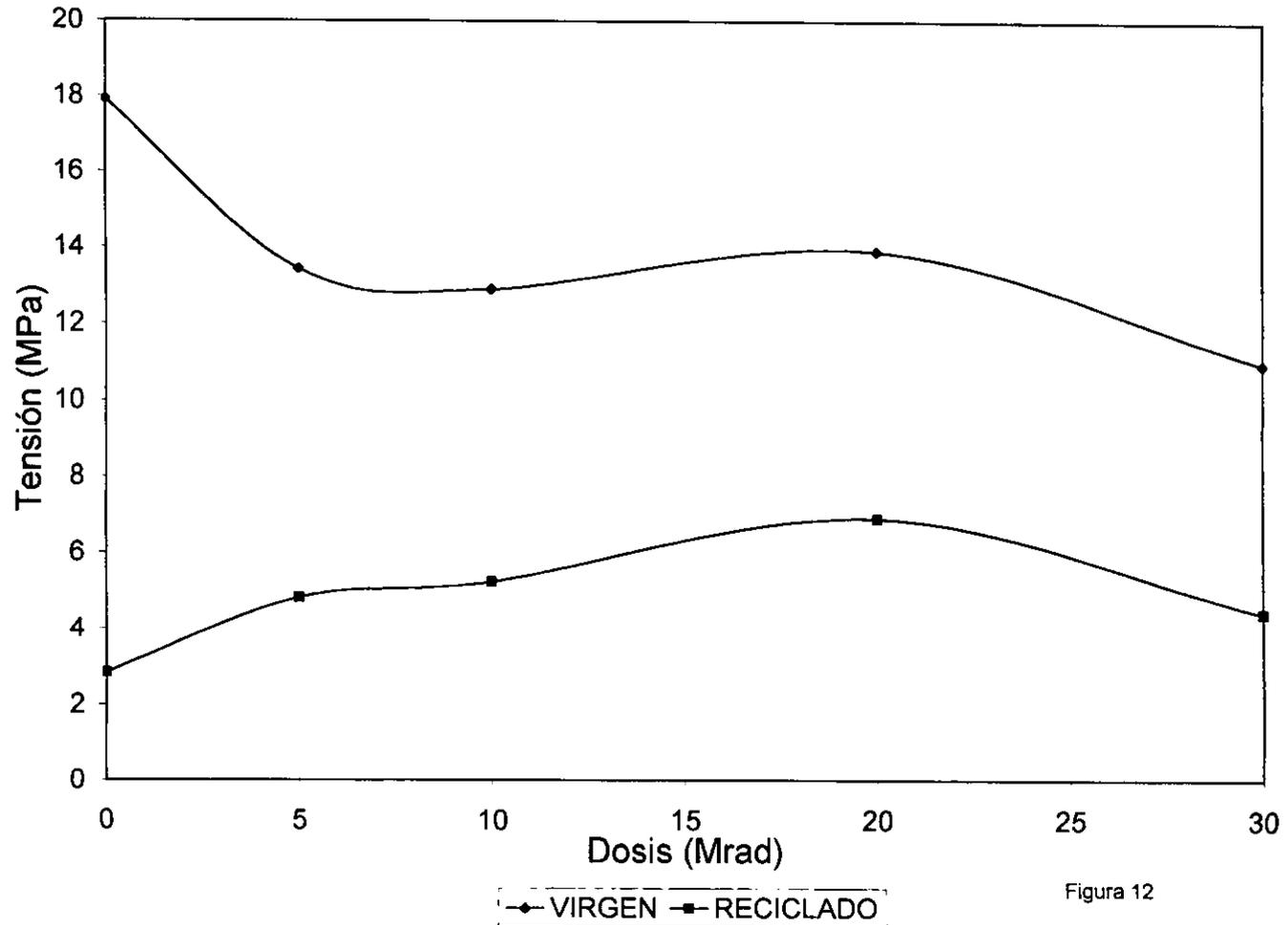


Figura 12

### Módulo de Young Mezcla 50/50 L

