

158



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DEL POLIPROPILENO RECICLADO Y SUS MEZCLAS CON POLIPROPILENO VIRGEN RETICULADO POR RADIACION

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE : INGENIERA QUIMICA

PRESENTA : PAULINA ORTIZ AGUILAR

203000



MEXICO, D. F.

2001



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE : CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

VOCAL: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

SECRETARIO: ESBAIDE ADEM CHAHIN

1er. SUPLENTE: LUIS GALLO SÁNCHEZ

2º. SUPLENTE: BALDOMERO PEREZ GABRIEL

INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

ASESOR: Esbaide Adem  
M. en C. ESBAIDE ADEM CHAHIN

SUPERVISOR TÉCNICO: Guillermina Burillo  
Dra. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

SUSTENTANTE: Paulina Ortiz Aguilar  
PAULINA ORTIZ AGUILAR.

A mis padres por su apoyo, amor, respeto a mi individualidad y ejemplo de desarrollo personal.

A mi hermano por escucharme y darme otro punto de vista

A mi abuela Guille por ser un excelente ejemplo de lucha e inteligencia

A mi abuela Lola por enseñarme a enfrentar la vida con alegría y valor

A Roberto por creer en mí.

A Lety por su amistad incondicional.

A mis amigos de la UNAM por los mejores tiempos vividos

Al Dr. Jaime Noriega por haber sido el primero en enseñarme la grandeza de la *Facultad de Química de la UNAM* y contagiarme el amor por esta universidad.

A la I.Q. Adela Castillejos y al Q.F.B. Raúl Garza por estar siempre dispuestos a apoyar a los estudiantes de la Facultad de Química para un mejor desarrollo.

## AGRADECIMIENTOS

Gracias a la M. en C. Esbaide Adem Chahín y a la Dra. Guillermina Burillo Amezcua por su paciencia, cariño y apoyo constante

Por su colaboración para la realización de esta tesis, gracias...

Al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM y especialmente a:  
La Dra. Pilar Carreón por su apoyo en los estudios de espectrometría de infrarrojo,  
El Dr. Emilio Bucio C. por su ayuda en las técnicas de laboratorio,  
Saúl Trujillo A. por su apoyo incondicional en el laboratorio

Al Instituto de Física de la UNAM y especialmente a:  
M. en C. Elena Buenfil por su ayuda en los estudios de dosimetría  
M. en C. Jaqueline Cañetas por su apoyo en los estudios con el microscopio electrónico de barrido  
Margarito Vázquez R. y Antonio Ramírez A. por su apoyo constante en el laboratorio del acelerador Van De Graaff,  
Luis Aguilar D. por su apoyo para la realización de las figuras,  
Alfredo Sánchez A. por su colaboración en el material fotográfico.

Del centro del Instituto de Física en Ensenada agradezco a:  
Israel Gradilla y Miguel Ávalos B. por su apoyo en los estudios de Rayos X EDS

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y específicamente a:  
Ing. Ernesto Sánchez por su colaboración en la extrusión de láminas,  
Ing. Miguel Ángel Canseco por su apoyo en la elaboración de los estudios de DSC  
M. en C. Carmen Vázquez por su colaboración en los estudios de DSC,  
I. Q. Leticia Baños L. por su colaboración en las pruebas de cristalinidad

# ÍNDICE

OBJETIVO	0
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
GENERALIDADES DE LOS POLIMEROS	1
1.1 ¿Qué es un polímero?	1
1.2 El Polipropileno	1
1.2.1 Isotacticidad del Polipropileno	2
1.2.2 Propiedades del Polipropileno	3
1.2.2.1 Propiedades Físicas	
1.2.2.2 Propiedades Mecánicas	
1.2.2.3 Propiedades Térmicas	
1.2.2.4 Propiedades Ópticas	
1.2.2.5 Propiedades Eléctricas	
1.2.2.6 Propiedades Químicas	
1.3 Obtención	6
1.3.1 Polimerización	7
1.3.2 Producción Industrial	7
1.3.3 Aditivos	8
1.4 Polipropileno Comercial, Aplicaciones	10
1.5 Reciclaje	11
1.6 Espumados	15
<b>CAPÍTULO II. RADIACIÓN</b>	<b>18</b>
2.1 Radiación No Ionizante	18
2.2 Radiación Ionizante	18
2.2.1 Conceptos y Unidades de Radiación	19
2.2.2 Unidades de Radiación de Energía por Partícula	
2.2.3 Los Electrones	20
2.2.4 Interacción de los Electrones con la Materia	21
2.2.5 Interacción de la Energía Electromagnética	23
2.2.5.1 Efecto Fotoeléctrico	
2.2.5.2 El Efecto Compton	
2.2.5.3 La Producción De Pares de Electrones	
2.3 Química de Radiaciones	24
2.4 Fuentes de Radiación	25
2.5 Dosimetría	27
2.5.1 Dosímetro Fricke	28
2.6 Efecto de la Radiación en los Polímeros	30
2.6.1 El Entrecruzamiento	30
2.6.2 El Polipropileno y la Radiación	31

<b>CAPÍTULO III. TECNICAS UTILIZADAS</b>	36
3.1 Extrusion	36
3.2 Irradiacion de las muestras	37
3.3 Termogravimetria	40
3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	40
3.5 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	41
3.6 Extraccion	45
3.7 Análisis Espectroscopico de Infrarrojo (IR)	47
3.8 Microscopio Electrónico de Barrido	48
3.9 Espectrometría por de Rayos X Dispersion de Energía (EDS)	49
3.10 Espectroscopia de Rayos Ultravioleta (UV)	50
<b>CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	51
4.1 Preparación de las Muestras	51
4.2 Termogravimetria y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	53
4.3 Rayos X	53
4.4 Espectrometría de Rayos X por Dispersión de Energía (EDS)	53
4.5 Determinación de la Densidad Método de Flotación	54
4.6 Espectro de Infrarrojo	54
4.7 Porcentaje de Gel y Porcentaje de Isotacticidad	55
4.8 Elaboración de Espumados	56
4.9 Microscopio Electrónico de Barrido	56
4.10 Dosimetría	57
<b>CAPÍTULO V. RESULTADOS</b>	58
5.1 Densidades	58
5.2 Isotacticidad	58
5.3 Peso Molecular	58
5.4 Porcentaje de Cristalinidad Según Rayos X	59
5.5 Resultados de IRayos X EDS	59
5.6 Porcentaje de Reticulación	62
5.7 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	80
5.8 Espectros de Infrarrojo (IR)	90
5.9 Espumados	98
<b>CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES</b>	101
<b>CAPÍTULO VII. BIBLIOGRAFÍA</b>	102

## ABREVIATURAS

A	actividad
Å	Armstrongs
ATR	reflectancia total atenuada
AZO	azodicarbonamida
B	campo magnético
Bq	Becquerel
$\beta$	es $v/c$
c	es la velocidad de la luz en $\text{cm seg}^{-1}$
cm	centímetros
CSPT	condiciones estándar de presión y temperatura
<i>d</i>	es el diámetro de la celda utilizada (1cm)
D	dosis absorbida
DLTDP	dilauriltiodipropionato
Dof	densidad óptica de la solución no irradiada.
Doi	densidad óptica de la solución irradiada
DSC	calorimetría diferencial de barrido
DSTDP	diesteariltripropionato
e	es la carga del electrón en unidades electrostáticas
<i>E</i>	coeficiente de extinción molar para iones férricos a la longitud de onda de máxima absorción 2204 (25 °C y 304nm) $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
EDS	Espectrometría de rayos X por dispersión de energía
eV	electrón volt
FT	transformada de Fourier
GPC	cromatografía de permeación en gel
Gy	Grays
HDPER	polietileno reciclado de alta densidad
HDPEV	polietileno virgen de alta densidad



I	es la potencial de ionización promedio para los átomos del material frenador en ergs
IR	<i>infrarrojo</i>
J	joules
kg	kilogramos
K	constante determinada experimentalmente para los cada elemento.
$\lambda$	constante de decaimiento
$\lambda_d$	longitud de onda del fotón desviado
m	masa del electrón
$m_e$	es la masa en reposo de un electrón, en gramos
min	minutos
Mrad	megarad
N	es el número de átomos por centímetro cúbico
N	número de núcleos radiactivos
$\rho$	densidad del dosímetro $1.001 \text{ g/cm}^3$ .
PE	polietileno
PP	polipropileno
PPRA	polipropileno reciclado tipo A
PPRB	polipropileno reciclado tipo B
PPV	polipropileno virgen
SI	sistema internacional de unidades
TGA	termogravimetría
TLE	transferencia lineal de energía
u.a.	unidades arbitrarias
UV	ultravioleta
v	es la velocidad el electrón en $\text{cm seg}^{-1}$
Z	es el número atómico del material frenador.