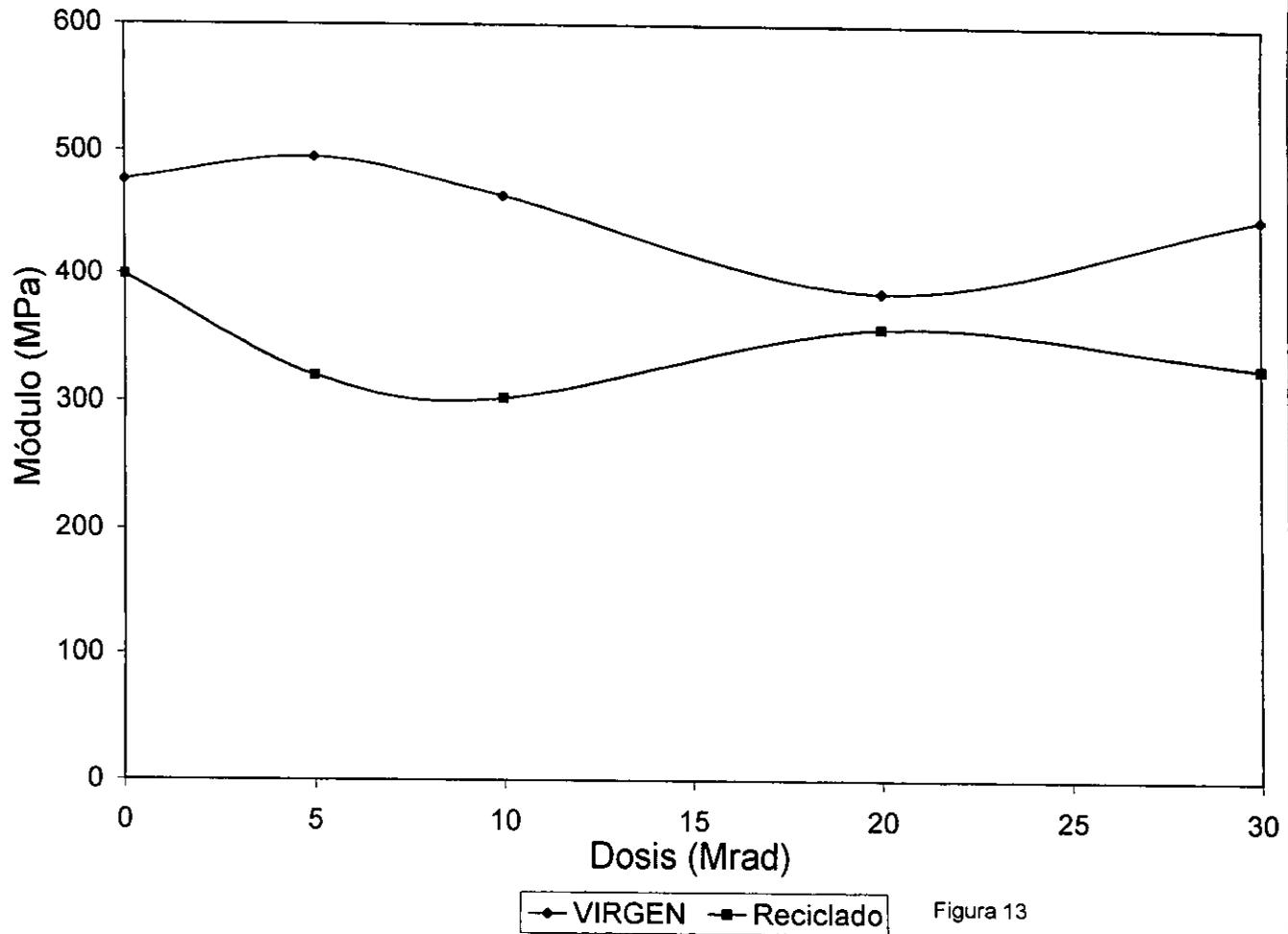


Figura 13

## Energía al Punto de Ruptura Mezcla 50/50 L

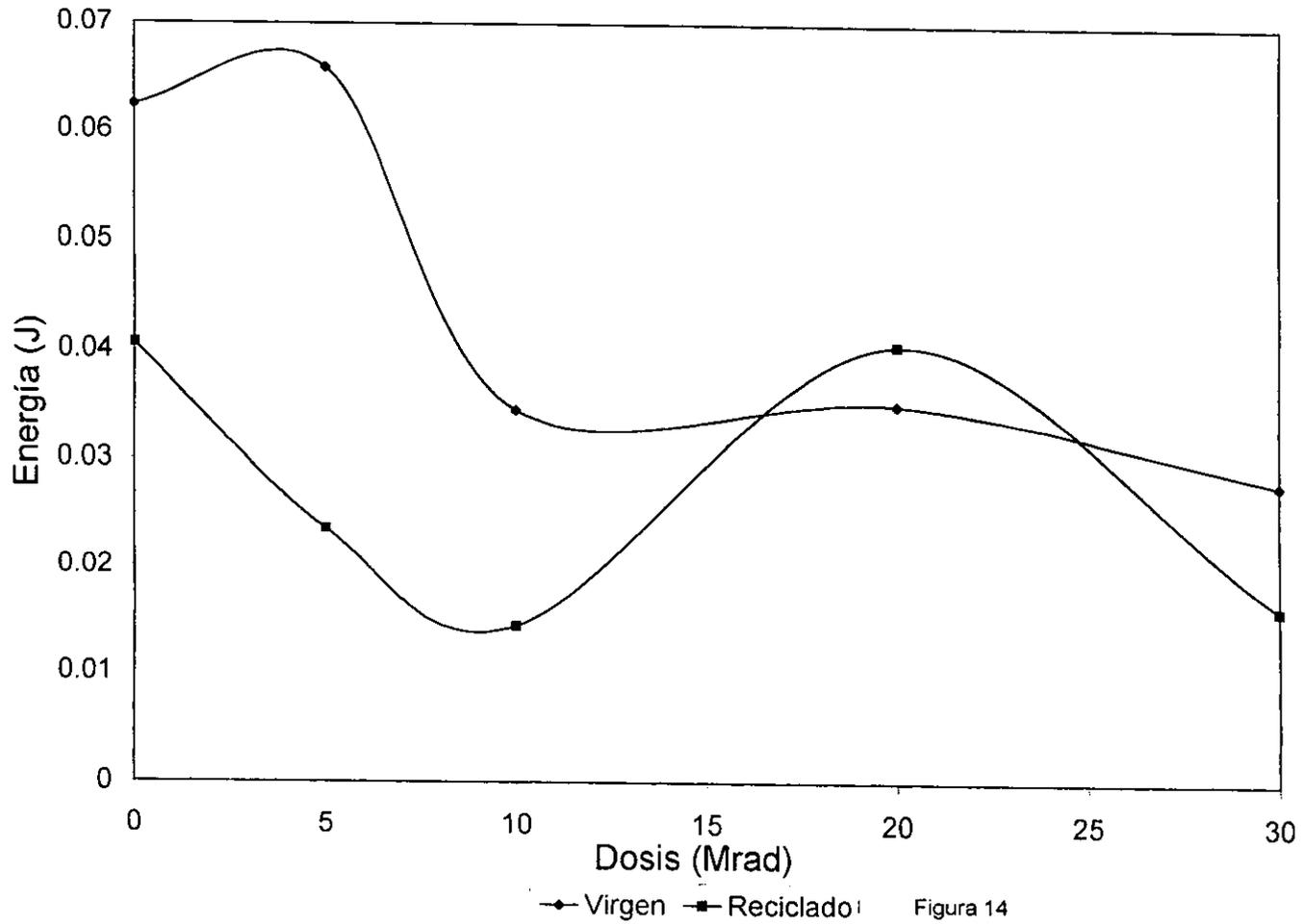
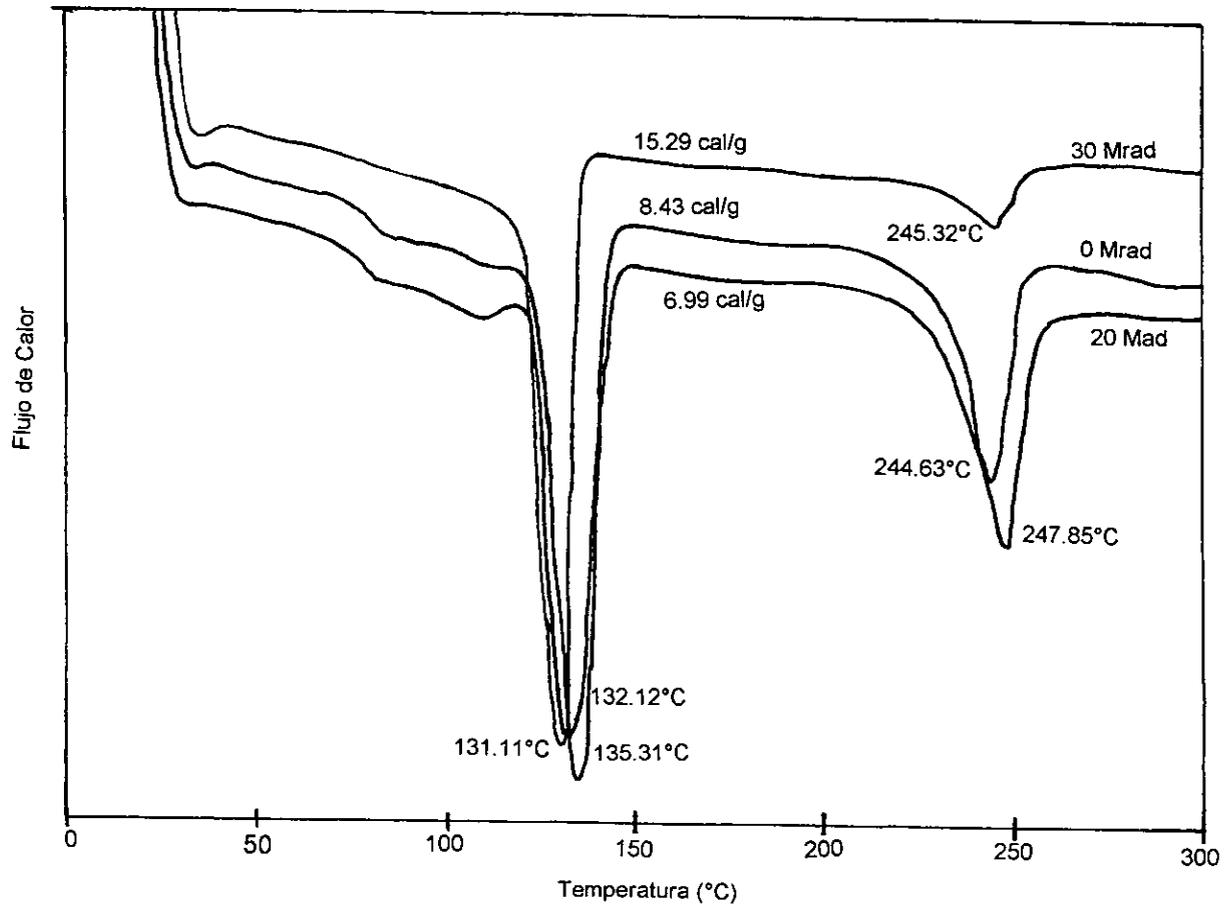
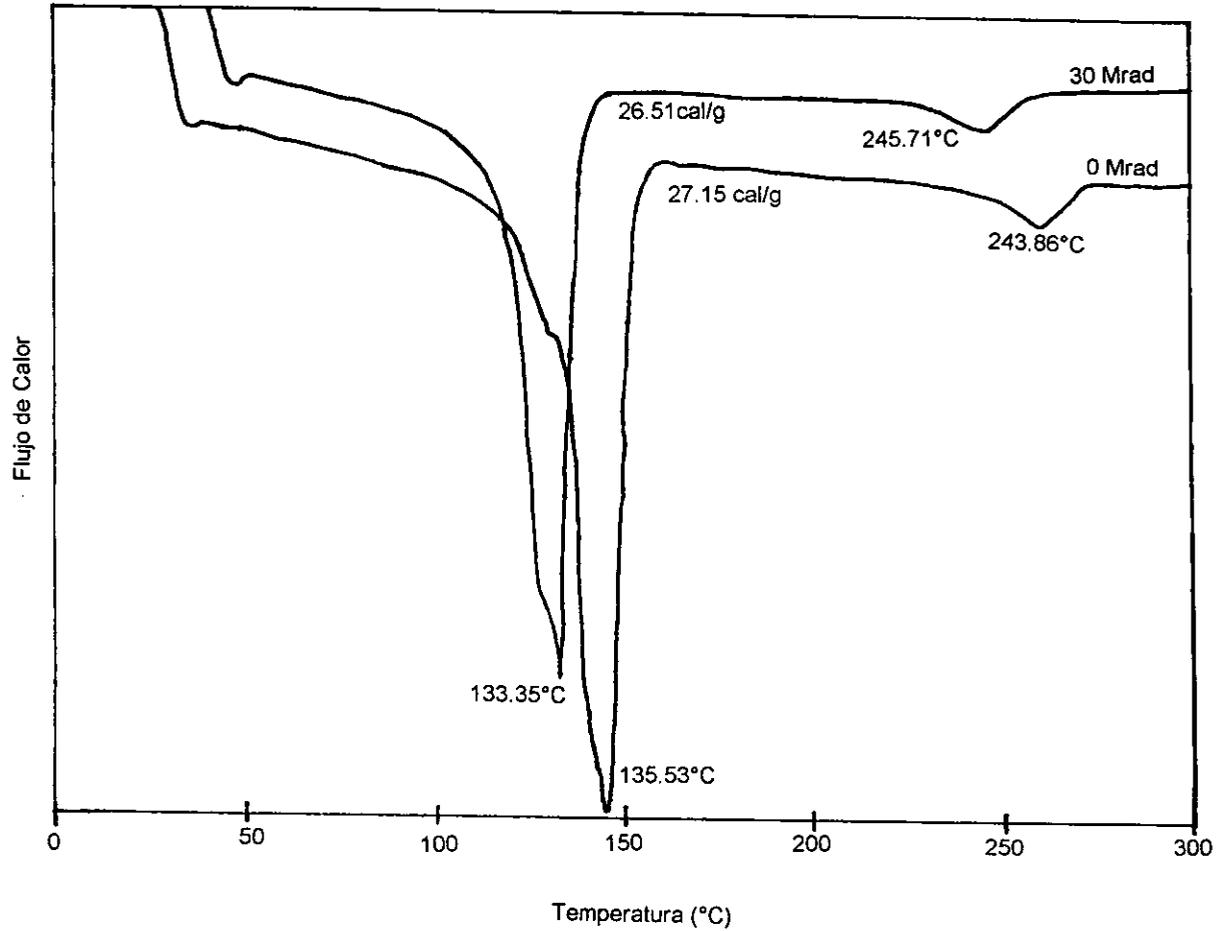