## OBJETIVO

El objetivo de este trabajo de tesis es estudiar el efecto de la radiación en la reticulación de una mezcla de polipropileno virgen y reciclado para su posible reutilización en la elaboración de espumados.

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

Los polímeros reticulados se utilizan en adhesivos, partes electrónicas, revestimientos, espumados entre otras cosas.

En esta tesis se buscará reticular diferentes tipos de polipropileno virgen y reciclado mediante irradiación con electrones con el fin de ser utilizados después, en espumados.

### GENERALIDADES DE LOS POLÍMEROS

Actualmente los desechos sólidos representan una de las principales y más dañinas fuentes de contaminación en el mundo. Una parte importante de estos desechos está conformada por los plásticos, por lo que se han desarrollado diversas soluciones entre las que destaca por su valor económico y ecológico el reciclaje. No obstante, no todos los plásticos pueden ser reciclados, pues éstos no conservan las propiedades que los hacen tan útiles o simplemente no pueden fundirse como es el caso de los plásticos termofijos. Uno de los polímeros que sí puede reciclarse y que tiene una gran importancia industrial creciente por sus múltiples aplicaciones es el polipropileno.

#### 1.1 ¿Qué es un polímero?

Es una molécula muy grande formada por unidades de moléculas más pequeñas. El tamaño, la forma y arreglo de estas unidades determinan las propiedades tanto físicas como químicas del polímero. Los polímeros son la base de los plásticos y tanto la naturaleza como el hombre los sintetizan para aprovechar sus propiedades. En la naturaleza encontramos polímeros como la celulosa en las fibras de la madera y del algodón, o como las proteínas, el caucho, el alquitrán y las resinas. En el siglo XIX fue cuando el hombre empezó a modificar estos polímeros naturales hasta llegar a los totalmente sintéticos como los de hoy. Así, el primer plástico comercial fue la nitrocelulosa que se introdujo al mercado en 1870, pero no fue sino hasta 1908, que se introdujo al mercado el primer plástico totalmente sintético, desarrollado por el Dr. Baekeland, este material fenólico se llamó comercialmente, baquelita. No obstante, el concepto de polímero se aceptó hasta el final de la década de los veinte. Los plásticos se convirtieron en un material muy importante a medida que el proceso de polimerización fue desarrollado y hoy en día la mayoría de los artículos que vemos a nuestro alrededor, contienen algún polímero.

#### 1.2 El Polipropileno

El polipropileno es una cadena de unidades polipropilénicas que originalmente eran propileno, cuya fórmula es  $\text{HC}=\text{CHCH}_3$ . El grupo metilo puede estar

acomodado en el polimero de diferentes maneras a lo largo de la cadena polimérica, esto da origen a la Tacticidad que se explica a continuación

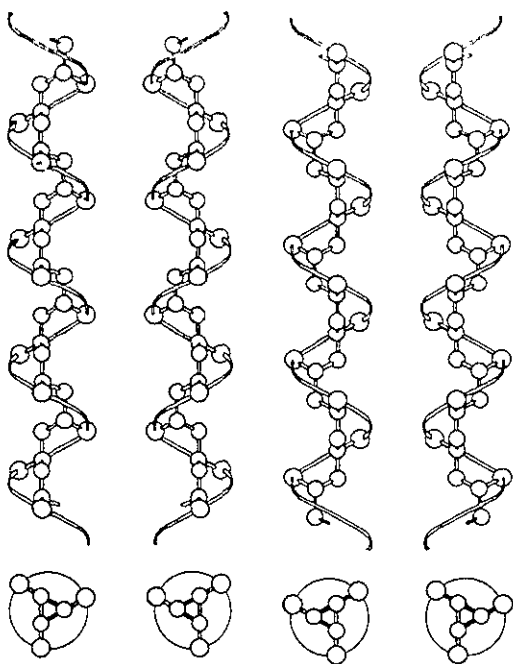
### 1.2.1 Isotacticidad Del Polipropileno

Debido a que el propileno es un alqueno sustituido, su polimerización resulta en un gran número de centros estereogénicos en el esqueleto del polipropileno, que tiene tres formas estereoquímicas: isotáctica, sindiotáctica y atáctica.

- a. Polipropileno isotáctico.- se caracteriza por presentar del mismo lado de la cadena principal los grupos metilo.
- b. Polipropileno sindiotáctico.- se distingue por sus grupos metilo situados de manera alternada y regular en lados opuestos de la cadena esqueleto.
- c. Polipropileno atáctico.- es aquél en el que los grupos metilo están dispuestos al azar, unos de un lado y otros hacia el otro lado sin orden alguno.

Cada forma estereoquímica presenta importantes diferencias en sus propiedades físicas y químicas. Además cada una de ellas puede favorecerse modificando las condiciones de catalizador, temperatura y disolvente durante la polimerización. La forma más importante tanto a nivel comercial como científico, es la del polipropileno isotáctico. Comercialmente por su cristalinidad y resistencia a temperaturas altas y científicamente por su peculiar comportamiento morfológico. Es el que se produce más en la industria y su elaboración requiere del uso de los catalizadores de Ziegler-Natta, complejos organometálicos con metales de transición, que orientan los grupos metilo de forma adecuada dada la estructura exacta de dichos catalizadores. Gracias al acomodo de las moléculas orientadas, es posible un empaquetamiento que resulta en una cristalinidad del 60-70%, una mayor dureza, rigidez y densidad. Más adelante se describirán con mayor detalle dichas propiedades.

Natta y Corradini confirmaron a finales de los 50s que la cadena del polipropileno isotáctico es una hélice triple con una periodicidad de  $6.50 \text{ \AA}$  que puede torcerse hacia la derecha o hacia la izquierda.<sup>1</sup> Además, la posición del grupo metilo con respecto al eje de la cadena puede estar hacia arriba o hacia abajo. Como consecuencia, se pueden identificar cuatro posibilidades relativas al eje de referencia de la triple hélice del polipropileno isotáctico en el estado cristalino. La figura siguiente muestra los diferentes arreglos posibles:



L dw                      R dw                      L up                      R up  
 Izquierda-abajo Derecha-abajo izquierda-arriba Derecha-arriba

FIGURA No. 1

En cuanto a la red cristalina, el polipropileno isotáctico presenta tres formas morfológicas diferentes:  $\alpha$  ,  $\beta$  , y  $\gamma$  que se distinguen por el arreglo de las cadenas.

### 1.2.2 Propiedades Del Polipropileno

En general, es difícil saber si una propiedad es buena o mala si no se compara con otros materiales o si no se mencionan algunos usos específicos. Una propiedad que sea un problema en el caso de algunas aplicaciones, puede significar una gran ventaja en otras.

A continuación se mencionan las propiedades físicas y químicas del polipropileno comentando algunas comparaciones y aplicaciones para una mejor comprensión de dichas características.

#### 1.2.2.1 Propiedades Físicas

El polipropileno tiene una temperatura de reblandecimiento mayor a la de los polietilenos, un elevado valor de calor específico, lo que obliga a que se procese a una mayor temperatura, que se consuma más energía para su transformación, pero también significa resistencia a mayores temperaturas. El polipropileno tiene una densidad más baja que la del polietileno, lo que permite que su rendimiento

en producción sea mayor, su intervalo de densidad es de 0.89 a 0.91 g/cm<sup>3</sup>. Además, no absorbe humedad, lo cual ahorra el secado previo a su procesamiento.

El índice de fluidez es importante, ya que se escoge de acuerdo con el proceso de transformación en el que se va a utilizar, pues es también determinante del grado del polipropileno. Por ejemplo, si se tiene un índice de fluidez de 1.5 g/10min, este polipropileno se puede utilizar para hacer piezas técnicas; en cambio, si el índice de fluidez es de 3.8, pueden hacerse juguetes o empaques.

En cuanto a la contracción que algunos materiales sufren en los moldes, el polipropileno sufre una menor a la del polietileno, depende fundamentalmente de la temperatura del molde, temperatura de fundido y tiempo de sostenimiento. El intervalo de contracción del molde es de 1 a 2 %. En cuanto a la permeabilidad o propiedades de barrera, el polipropileno presenta una permeabilidad al oxígeno mayor que las poliamidas o que el PVC, pero su permeabilidad a la humedad es menor a todos los anteriores.

#### **1.2.2.2 Propiedades Mecánicas**

Éstas están en función del peso molecular y del grado de cristalinidad del polímero. En comparación con los demás termoplásticos, el polipropileno tiene un valor medio pero presenta la ventaja de aumentar su resistencia considerablemente durante el proceso de fabricación de películas, rafia y cuerdas. Su resistencia a la fisuración bajo tensión en medios agresivos y su amplitud del alargamiento a la rotura, con cargas del orden de 300-400 kg/cm<sup>2</sup>, hace de este plástico una materia prima importante en la fabricación de elementos resistentes.

La isotacticidad como se mencionó anteriormente afecta las propiedades del material y en el caso de la tensión, es fundamental. Dentro de los tipos comerciales, a medida que aumenta la cantidad de material isotáctico, aumenta la cristalinidad, el punto de reblandecimiento, la rigidez, resistencia a la tracción, módulo de tensión y dureza, a pesar de que siempre existe polímero atáctico como subproducto que no se logra separar y se encuentra presente por debajo del 3%.

Este material tiene un intervalo de elongación considerado excelente, fluctúa entre 400 y 430% utilizando cargas de 300 a 400 kg/cm<sup>2</sup>. Esta característica es la que hace del polipropileno un excelente material para fabricar películas, pues hace posible su estiramiento dirección máquina o transversal. Para rafia y cuerdas, se hace estiramiento dirección máquina y se producen piezas de alta resistencia a la tensión. Es también esta propiedad la que permite hacer películas biorientadas.

En cuanto a su resistencia al impacto, ésta es de 6.8 a 8.16 kg\*cm/cm, por lo que se utiliza para fabricar carcasas de electrodomésticos, aspas para lavadoras, botellas. Su resistencia a la flexión es de 600 kg/cm<sup>2</sup>, lo cual lo hace un material semirígido. Esto se debe a la presencia de los grupos metilos, pues el polipropileno es más rígido que el polietileno y por eso se fabrican por ejemplo popotes y cerdas para escoba con él.

Con respecto a la carga que soporta el polipropileno antes de deformarse o su resistencia a la compresión, el valor presentado es de 500 kg/cm<sup>2</sup> por lo cual se emplea en la inyección de sillas y soportes para muebles

### **1.2.2.3 Propiedades Térmicas**

El polipropileno presenta resistencia a la temperatura arriba de 140°C y puede ser esterilizado con rayos gamma y óxido de etileno. Si lo comparamos con la temperatura de reblandecimiento del polietileno de baja densidad (86°C) o el polietileno de alta densidad (127°C), el polipropileno tiene una temperatura de reblandecimiento alta (de 140°C), lo cual permite utilizarlo para envasar mermeladas o fabricar jeringas e instrumentos de laboratorio que deben esterilizarse. Así mismo, por su resistencia a la temperatura, se prefiere el polipropileno al polietileno para fabricar lavavajillas por estar en contacto con agua hirviendo. En cuanto a la carga que aguanta a diferentes temperaturas, este material a 110°C soporta 4.5 kg/cm<sup>2</sup> por lo cual se utiliza para piezas mecánicas, cafeteras eléctricas y freidoras y si se refuerza con cargas como fibra de vidrio o talco, aguanta hasta una temperatura de 150 °C .

La conductividad térmica de dicho material es muy baja. Además, el polipropileno tiene una resistencia al calor continuo libre de esfuerzos mecánicos, muy alta, pues es el más resistente de los plásticos de uso común por lo que se utiliza en la inyección de acumuladores para coches. En cuanto al calor específico del polipropileno, éste es alto por lo que se requiere más energía para su transformación y enfriamiento.

### **1.2.2.4 Propiedades Ópticas**

El polipropileno es traslúcido y tiene una transmitancia de 70 a 75%, lo cual es un valor bajo pero representa una mayor transparencia que el polietileno de alta densidad en piezas moldeadas sin pigmento. No obstante, al biorientar la película se puede obtener una transmitancia del 90 al 92%

### **1.2.2.5 Propiedades Eléctricas**

En cuanto a la capacidad de este material para almacenar energía, ésta es muy baja por lo que se utiliza en circuitos eléctricos y electrónicos. Las desventajas que presenta al compararlo con el polietileno son que tanto el cobre como otros metales, catalizan la descomposición química del polipropileno que se origina en los carbonos terciarios. Además de que a -10°C, se vuelve muy frágil este material.

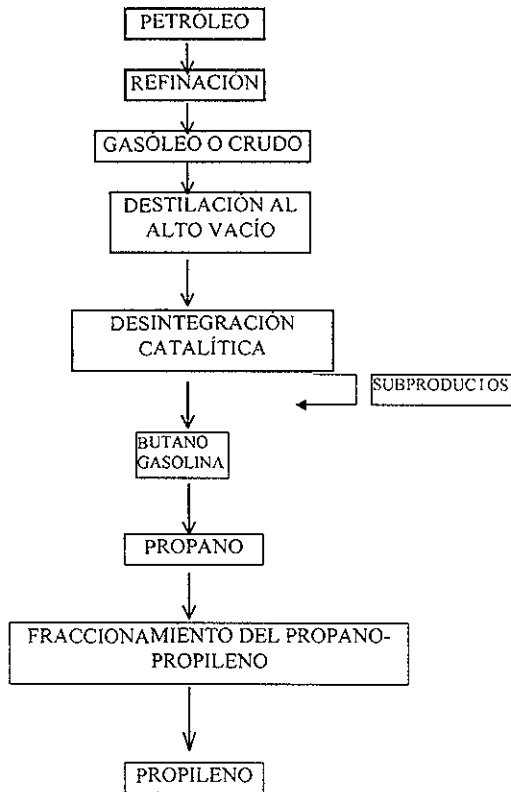
### **1.2.2.6 Propiedades Químicas**

Este material tiene una excelente resistencia a los ácidos y bases fuertes o débiles, siendo vulnerable sólo al ácido nítrico concentrado a más de 80 °C. Además de que son muy pocos los solventes orgánicos que pueden disolverlo a una temperatura ambiente. Mientras la acetona, el ácido fosfórico concentrado, el ácido sulfúrico al 30%, el cloruro férrico al 10%, el hidróxido de sodio al 10% o el

etanol no le ocasionan ningún cambio, el ácido acético al 5%, el formaldehído, o el tolueno le provocan una ligera decoloración solamente. Con la gasolina, se hincha.

### 1.3 Obtención.

El polipropileno se obtiene mediante la polimerización de la materia prima que es el propileno o propeno. Éste se obtiene mediante la ruptura térmica de la nafta, el destilado ligero del petróleo crudo; el etileno, propileno y homólogos más grandes son separados por destilación fraccionada a temperaturas muy bajas. A continuación se muestra un diagrama del proceso.



Después de este paso, se lleva a cabo una polimerización para obtener así finalmente el polipropileno. A continuación se explica en qué consisten dichas reacciones y después se describen los diferentes procesos mediante los cuales se produce industrialmente el polipropileno



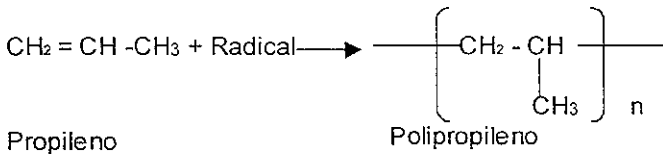
### 1.3.1 Polimerización

La obtención de polipropileno se hace mediante la polimerización por adición que consiste en la combinación de monómeros por reacción entre enlaces dobles de carbono. Un enlace doble se rompe al exponerlo a la acción de un iniciador apropiado. El resultado es una serie de reacciones formándose una cadena molecular larga.<sup>3</sup>

La polimerización por adición se lleva a cabo en tres pasos:

- Iniciación.** El iniciador más común es un radical libre, un compuesto con un par de electrones sin aparear como el oxígeno por ejemplo.
- Propagación.** En esta etapa, los nuevos radicales formados, rompen los enlaces dobles de otras moléculas resultando radicales de cadenas más largas.
- Terminación.** Es ocasionada por otro radical libre o por la reacción entre sí de dos cadenas en propagación. Los contaminantes también pueden causar la terminación resultando un peso molecular bajo.

La reacción del propileno para formar polipropileno resumido en un paso es:



### 1.3.2 Producción Industrial

Los procesos de polimerización del polipropileno en la industria varían de acuerdo con las propiedades que se buscan en el producto. Éstos pueden ser:

1.3.2.1 Suspensión, que según el diluyente se divide en:

- Diluyente Nafta,** en este caso se alimenta al reactor de propileno, un catalizador Ziegler-Natta y nafta como medio de reacción. La reacción se lleva a cabo a 60°C durante ocho horas y la conversión obtenida es de 80 a 85%. Los productos son polímero isotáctico en mayor cantidad, polímero atáctico y la materia prima que no reacciona. Después se separan los productos.
- Diluyente Alcohol Etilico,** para esta reacción, se alimenta al reactor el propileno, un catalizador organometálico y alcohol etílico como solvente para mezclarlos y elevar la presión y temperatura para la polimerización. El tiempo de residencia es de 16 a 24 hrs. y está directamente relacionado con la cantidad de solvente agregado porque es el que elimina el calor de polimerización y el medio por el cual se recoge el catalizador residual.