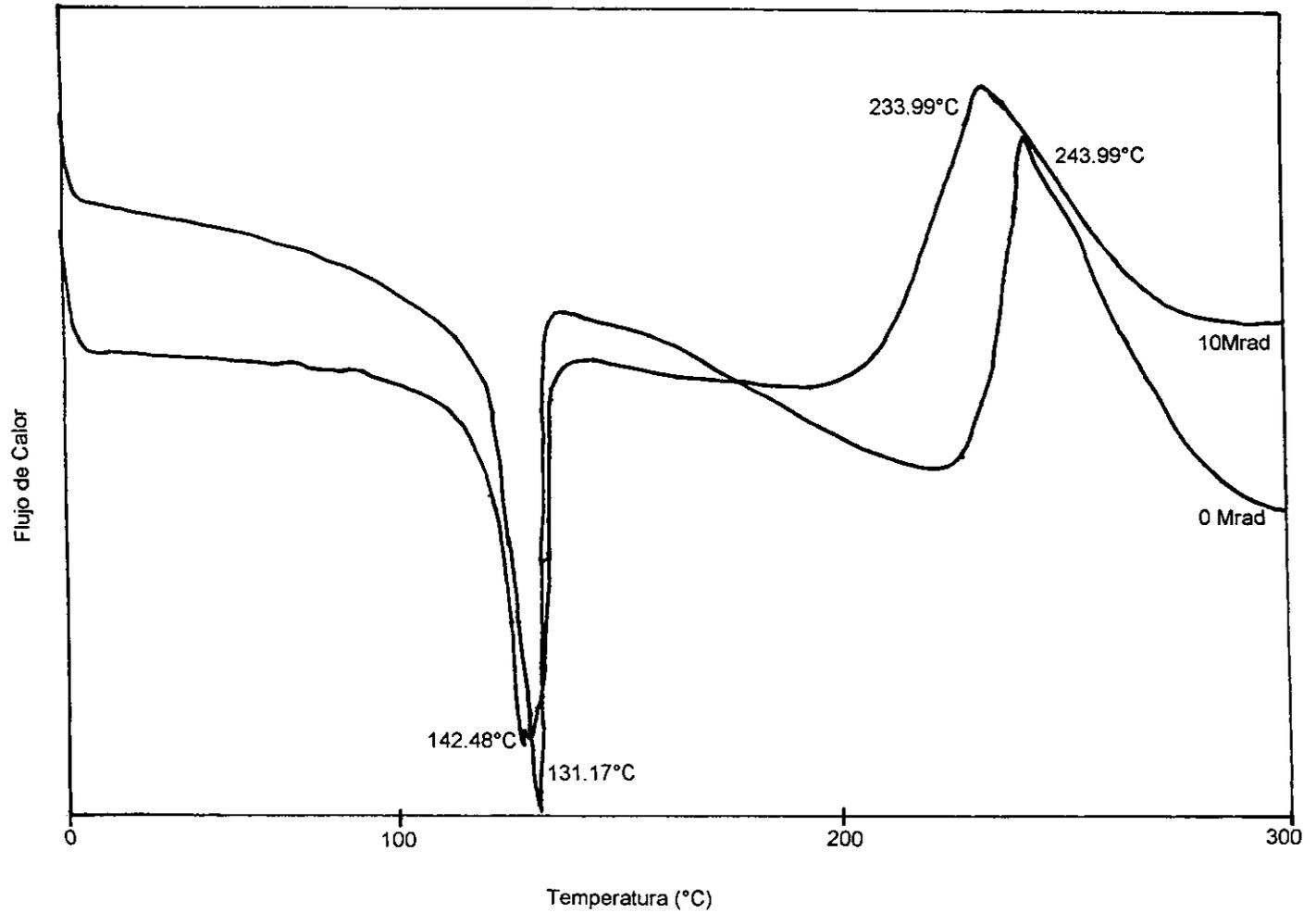
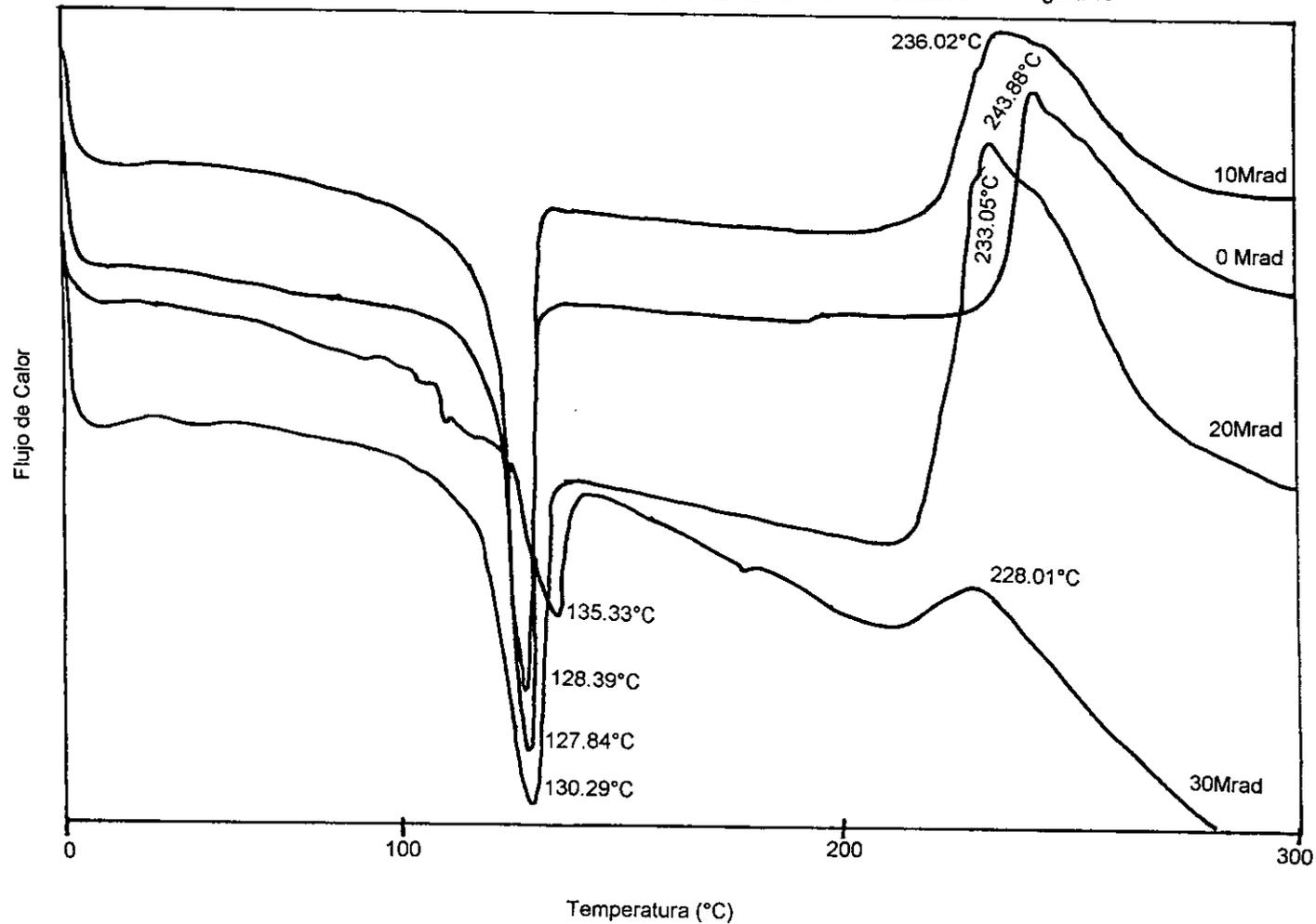