Después de la reacción, el polímero pasa a un tanque de descarga, en donde se evapora el monómero dejando al polímero para que se lave y empaque, alcanzando eficiencias de 92 a 94% <sup>4</sup>

- c. Masa, que según el estado en que reacciona, se clasifica en.
- d. Gaseosa, proceso que involucra un catalizador conocido como de tercera y cuarta generación que es más estereoespecífico y permite un mejor control del tamaño de partícula así como de la cantidad de polipropileno isotáctico. El producto de este proceso tiene un mayor grado de pureza y estructuras en bloque que son óptimas para elaborar copolímeros de impacto. Este proceso consiste en dos reactores en serie, en el primero se polimeriza al grado homopolímero. Se alimenta gas propileno, catalizador de tercera y cuarta generación y otras sustancias. En el segundo reactor se obtiene el grado copolímero, pues la mezcla que aun contiene catalizador activo, se combina con gas etileno y se termina la reacción con ayuda de presión y temperatura. Una vez efectuada la reacción, la resina pasa a un tanque de descarga para desactivarlo y desgasificarlo. Finalmente se purifica en otro tanque y se pelletiza. La eficiencia de este proceso es hasta del 99%
- e. Líquida, también conocido como Spheripol, en este proceso el monómero de propileno se polimeriza en masa empleando propileno líquido. Este proceso presenta la ventaja de proporcionar mayor actividad de polimerización debido a la alta concentración de monómero, eliminando así la purificación del diluyente. Hay que dispersar el catalizador en polvo en un medio viscoso antes de empezar el proceso. El propileno líquido junto con un donador co-catalizador son alimentados al primer circuito y reactor de polimerización, que termina en un segundo circuito y reactor de polimerización, de donde fluye hacia un tanque flash para vaporizar el propileno y separar el polímero con un filtro. El tiempo de residencia es de dos a tres horas a una temperatura de 70°C y una presión de 35 kg/cm<sup>2</sup>. La corriente del producto pasa a un vaporizador para descomponer los residuos de catalizador y donador, eliminando así el propileno restante. Luego el producto se seca y se le agregan aditivos o se extruye.

### 1.3.3 Aditivos.

Para lograr en el producto las características deseadas sin tener problemas en el procesamiento, al polipropileno se le agregan comercialmente diversos aditivos. Estos aditivos modifican algunas propiedades del material para mejorar la presentación del producto, aumentar la resistencia al medio externo y facilitar su procesamiento.

Los aditivos agregados al polipropileno varían con el proceso al que se va a someter y el producto deseado. Pueden ser de procesamiento o funcionales. Los

aditivos de procesamiento se usan para evitar la degradación entre otras funciones, algunos agregados al PP son:

1.3.3.1 Antioxidantes: Se agregan para evitar la degradación por oxidación y pueden ser:

- a. **Primarios:** Retardan e inhiben el mecanismo de oxidación-degradación de los polímeros que se desencadena durante su fabricación o transformación. Estos antioxidantes actúan secuestrando o desactivando los radicales después de que ya se formaron. Los radicales libres formados, poseen afinidad con el oxígeno del catalizador y atraen hidrógeno produciendo hidroperóxidos inestables que reaccionan en cadena con el polímero hasta producir un grupo inerte.<sup>5</sup> Algunos ejemplos utilizados con PP son el Irganox 1010 también llamado tetrakis-(metileno-(3,5-di-terbutil-4-hidrocinnamato)metano) y el Tris(2,4 diterbutil fenil)fosfito que se utilizan en concentraciones entre 0.05 y 0.25% en peso.
- b. **Secundarios:** Previenen la formación de radicales libres a través de la descomposición de hidroperóxidos sin formación de radicales. Descomponen los hidroperóxidos insaturados, y como solamente detienen la reacción en cadena pero no el inicio de la descomposición, deben combinarse con los antioxidantes primarios y así proporcionar mayor estabilidad. Ejemplos de estos aditivos utilizados en el PP son: el DLTDP (Dilauriltiodipropionato) y el DSTDP (Diesteariltiopropionato) que son tioéteres derivados del ácido triodipropiónico que se utilizan para obtener mayor estabilidad al calor en ciclos de moldeo largos y se agregan en concentraciones entre 0.02 y 0.1%.

1.3.3.2 Agentes Deslizantes: Se utilizan en la fabricación de película para lubricar la superficie de ésta durante y después del procesamiento. Su función es migrar a la superficie del polímero para reducir el coeficiente de fricción evitar la adherencia de las películas con la maquinaria y así aumentar la rapidez de llenado y empaclado. Uno de los más usados con el PP es la eurocamida.

1.3.3.3 Lubricantes: Su función principal es minimizar el calor generado en el polímero por fricción con el husillo, algunos también reducen la viscosidad y evitan la adhesión de la masa fundida con el husillo. Dependiendo si actúan directamente con las moléculas de la resina o si son incompatibles con el polímero y por lo tanto crean una capa que separa al plástico de la maquinaria se pueden ser:

- a. **Internos,** como la eurocamida muy utilizada con el PP, que es una amida de ácidos grasos que además actúa como agente deslizante y antibloqueo.

- b. Externos, como las ceras polietilénicas que son de cadenas largas con pocas ramificaciones y sus puntos de fusión están entre los 100 y 130°C
- c. Internos/Externos, que combinan las propiedades de los anteriores como el estearato de calcio o el de zinc que se aplican al PP.

Por otro lado, los aditivos funcionales modifican o incrementan las propiedades de los plásticos y los protegen del medio externo, como ejemplos de los agregados comúnmente al PP tenemos algunas cargas y refuerzos como la fibra de vidrio, esferas de vidrio, asbesto, óxido de zinc, harina de madera, mica y talco.

Como ya se mencionó este polímero es reciclable, sin embargo sus propiedades tanto mecánicas como químicas se ven afectadas y por lo tanto, su calidad baja con cada determinado número de ciclos de reprocesamiento. Una forma de cambiar el decaimiento de algunas propiedades es la reticulación por radiación y el mezclado con polipropileno virgen. La radiación ionizante al interactuar con el polipropileno produce el fenómeno de la ionización y la degradación. Al irradiar con un acelerador de electrones Van de Graaff en una atmósfera de nitrógeno bajo ciertas condiciones de irradiación, se favorece la reticulación, logrando así mejorar algunas propiedades del polímero. El material más estudiado con respecto a este proceso es el polietileno, es por esto que decidimos estudiar el polipropileno y contribuir así a la investigación de este polímero.

La importante producción de polipropileno se debe a sus múltiples usos que se describen a continuación.

#### 1.4 Polipropileno Comercial, Aplicaciones

El polipropileno es un polímero de uso común o llamado commodity, que posee características de materiales especiales y tiene una historia importante de innovaciones técnicas.

Existen cuatro grupos de los llamados comercialmente polipropilenos:

- a. Homopolímeros
- b. Copolímeros Aleatorios
- c. Copolímeros de Impacto
- d. Versiones cargadas o reforzadas de los anteriores.

a. **El polipropileno homopolímero**, el cual se utilizó en este estudio, se sintetiza a partir del monómero propileno en presencia de un catalizador organometálico en condiciones controladas de presión y temperatura. El polipropileno homopolímero es producido en diferentes grados de índice de fluidez y de distribución del peso molecular de acuerdo con el uso que se le dará después. Ya que presenta alta resistencia a la temperatura, puede esterilizarse por medio de rayos gamma y óxido de etileno. Debajo de los 80° C, su resistencia a los ácidos y bases es bastante buena. Además a temperatura ambiente, pocos solventes orgánicos lo pueden disolver. Posee buenas propiedades dieléctricas, su resistencia a la tensión es excelente en combinación con la elongación, su resistencia al impacto

es buena a temperatura ambiente, pero a temperaturas debajo de 0° C se vuelve frágil y quebradizo.<sup>6</sup>

Debido a que las propiedades de este polímero no son siempre las óptimas para su procesamiento o aplicación, se le agregan aditivos para mejorar sus propiedades mecánicas o físicas. En general si se quiere incrementar sus propiedades mecánicas, térmicas y físicas, se le adicionan cargas como fibra de vidrio, carbonato de calcio y talcos. Por otro lado, para elevar su transparencia, se le adicionan agentes nucleantes.

La película puede ser biorientada axialmente o sin orientación y se utiliza para empaques y capacitores eléctricos por ejemplo. La película orientada pero no axialmente y la película fibrilada se usan en el revés de las alfombras, costales, cuerdas, cordones trenzados, etc.

**b. Los copolímeros aleatorios** se originan al combinar polipropileno atáctico, isotáctico y etileno, pues durante el proceso de obtención del homopolímero, se adiciona de 1.5 a 3.5% de etileno y un catalizador menos estereoespecífico, pero más activo para obtener una mayor cantidad de polipropileno atáctico<sup>7</sup>. Sus propiedades más sobresalientes son el incremento en transparencia, flexibilidad y resistencia al impacto. La dureza se incrementa a cambio de una gran disminución en la rigidez debido a que la cristalinidad también es reducida por la introducción de un segundo monómero. Otro cambio importante es el de la reducción del punto de fusión. No obstante, este tipo de copolímeros se producen comercialmente y son utilizados para recipientes de comida, como película, para botellas y en cubiertas de sellado térmico. En estos casos el punto de fusión bajo no es un problema serio, de hecho, puede ser una ventaja. Las películas basadas en este tipo de copolímeros está reemplazando al celofán en el empaque de cigarrillos. Si lo comparamos con el homopolímero, los productos inyectados de copolímero aleatorio, presentan mayor transparencia y resistencia al impacto.

**c. Los copolímeros de Impacto** presentan una excelente resistencia a bajas temperaturas, son más flexibles que el polipropileno homopolímero, su resistencia al impacto es mucho mayor y aumenta si se modifica con hule EPDM incrementando así su resistencia a la elongación igual que a la tensión; sin embargo, su resistencia química es inferior a la del homopolímero, debilidad que se acentúa a temperaturas elevadas.<sup>8</sup>

## 1.5 Reciclaje.

Uno de los materiales más utilizados por el hombre actualmente es el plástico. Los plásticos tienen características que los hacen ya indispensables en el mundo de hoy pero generan muchos desperdicios. El uso de empaques para todo tipo de productos, por ejemplo, ha resultado en una gran producción de desechos plásticos de corto tiempo de vida útil. Debido a que su degradación es muy lenta y ocupan mucho espacio, la basura plástica es un gran problema en el mundo hoy.

En México, la mayor parte de la basura se trata como relleno sanitario. Este método precario solamente consiste en formar capas de basura y esperar a que se degraden. En el caso de los plásticos, eso puede tomar cientos o miles de años. Una alternativa más atractiva para el tratamiento de los desechos plásticos es el reciclaje. De esta manera el material se utiliza otra vez y no ocupa espacio contaminando nuestros suelos. No obstante, no es tan sencillo, pues para que los inversionistas prefieran reciclar a enterrar, los costos de reciclaje deben ser menores. Al reciclar, los empresarios se encuentran con varios problemas que elevan el precio del reciclaje. Para empezar tenemos la recolección que está muy ligado con la educación de la gente. En México la gente no está educada para lavar y separar los envases. Actualmente los pepenadores separan botellas de PET pero si alguna persona metió un chicle a una botella, por ejemplo, esa botella ya no sirve para reciclarse.

Es así como llegamos a otro factor que sube los costos de reciclar: la separación de los diferentes tipos de plásticos. Para elevar el valor de un plástico reciclado, este no debe estar contaminado ni mezclado con otros. Esta es una de las partes más difíciles porque no es sencillo distinguir un plástico de otro. Actualmente existe una reglamentación a nivel mundial y a cada tipo de plástico se le marca con un número dentro de un triángulo que indica que se puede reciclar. En México muchísimos productos no tienen aun esta marca, lo que hace más difícil la separación de los polímeros.

Otro factor importante son los aditivos que se agregaron al polímero para su primer procesamiento, pues es lo que puede determinar el uso que se le puede dar.

¿Entonces quién se atreve a reciclar? Existen en México ya varias empresas recicladoras de polímeros. Su principal fuente de material prima son los desechos industriales, pues son limpios, es fácil saber si son mezclas o no y los aditivos que traen. Hoy en día lo que más se recicla son los diferentes polietilenos (aunque el PELBD, casi no se recicla), el PET (politetileno tereftalato) y en menor cantidad el polipropileno.

La principal fuente de desperdicios plásticos en México es el hogar de acuerdo con el Instituto Mexicano del Plástico Industrial, pues en el año de 1997 indica en su enciclopedia que de todas las fuentes de desechos plásticos, 60% proviene de la basura de los hogares, 30% de la industria y 10% del sector comercial. Sin embargo, actualmente no tenemos una cultura que permita el reprocesar ese 60%, por lo que la mayor parte de este desperdicio queda en los rellenos sanitarios.

En el mundo la mayor parte del polipropileno reciclado es recuperado de partes automotrices como las cajas de las baterías, las defensas y tableros de los coches. Pero también son fuentes importantes los costales de polipropileno, contenedores de botellas y el desperdicio industrial de película biorientada.

Las baterías de plomo ácido representan una enorme fuente de materia prima para algunas recicladoras. Éstas son recicladas primero para recuperar su contenido de plomo. Actualmente se reciclan entre 85 y 95% de las baterías de carros usados<sup>9</sup> y dado que una batería común contiene alrededor de 670 g de polipropileno, representa una fuente rentable de polipropileno para reciclar. Los procesos para reciclar las baterías de plomo y ácido han sido desarrollados por Cookson Industrial Materials de la gran Bretaña y por Metaleurop de Francia. La primera etapa en el reciclaje de baterías es el aplastar las corazas escurridas de polipropileno. A continuación pasa por un tamizado para quitar la pasta de la batería en forma de partículas finas de óxido de plomo o sulfato de plomo. El material sólido restante que consiste en gránulos de plomo, polipropileno y fenoles es triturado nuevamente para obtener un menor tamaño de partícula, para lograr una separación más eficiente. La mezcla es separada después mediante un baño de agua donde el polipropileno flota porque tiene una densidad cerca de los 0.9 g/cm<sup>3</sup>, mientras que el plomo que tiene una densidad de 11.4 g/cm<sup>3</sup> y el fenol que tiene una densidad de 1.3 g/cm<sup>3</sup> se hundan. Existen plantas recicladoras que trituran hasta 50,000 baterías por día, que producen más de 40 toneladas de pedacera de polipropileno.

La mayor recicladora de corazas de baterías en Estados Unidos es KW Plastics y produce más de 45 millones de kg de PP reciclado por año. Una parte de este PP es usado para las salpicaderas y protecciones para el motor contra el agua. En 1993, se produjeron 1000 ton de PP reciclado de más de un millón de corazas de baterías, para este uso. Estas protecciones contra el agua se usan en los modelos de autos Thunderbird de Ford, Cougar de Mercury y Lincoln Continental.<sup>10</sup> El material reciclado cuesta 20% menos que el PP virgen y cumple con las exigencias de calidad, durabilidad y operación de Ford.

La parte de los autos que es relativamente más grande de la cual puede obtenerse polipropileno son las defensas. Es por esto y por la facilidad con que pueden desmantelarse en sus constituyentes, que el reciclaje de plásticos se desarrollará los próximos años en torno a las defensas. Actualmente hay empresas que reciclan las defensas desechadas de sus modelos de auto para fabricar otras partes de otro auto. Por ejemplo, las que se utilizan en los automóviles FIAT, son recicladas por regranulación y se utilizan para producir conductos de aire del tablero y el armazón de los filtros de aire. Y por si fuera poco, cuando son otra vez desechados estos componentes se reciclan por última vez como base para tapetes de automóviles.

Este procedimiento se llama reciclaje en cascada.

Y en cuanto al problema de la recolección, en este caso las defensas de PP de desecho que son recuperadas por el Proyecto FIAT de Reciclaje de Autos, son recolectadas por una unidad móvil de proceso Himont, que granula las defensas reduciendo así su volumen. El PP se reformula para producir un PP reciclado conocido como ReFax. Este grado de reciclado también se utiliza para producir los volantes para autos FIAT. La compañía FIAT ha incrementado el uso de PP en

sus automóviles de 29 kg para el FIAT Uno, a 40 kg para el FIAT Punto, lo cual es un indicativo de la sencillez con que el PP puede ser reciclado.

FIAT ha encontrado que durante su vida de uso, las defensas de PP sufren degradación por rayos UV y calor, lo cual resulta en una resistencia menor al impacto. Es por esto que FIAT no utiliza el PP reciclado para hacer defensas nuevas sino que utilizan este material en componentes del auto que no requieren de propiedades tan demandantes. En 1995, 580 ton de PP fueron recicladas y convertidas en 232,000 conductos de aire para los autos FIAT modelo Tipo y Punto. En contraste, el fabricante francés Renault utiliza defensas hechas de 100% PP reciclado para su modelo Megane RT Pero esto sólo se logró gracias a que el proyecto se hizo en conjunción con el proveedor de PP, el reciclador francés y el proveedor del equipo del coche.

Otra fuente importante de PP reciclado son los desperdicios de envolturas para embalaje y fibras o telas, los sacos que se utilizan en la industria de los textiles y las envolturas para embalaje del algodón trenzado. Actualmente se están haciendo pruebas para utilizar este PP reciclado en un compuesto relleno de talco en un 25% en peso con el cual se fabrican conductos de ventilación, calentamiento y aire acondicionado para los automóviles Ford. La compañía Washington Penn Plastic también produce un PP 100% reciclado grado homopolímero conocido como RPP 1212.