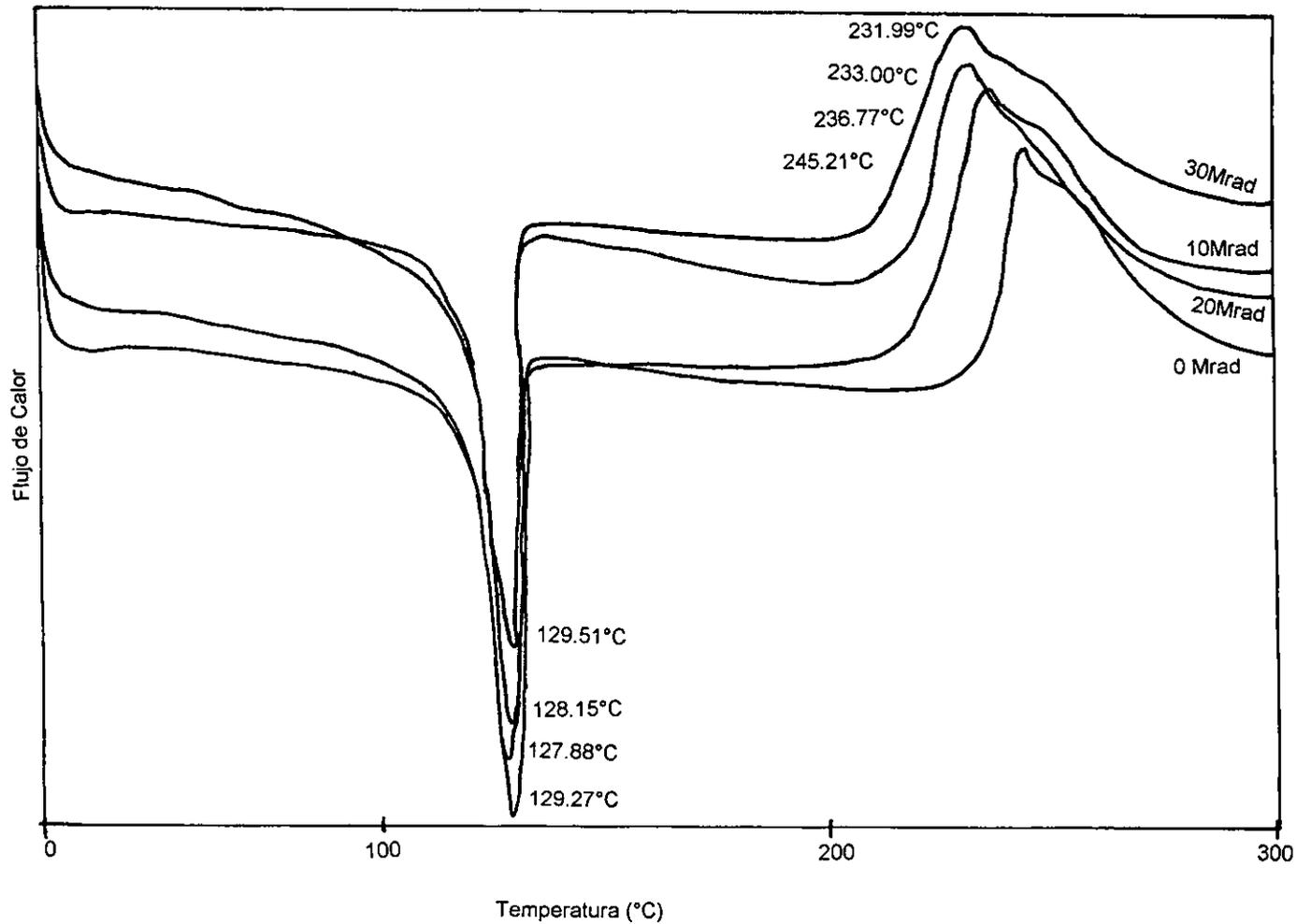
Figura 14

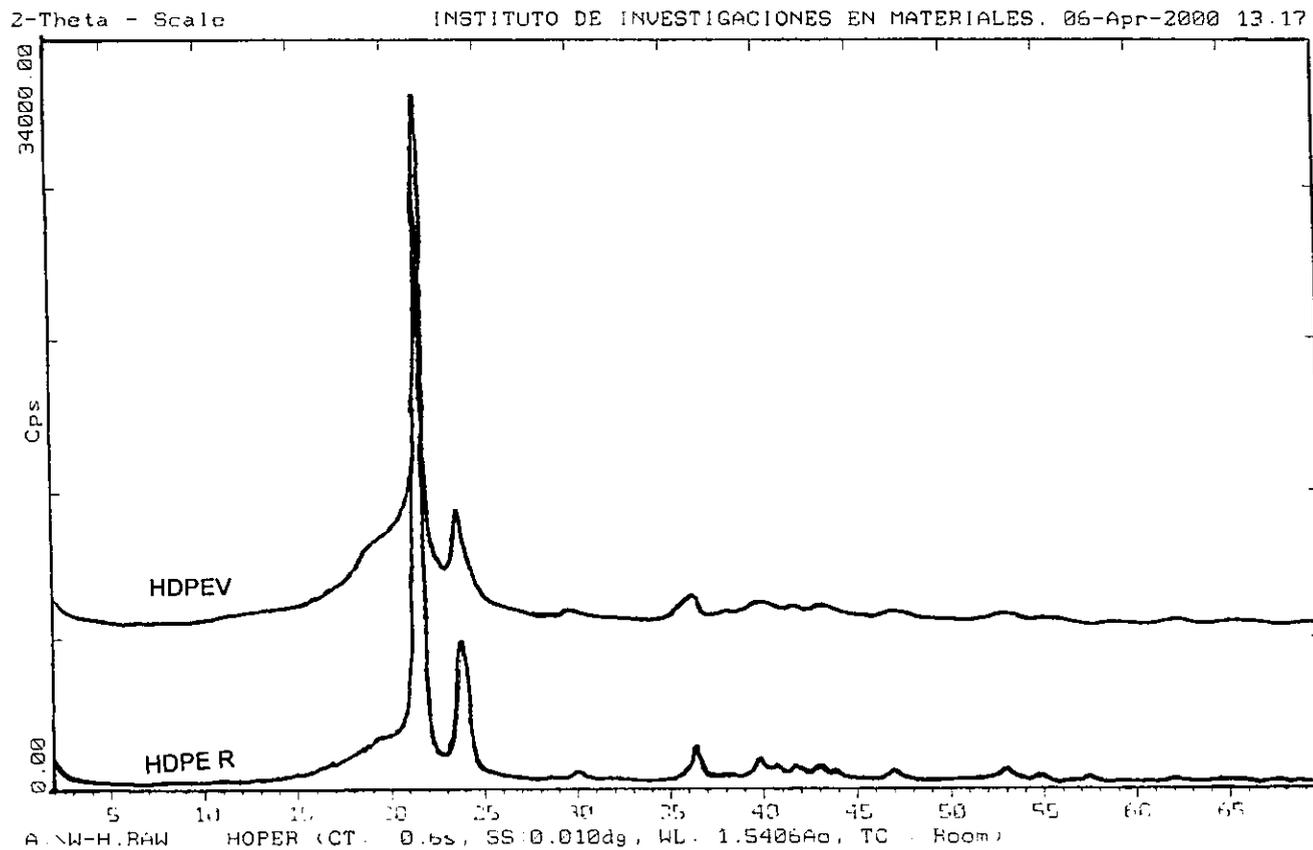