Ford actualmente está realizando pruebas con mezclas de PP reciclado proveniente de baterías y polietileno reciclado de alta densidad proveniente de botellas de leche junto con una olefina termoplástica de coberturas de defensas (fascias) de desecho, para ser utilizada en los guardapolvo de sus coches.

Otra mezcla que actualmente es producida por la compañía Washington Penn Plastic, es de homopolímero de PP reciclado con PE y contiene un mínimo del 25% de material reciclado de post consumo designado bajo el grado de RPP 5492.

Los principales usos del PP reciclado son en automóviles como es el caso de las defensas de PP, los escudos contra agua, partes del aire acondicionado, ventilaciones y válvulas del flujo de aire, viseras, paneles de instrumentos, accesorios. El PP reciclado tiene un muy buen potencial para desplazar al menos parcialmente al PP virgen en la producción de geotextiles utilizados en casos de ingeniería civil. No obstante, la reestabilización del PP es muy importante para mantener su índice de fluidez. Otra aplicación del PP que ahora se empieza a hacer con el material reciclado, es la fabricación de espumas con polipropileno reticulado, su resistencia al calor es mayor al PE por lo que al ser mezclado con polietileno de baja densidad y se obtiene un espumado con muy alta resistencia al impacto



El reciclar evita la contaminación de sólidos al mismo tiempo que baja costos en la producción de algunas piezas. Con educación y voluntad el reciclaje puede llegar a ser un negocio extraordinariamente rentable en México

## 1.6 Espumados.

Otra aplicación industrial y comercial del polipropileno son las espumas. Las aplicaciones de la espuma estructural son cada vez más importantes. Las espumas están sustituyendo a los moldes sólidos ya que son más económicas y superan su rigidez.<sup>11</sup>

Las espumas plásticas generalmente consisten de dos fases: una gaseosa con el agente espumante y una fase sólida (plástico). Los espumados pueden ser orgánicos, inorgánicos o metalo orgánicos en la naturaleza, o bien pueden ser termoplásticos o termofijos. Las poliolefinas expandidas ofrecen propiedades únicas a la industria del plástico celular

La materia prima para hacer un espumado son el polímero y un agente espumante, pero existen también agentes controladores del tamaño y tipo de celda (cerrada o abierta), modificadores de viscosidad, agentes reticulantes, estabilizadores, retardantes de fuego, colorantes y rellenos. Es importante tomar en cuenta todas las características de un compuesto para elegir el agente espumante adecuado. Las propiedades de fusión son importantes porque afectan el proceso de espumado.

El espumado permite que el producto contenga secciones espesas rígidas que son dimensionalmente consistentes pero es necesario algún relleno de un componente que permita secciones espesas y ligeras sin que exista una distorsión indeseable. Este efecto lo puede lograr la radiación.

Los procesos con radiación tienen las siguientes características:

El entrecruzamiento puede llevarse a cabo en un tiempo corto y a temperatura ambiente.

La dosis requerida es comparativamente baja y la eficiencia de irradiación es alta.

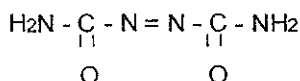
Se puede ajustar la reticulación con mayor precisión.

La reticulación por radiación puede llevarse a cabo mediante rayos gamma con una fuente de cobalto 60 o bien con un haz de electrones.<sup>12</sup>

Para preparar una espuma es muy importante tomar en cuenta que la naturaleza del plástico, es el factor determinante de las propiedades de la espuma y la composición de la fase gaseosa tiene un efecto importante en algunas

propiedades como el aislamiento térmico. Los agentes espumantes para las poliolefinas son normalmente materiales gaseosos o sólidos que pueden descomponerse. Uno de los más utilizados en la industria es el que se escogió para esta tesis. la azodicarbonamida (AZO). La AZO es el compuesto que produce mayor cantidad de gas de los agentes comerciales. Es un sólido cristalino que se descompone en un intervalo de temperatura entre 195 y 216 °C y produciendo con ellos un alto volumen de gas en condiciones estándar de presión y temperatura (entre 220 y 240 ml).

La fórmula de la azodicarbonamida es:



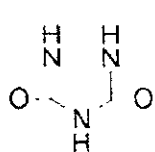
Este agente se descompone a una temperatura entre los 200 y 216 °C produciendo gas que crea las burbujas. La reticulación del polímero detiene la expansión de las burbujas.

Al descomponerse, los productos en peso son entre 32 y 33% gases formados y el resto son sólidos. La composición del gas es:

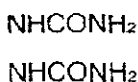
N <sub>2</sub>	aprox. 62%/ gas
CO	aprox. 35%/ gas
CO <sub>2</sub>	aprox. 2%/ gas
NH <sub>3</sub>	aprox. 1%/ gas

El residuo sólido es blanco, sin olor, no tóxico y no decolora ni mancha. Su composición reportada <sup>13</sup> es la siguiente:

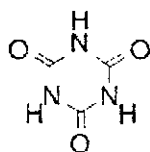
Urazol	aprox. 39%/ sólido
Biurea	aprox. 2%/sólido
Ácido Isocianúrico	aprox. 26%/sólido
Ciamelida	aprox. 1%/sólido



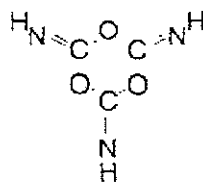
URAZOL



BIUREA



ÁCIDO ISOCIANÚRICO



CIAMELIDA

Una ventaja de las espumas de PP es que la estabilidad térmica de las espumas de PP es mayor que la del PE espumado, lo cual es lógico si comparamos sus puntos de fusión

También se ha investigado la reticulación como alternativa para compatibilizar mezclas de PP. Las mezclas de PP con polietileno de baja densidad poseen muy alta resistencia al impacto a temperaturas bajas acompañado por solamente una caída pequeña en la fuerza y el módulo de tensión, cuando se reticula con peróxido en presencia de un coagente efectivo.

Las mismas mezclas se comportan como material quebradizo si no se aplica ninguna reticulación. Este efecto se atribuye a la formación *in situ* de cadenas de PP y PE correticuladas que actúan como un compatibilizador eficiente dentro de la mezcla.

Por esto utilizamos AZO al 5% e irradiamos el polvo para después espumar. Todavía hay mucho por hacer con los plásticos reciclados en materia de espumados para mejorar propiedades específicas.

- 
- 1 Phillips P J, and Mezghani K, U of Tennessee, Polymer Encyclopedia pág. 6637
  - 2 Enciclopedia del Plástico, Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI), 1994, capítulo IV, pág. 10
  - 3 E Driver Walter, Química y Tecnología de los Plásticos, CECSA, Traducción, México, 1982 pág. 17
  - 4 Enciclopedia del Plástico, Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI), 1994, capítulo IV, pág. 6
  - 5 Enciclopedia del Plástico, Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI), 1994, capítulo XIX, pág. 6
  - 6 Enciclopedia del Plástico, Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI), 1994, capítulo IV, pág. 7
  - 7 Enciclopedia del Plástico, Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI), 1994, capítulo IV, pág. 3
  - 8 Enciclopedia del Plástico, Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI), 1994, capítulo IV, pág. 7
  - 9 Scheirs, J.; Polymer Recycling, Science, Technology and Applications; Wiley Series in Polymer Science, England; 1988; pág. 210
  - 10 Scheirs, J.; Polymer Recycling, Science, Technology and Applications, Wiley Series in Polymer Science, England, 1988, pág. 210
  - 11 Plastics Materials Prop and Applications, Bob Hailey & Sons, Traducción págs 84,85
  - 12 Burillo G., Adem E., Polyethylene Foams, Polymeric Materials Encyclopedia, Vol. 8 CRC Press, USA, 1996, pág. 6015.
  - 13 Reed, R A, Plastics Progress, Hiffee and Sons, Ltd., London, (1955), pp. 51-80.

## CAPÍTULO II RADIACIÓN

La radiación es energía en tránsito, ya sea en la forma de ondas electromagnéticas o de partículas aceleradas <sup>1</sup> Así pues, la radiación en cualquiera de sus formas dependiendo de las condiciones puede presentar un comportamiento de partícula o de onda. El comportamiento de onda se puede percibir por su propagación en el espacio, mientras que su comportamiento como partícula se nota en la naturaleza de sus interacciones con la materia

La radiación puede ser ionizante o no ionizante de acuerdo con la energía de la partícula o fotón en cuestión. Para provocar una ionización, la radiación debe tener una energía mayor a la que une cualquier electrón orbital al núcleo atómico

### 2.1 Radiación No Ionizante

En el caso de la radiación no ionizante la energía de la partícula o fotón es menor a la energía que se requiere para separar un electrón de un átomo, de ahí que este tipo de energía aunque puede iniciar reacciones químicas, éstas se dan por medio de especies excitadas electrónicamente y no existe la ionización.

La excitación de un átomo se lleva a cabo al saltar un electrón del átomo irradiado a un orbital de mayor energía. El resultado de este fenómeno es una molécula excitada, lo cual puede conducir a una reacción química.

Este tipo de radiación corresponde a mayores longitudes de onda como las regiones del ultravioleta y el visible en el espectro electromagnético.

### 2.2 Radiación Ionizante

En el caso de la radiación ionizante, las partículas emitidas tienen tanta energía, que penetran en el material y rompen las fuerzas de unión entre átomos. Se desplaza un electrón dejando la especie cargada positivamente pero el núcleo no se ve afectado. El resultado es un electrón desplazado, libre y un átomo o molécula (ion) cargado positivamente <sup>2</sup>.

Esta radiación de alta energía incluye a las partículas aceleradas a velocidades muy altas, y a la radiación de longitud de onda corta. En cuanto a las partículas podemos hablar de los haces de electrones rápidos o partículas  $\beta$ , partículas más pesadas como neutrones rápidos, partículas  $\alpha$  y partículas cargadas de masa más alta como lo son los protones. La radiación electromagnética de alta energía, que es de longitud de onda corta, son los rayos X y los rayos gamma ( $\gamma$ ).

No obstante, al utilizar radiación de alta energía, no solamente se lleva a cabo la ionización pues el electrón desplazado puede provocar excitaciones de moléculas

cercanas, regresar a la molécula de donde se salió o bien puede ser capturado por otra molécula originando un ion negativo.

Cabe mencionar que entre las radiaciones ionizantes más utilizadas a nivel de investigación e industrial por sus características, están la radiación  $\gamma$  y los electrones.

En el caso de esta tesis, se trabajó con radiación ionizante, específicamente con electrones acelerados.

### 2.2.1 Conceptos y Unidades de Radiación

Es importante conocer algunos términos y mediciones de radiación para comprender sus efectos y características. La Comisión Internacional de Unidades de Radiación es la encargada de definir un sistema de unidades con validez internacional. Estas unidades en el Sistema Internacional (S.I.) incluyen el Becquerel y el Gray y su definición se basa en el sistema MKS. <sup>3</sup> Sustituyen al Curie y al rad que son las unidades tradicionales. A continuación se definen algunos conceptos y las unidades de radiación.

Dosis Absorbida (D).- es la energía depositada por unidad de masa, independientemente de qué material se trate. En el S.I. la unidad de dosis absorbida es el Gray (Gy) que define como:

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} / \text{kg}$$

La unidad anterior es el rad definida como:

$$1 \text{ rad} = 0.01 \text{ J} / \text{kg}$$

Entonces  $1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy}$  .

Razón de Dosis Absorbida (I).- es el incremento en la dosis absorbida por unidad de tiempo, también se le llama intensidad de radiación absorbida.

$$I = dD / dt \text{ (Gy/s)}$$

Exposición.- es una medida de la ionización producida por una radiación. Su unidad es el Roentgen (R) y se refiere a la exposición (X o gamma) recibida por un kg de aire en condiciones estándar de presión y temperatura (CSPT) si se produce un número de pares de iones equivalente a  $2.58 \times 10^{-4}$  Coulombs.

Así  $1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4}$  Coulombs / kg de aire en CSPT

$$1 \text{ R} = 1.61 \times 10^{15} \text{ pares de iones/kg de aire en CSPT}$$

Dado que la energía necesaria para cada ionización del aire es 34 eV. Que equivale a  $5.4 \times 10^{-18}$  J, entonces  $1 \text{ R} = 0.00869 \text{ J} / \text{kg de aire}$

Transferencia Lineal de Energía.- se define como  $-(dE/dl)_{col}$  y es la pérdida de energía por unidad de longitud. Es la razón lineal de pérdida de energía de una partícula ionizante que atraviesa un material. La TLE varía con la posición del haz dentro del material.

### 2.2.2 Unidades de Radiación de Energía por Partícula

En este estudio se trabajó con un acelerador de electrones Van de Graaff de 2 MeV.

Un MeV es un mega electrón volt, un electrón volt (eV) se define como la energía adquirida por un solo electrón (con carga de  $1.602 \cdot 10^{-19}$  Coulombs) al caer a través de una diferencia de potencial de 1 volt. Esta unidad tan pequeña de energía que significa unos  $1.602 \cdot 10^{-19}$  J, se relaciona generalmente a un solo átomo, molécula o enlace químico.<sup>4</sup>

Al irradiar un material, se llevan a cabo muchas reacciones y no pueden conocerse todas. Es por esto que se definió una forma expresar la sensibilidad de un sistema a la radiación por medio del número de cambios que son producidos a una determinada dosis. Este rendimiento se expresa en términos del valor G, el cual está definido como el número de cambios químicos de determinado tipo producido por cada 100 eV de energía absorbida.

En el caso de los materiales radioactivos, los isótopos van emitiendo radiación de alta energía conforme se va reacomodando su núcleo. La razón a la que se desintegra el elemento en consideración define al curie. Si se tienen N núcleos radioactivos, la emisión de radiación por unidad de tiempo llamada actividad (A), es proporcional al número N presente en cada instante:

$$A = \lambda N$$

Donde  $\lambda$  es la constante de decaimiento y es característica de cada elemento y decaimiento. La unidad para A es el Becquerel (Bq) y

$$1\text{Bq} = 1 \text{ desintegración / segundo}$$

Antes se utilizaba el Curie (Ci) que es la actividad de un gramo de radio y:

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

### 2.2.3 Los Electrones

Los electrones son partículas elementales con carga eléctrica unitaria igual en magnitud a la del protón pero de signo contrario. Su masa en reposo equivale a 511 keV, que es 1836 veces más ligero que un protón.

Un electrón acelerado al pasar por el material irradiado interactúa con algunos electrones orbitales provocando ionizaciones y excitaciones que le restan energía, lo dispersan y lo van frenando.

Los electrones energéticos tienen carga eléctrica y su masa es la misma que la de los electrones atómicos que se encuentran a su paso.<sup>5</sup> Al pasar pueden chocar con otros electrones o verse afectados por la fuerza de los núcleos y cambian su trayectoria, por lo cual su alcance no está tan definido como en el

caso por ejemplo partículas alfa. Su penetración depende de la energía de los electrones, en el caso de electrones de MeV de energía, su penetración es de solo unos milímetros en sólidos.

Al ser frenados totalmente, los electrones se incorporan al material como cargas negativas extras confundiendo con los demás electrones.

Así pues, la penetración es muy importante, ya que define la región donde se llevarán a cabo la mayoría de las reacciones y cambios energéticos. Además de que a mayor profundidad, el electrón tendrá menor energía por lo que los efectos serán menores.

No todas las reacciones que se llevan a cabo en el material son causadas directamente por el electrón energético, pues tanto los iones formados como los electrones libres y el efecto de desviación de los núcleos, dan lugar a otras reacciones dentro del material

Así pues, los procesos más importantes mediante los cuales los electrones interactúan con la materia son la emisión de radiación electromagnética (al ionizar) y las colisiones tanto inelásticas como elásticas. La importancia relativa entre estos procesos depende de la energía de los electrones incidentes y, en una menor medida de la naturaleza del material absorbente. Es decir, a energías muy altas la energía se pierde principalmente por la emisión de radiación mientras que a bajas energías ésta se dispersa a través de colisiones inelásticas y elásticas.

#### **2.2.4 Interacción de los Electrones con la Materia**

Como mencioné anteriormente, los electrones son frenados al pasar por el material porque van perdiendo energía. Por esta razón su interacción con la materia se lleva a cabo mediante la pérdida de la energía del electrón mediante choques y dispersión.

Los electrones al atravesar un medio sufren tres tipos de interacciones:

##### **a) Colisiones elásticas.**

La dispersión elástica se refiere al cambio en la dirección del movimiento sin que exista una conversión de la energía cinética a cualquier otra forma de energía. Éstas pueden ser con electrones atómicos y si son electrones de muy alta energía, pueden llegar a chocar con un núcleo.

##### **b) Colisiones Inelásticas con electrones atómicos.**

Otra forma en que las partículas cargadas pueden perder energía en la materia es a través de interacciones de Coulomb con los electrones del material frenador. Éste es el proceso dominante al desacelerarse los electrones a energías menores a aquellas en las que la emisión de radiación de frenamiento o Bremsstrahlung tiene lugar.

Bethe obtuvo una expresión para la pérdida de energía de los electrones por excitación y ionización.

$$-\left(\frac{dE}{dl}\right)_{\text{col}} = \frac{2\pi N e^4 Z}{m_e v^2} \left[ \ln \frac{m_e v^2 E}{2I^2(1-\beta^2)} - (2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2) \ln 2 + 1 - \beta^2 + \frac{1}{2}(1 - \sqrt{1-\beta^2})^2 \right] \text{ ergs cm}^{-1}$$

donde:

v es la velocidad del electrón en cm seg<sup>-1</sup>

β es v/c

I es la potencia de ionización promedio para los átomos del material frenador en ergs

N es el número de átomos por centímetro cúbico

e es la carga del electrón en unidades electrostáticas

m<sub>e</sub> es la masa en reposo de un electrón, en gramos

c es la velocidad de la luz en cm seg<sup>-1</sup>

Z es el número atómico del material frenador.