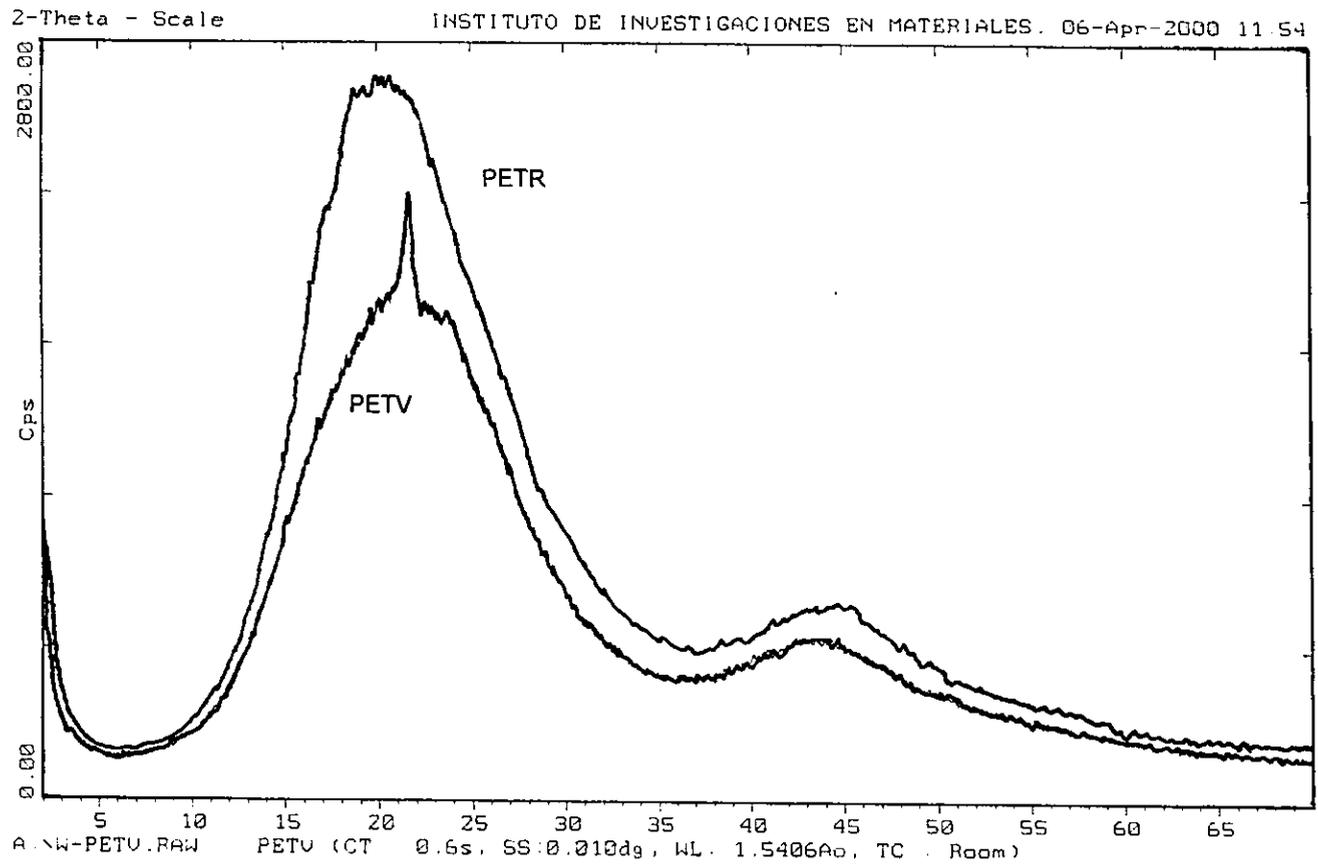


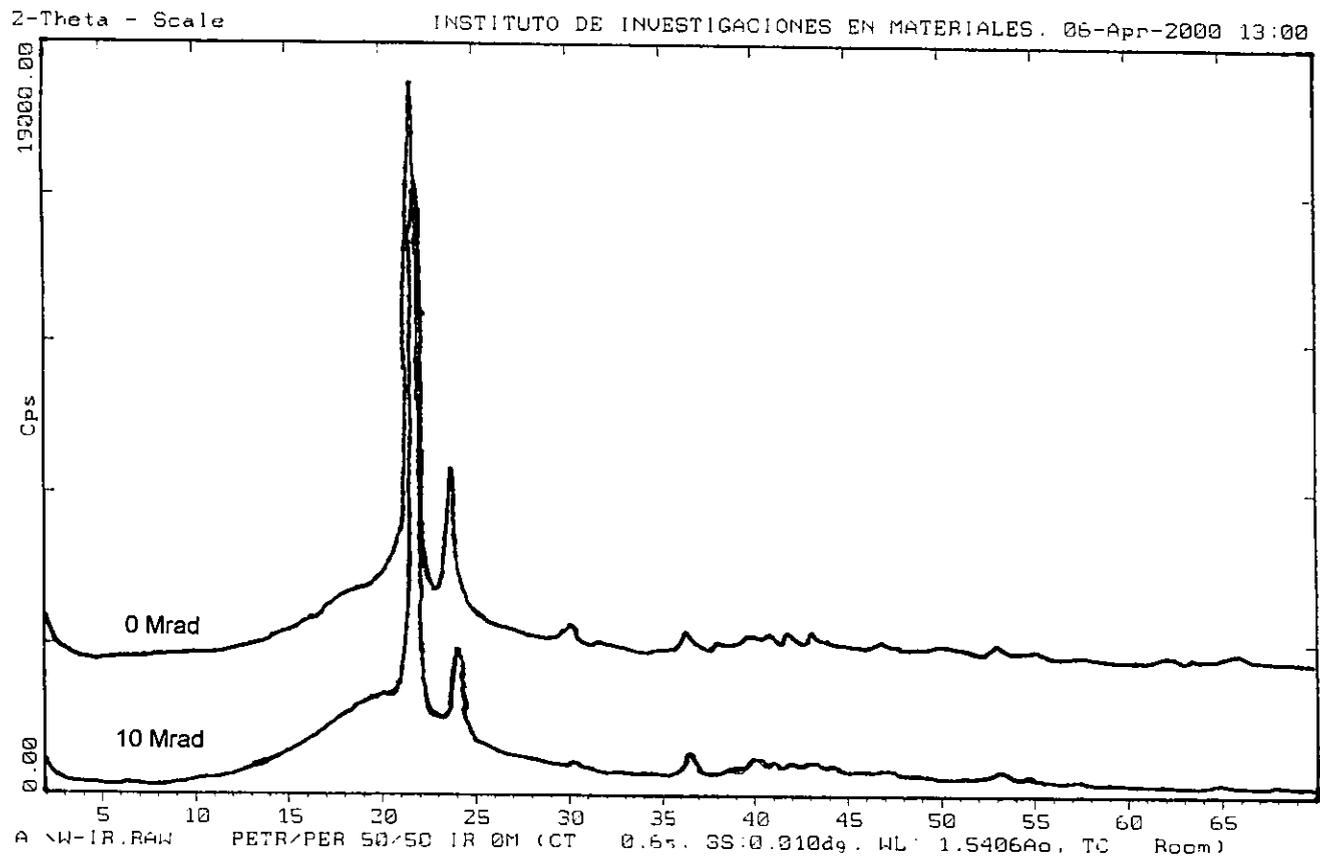






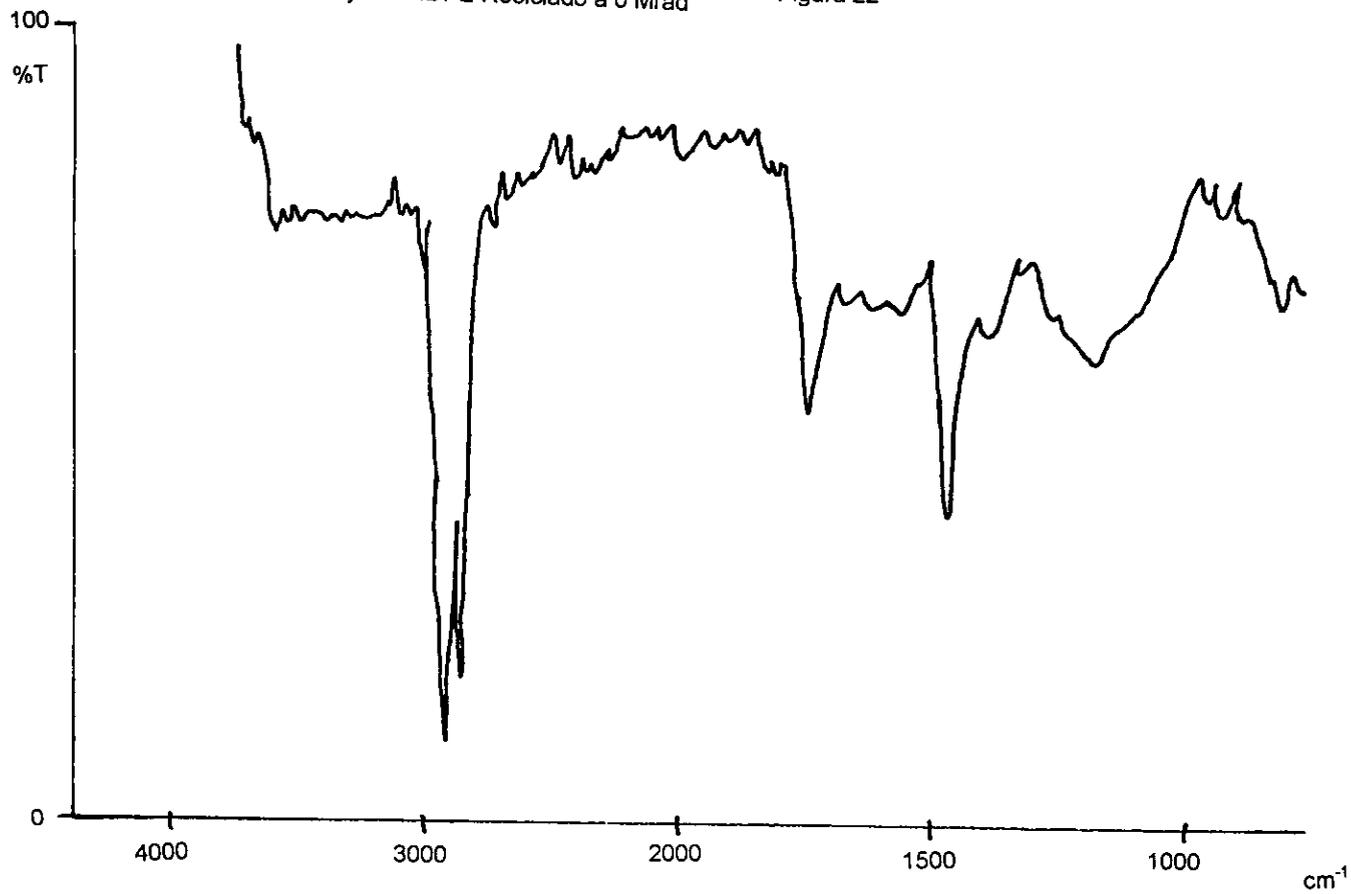






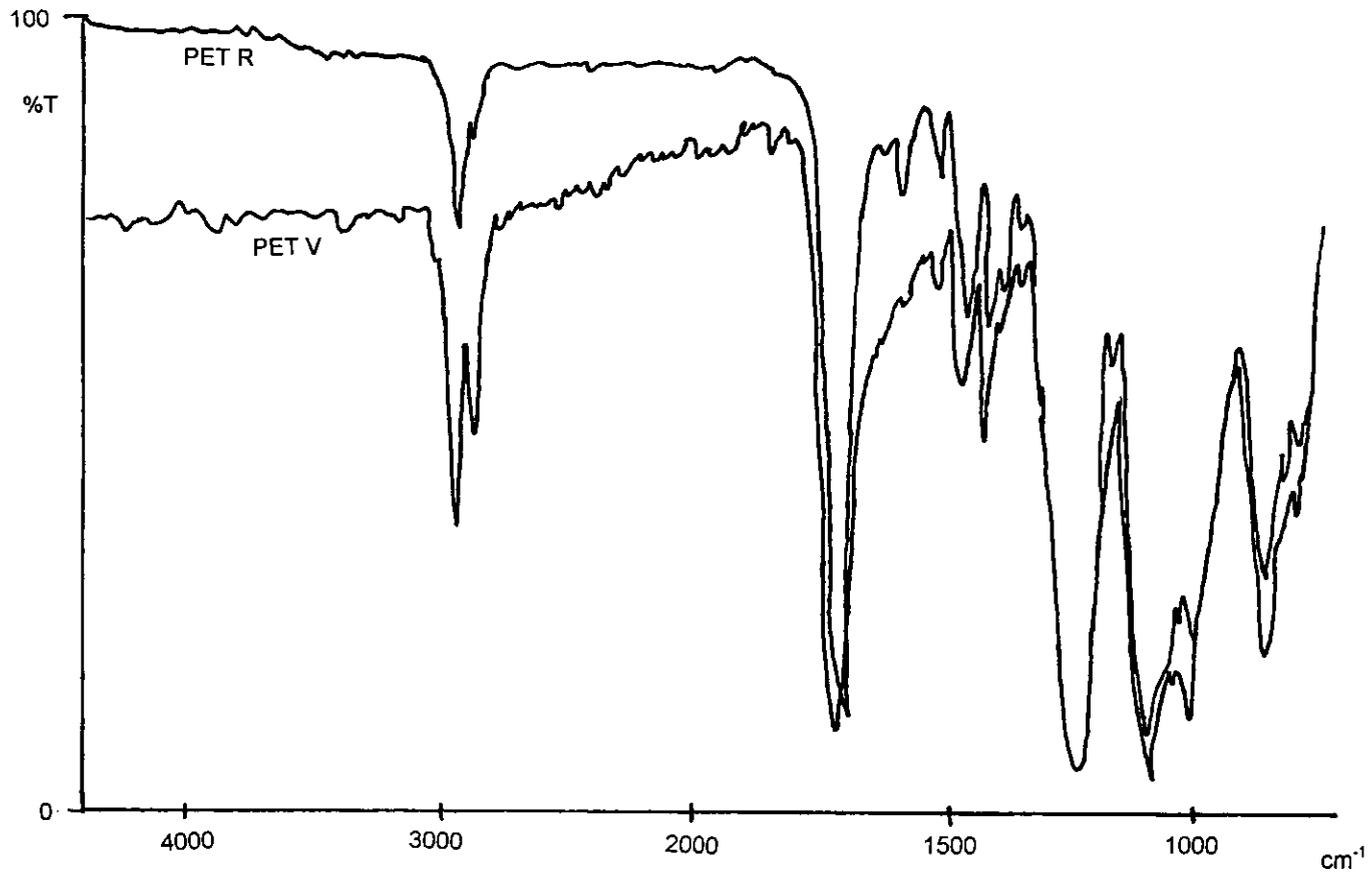
Espectro de Infrarrojo de HDPE Reciclado a 0 Mrad

Figura 22



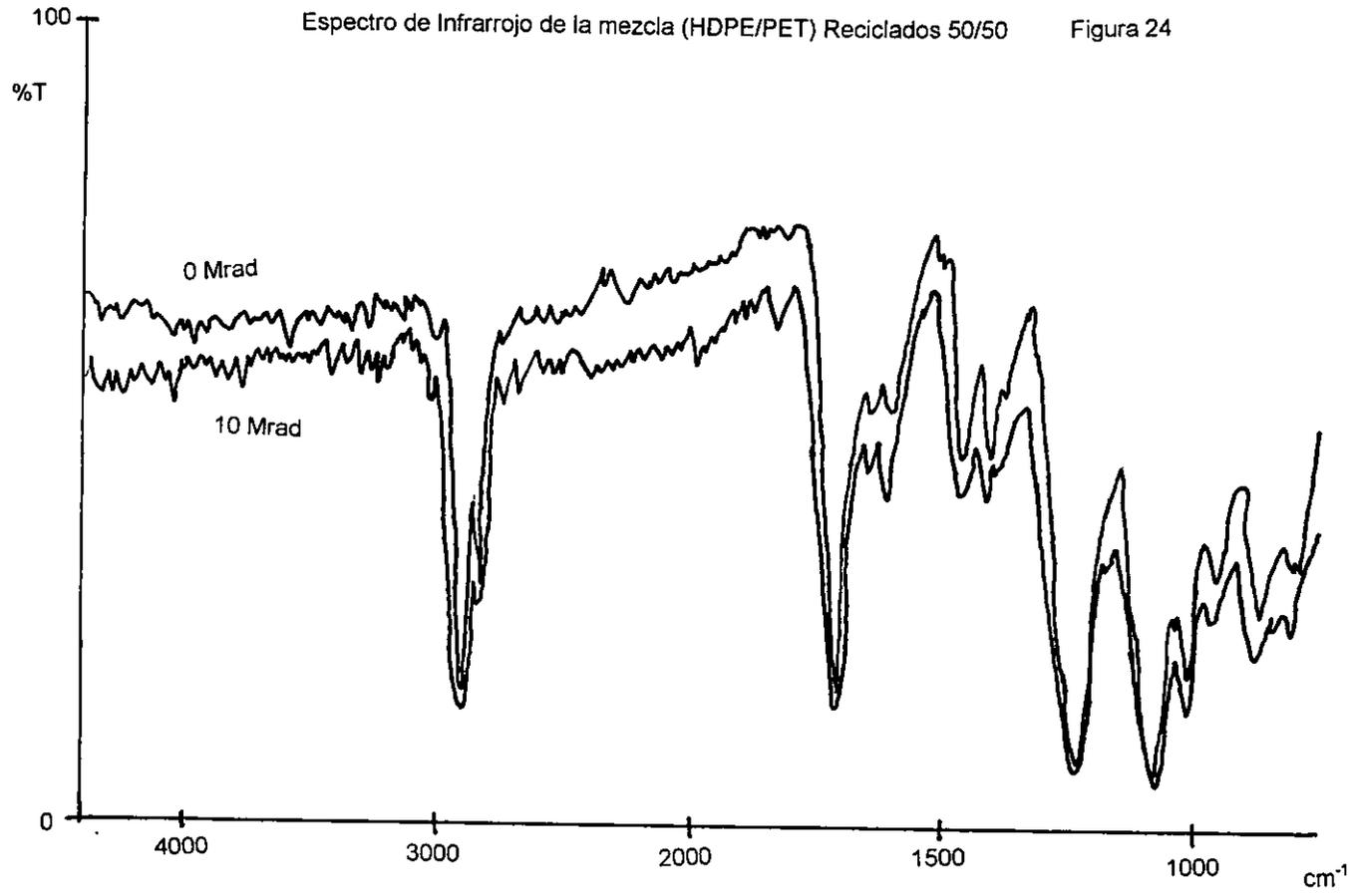
Espectro de Infrarrojo de PET Reciclado y PET Virgen a 0 Mrad

Figura 23



Espectro de Infrarrojo de la mezcla (HDPE/PET) Reciclados 50/50

Figura 24



## **CONCLUSIONES**

- ◆ Al aplicar radiación gamma a las mezclas se puede observar una mayor reticulación conforme la dosis de radiación aumenta, con lo que podemos pensar en una compatibilización inducida por radiación gamma entre el polietileno y el polietilentereftalato, tanto virgenes como reciclados.
- ◆ Las mezclas que contienen una mayor proporción de HDPE presentan mejores propiedades tales como módulo de Young, energía al punto de rompimiento y esfuerzo al rompimiento, debido a que el polietileno soporta más los esfuerzos a los que se somete, a diferencia del PET, el cual tiene una estructura más rígida.
- ◆ Con lo anterior se puede optar por emplear los materiales reciclados como sustitutos de los virgenes de acuerdo un uso en específico, debido a que presentan propiedades similares, además de que se puede optar por realizar un estudio de costos para saber en que grado se pueden usar materiales reciclados.
- ◆ El estudio de la difracción de rayos X permite apreciar que la cristalinidad disminuye debido a los entrecruzamientos que se producen en las mezclas, lo que ocasiona que las cadenas no puedan acomodarse de forma cristalina.
- ◆ Al degradarse el PET los radicales formados en éste se recombinan con los radicales producidos por la radiación en el HDPE, produciendo un copolímero de injerto el cual ayuda a compatibilizar la mezcla HDPE/PET, ya que esta presenta segmentos polares.
- ◆ Se debe procurar realizar un mezclado adecuado de los polímeros tratados, ya que de esto va a depender la homogeneidad de la mezcla y se va a ver reflejado en sus propiedades.

**BIBLIOGRAFIA**

1. Pingping Z., and Dezhu M. *European Polymer Journal*, 35, 739-742, (1999)
2. Torres N., Robin J., and Boutevin B. *European Polymer Journal*, 36, 2075-2080, (2000)
3. Asano T., Baltá F.J., and Flores A., *Polymer*, 40, 6475-6484, (1999)
4. Khemani K. *Polymer Preprint*, 40, 625-626, (1999)
5. Jabarin S., Lofgren E., and Shah S., *American Chemical Society*, 215-231, (1992)
6. Rodriguez F. *Principles of Polymer Systems*. Hemisphere, 3<sup>a</sup> ed., New York, (1989)
7. Angulo J. *Caracterización Físicoquímica de Polímeros*. 1<sup>a</sup> ed., Noriega editores, México, 1994.
8. Chapiro A. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. Interscience Publishers, Great Britain, 1962.
9. Stevens, Nalcom P. *Polymer Chemistry and Introduction*. Addison – Wesley Publishing Company, Inc. U.S.A., 1975.
10. Allcock, Harry R. *Contemporary Polymer Chemistry*. Prentice Hall. 2<sup>a</sup> ed., U.S.A., 1990.
11. Billmeyer, Red W. *Ciencia de los Polímeros*. Reverté. 2<sup>a</sup> edición, España, 1978
12. Seymour, Raymond B. *Polymer Chemistry*. Marcel Dekker, Inc. 3<sup>a</sup> ed., U.S.A., 1992.
13. Shonaik G., Simon G. *Polymer Blends and Alloys*. Marcel Dekker A.G. 1<sup>a</sup> ed., New York, 1999.
14. Ehrig R.J. *Plastics Recycling, Products and Processes*. Hanser/Gardner Publications. Indiana, 1992.
15. Andrews G., Subramanian P. *Emerging Technology in Plastics Recycling*. American Chemical Society. U.S.A., 1992.
16. Navarrete M., y Cabrera L. *Introducción al estudio de los Radioisótopos*. 1<sup>a</sup> ed., Ediciones del Sector Eléctrico, 1979.
17. Allcock H., Lampe F. *Contemporary Polymer Chemistry*. Prentice Hall. 2<sup>nd</sup> ed., U.S.A., 1990.
18. Brandrup, Immergut E. *Polymer Handbook*. John Wiley and Sons. 3<sup>a</sup> ed., Texas, 1990.
19. Driver W. *Química y Tecnología de los Plásticos*. Compañía editorial Continental. 1<sup>a</sup> ed., México, 1991.
20. Pritchard G. *Plastics Additives, An A – Z reference*. Chapman and Hall. 1<sup>a</sup> ed., U. K., 1998.
21. Mark H.F., Gaylord N.G. eds., Bikales N.M. executive ed., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Edit. Board, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, Inc., Vol. 6 y 12, New York, (1969).