Cabe mencionar que el potencial de ionización promedio (I) depende del material y la energía de amarre de los electrones siendo I = K\*Z donde K es una constante con valores entre 8 y 16 que es determinada experimentalmente para los diferentes elementos.

Es importante señalar que este tipo de interacción es la que produce la ionización del medio irradiado. La pérdida de energía por unidad de longitud recorrida se llama poder de frenamiento.

c) Colisiones Inelásticas con un núcleo.

A energías muy altas, el electrón pierde gran parte de la energía por desaceleración causada por el campo nuclear, originando así rayos X o Bremsstrahlung que a su vez induce otras reacciones en el material. <sup>6</sup>

Las partículas cargadas, pasan a una velocidad muy alta cerca del núcleo de un átomo, son desaceleradas y de acuerdo con la física clásica irradiarán energía electromagnética llamada Bremsstrahlung a una razón de -dE/dl, proporcional a z<sup>2</sup>Z<sup>2</sup> / m<sup>2</sup>, donde z y Z son la carga en la partícula y el núcleo respectivamente, y m es la masa de la partícula <sup>7</sup> De esta afirmación podemos deducir que la pérdida de la energía por radiación será mayor para partículas más ligeras y para materiales que las frenen que tengan un mayor número atómico.



El espectro de energía Bremsstrahlung se extiende desde cero hasta la energía de los electrones incidentes y corresponde al espectro de rayos X.<sup>6</sup>

En el caso de electrones, la emisión de energía Bremsstrahlung es despreciable abajo de los 100 KeV pero crece rápidamente al incrementar la energía hasta convertirse en la forma de pérdida energía predominante a una energía del electrón entre 10 y 100 MeV, pues la energía exacta depende del material que la frene.

### 2.2.5 Interacción de la Radiación Electromagnética.

Otra forma de energía ionizante son los rayos X y los rayos Gamma que pertenecen al espectro electromagnético como la luz visible o la luz ultravioleta. No obstante, ni la luz visible ni la luz ultravioleta son ionizantes por su baja energía, además de que tienen una longitud de onda mucho más corta que los rayos X o Gamma.

Los rayos X pueden producirse al chocar un haz de electrones con un material pesado o cuando una partícula cargada veloz se frena bruscamente. En cambio, los rayos Gamma se originan en el núcleo.

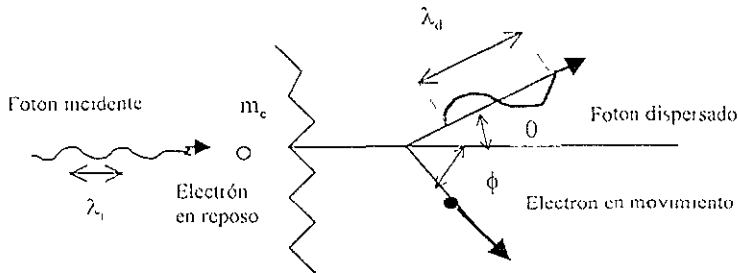
Al atravesar la materia, la radiación electromagnética disminuye su intensidad principalmente debido a la dispersión y absorción de energía por algunas de las moléculas irradiadas. Existen tres procesos principales que se llevan a cabo:

#### 2.2.5.1 Efecto fotoeléctrico.

En el efecto fotoeléctrico toda la energía del fotón incidente se transfiere a un electrón de la sustancia irradiada. Este electrón es expulsado después con la energía cinética que resulta de la diferencia de la energía transferida al electrón dentro del átomo menos la energía necesaria para arrancar el electrón de la fuerza del núcleo. En cada evento fotoeléctrico, la energía electromagnética (fotón) se transfiere a un electrón, pudiendo éste deslizarse de la superficie y adquirir energía cinética. Por el contrario, cuando un electrón rápido pierde energía cinética, puede emitir uno o varios fotones.<sup>9</sup>

#### 2.2.5.2 El efecto Compton.

En el efecto Compton solamente una parte de la energía del fotón es transferida al electrón y surge de la colisión un fotón modificado con una longitud de onda mayor desviado de la dirección del fotón original en un ángulo  $\theta$ . Compton en 1923 explicó que un fotón incidente con energía dada y cantidad de movimiento, podría transferir energía a un electrón, reduciendo así su frecuencia pues el fotón dispersado tendría con ello menor energía y cantidad de movimiento. Este es el proceso principal al irradiar polímeros con partículas ionizantes.



### 2.2.5.3 La producción de pares de electrones.

La producción de pares de electrones se genera para radiaciones electromagnéticas que tienen energías cuánticas de más de  $2mc^2$  (1.02 MeV). Donde  $m$  es la masa del electrón y  $c$  la velocidad de la luz. En este proceso, el fotón se transforma a un negatrón más un positrón que comparte de igual manera la energía cinética disponible ( $h\nu - 2mc^2$ ) el coeficiente de absorción para la producción de pares incrementa con la energía creciente del fotón. <sup>10</sup>

Para que se formen estos pares debe existir una tercera partícula para conservar la energía y el momentum simultáneamente. En la transformación, la energía de los dos electrones en reposo ( $2mc^2$ ) se transfiere a dos radiaciones de aniquilación, cada fotón con una energía de 0.511 MeV

## 2.3 Química de Radiaciones.

La química de radiaciones puede definirse como el estudio de los efectos químicos producidos en un sistema por la absorción de radiación ionizante. Se incluye en esta definición a los efectos producidos por radiación proveniente de núcleos radiactivos ( $\alpha$ -,  $\beta$ -, y rayos  $\gamma$ ), por partículas de alta energía (electrones, protones, deuterones, etc.) y por radiación electromagnética con longitud de onda corta (los rayos x con longitudes de onda menores a 250 Å) . <sup>11</sup>

La radiación electromagnética con longitud de onda más larga ubicada en las regiones del ultravioleta y el visible del espectro, también pueden iniciar reacciones químicas pero en este caso la ionización no ocurre y la reacción se lleva a cabo mediante especies excitadas electrónicamente. Son las reacciones llevadas a cabo entre estas especies excitadas, las que dan lugar a la fotoquímica. Es importante comprender que la diferencia principal entre la química de radiaciones y la fotoquímica está en la energía de la radiación que inicia la reacción. Las partículas y fotones involucrados en la química de radiación, son de mucho mayor energía que los fotones causantes de las reacciones fotoquímicas. En la fotoquímica, cada protón excita solamente a una molécula y las especies

excitadas están distribuidas uniformemente en cualquier plano a ángulos rectos a la dirección del haz de luz. En cambio en la química de radiaciones, cada fotón o partícula puede ionizar o excitar a un gran número de moléculas (mediante electrones secundarios en el caso de fotones), que se distribuyen a lo largo de su trayectoria. Como los fotones y partículas de alta energía no son selectivos, pueden reaccionar con cualquier molécula que se encuentre en su camino, ascendiéndola a uno de sus posibles estados ionizados o excitados. Como consecuencia, las especies de diferentes energías altas reaccionan para resultar en una mezcla compleja de productos, en contraste con el relativamente pequeño número de productos de una reacción fotoquímica.

Los iones y moléculas ionizadas pueden también formarse por descargas eléctricas en gases y provocan efectos químicos similares a aquellos producidos por la radiación ionizante. De cualquier manera, no es sencillo medir la energía transferida de las especies activas y los resultados experimentales son cualitativos más que cuantitativos.<sup>12</sup>

Hoy en día la química de radiaciones está inclusive separada de la radioquímica que se dedica al estudio químico de isótopos radiactivos donde el isótopo no es utilizado como una fuente de radiación.

Los distintos tipos de radiación que provienen de diferentes fuentes tienen asociadas distintas energías.

#### **2.4 Fuentes de Radiación.**

En los estudios de Química de Radiaciones, se utilizan fuentes de radiación que se pueden clasificar en dos grupos:

- los que emplean isótopos naturales o artificiales y,
- los que emplean alguna forma de acelerador de partículas.

El primer grupo incluye las fuentes clásicas de radiación como el radio y el radón así como isótopos como el cobalto-60 y cesio-137.

El segundo grupo incluye el tubo de rayos X, los aceleradores lineal y Van de Graaff, el betatrón, ciclotrón y otras máquinas de alta energía. Los reactores nucleares pueden considerarse como miembros especiales del primer grupo.

##### **2.4.1 Acelerador Van De Graaff de electrones.**

En este trabajo se utilizó un acelerador de electrones del tipo Van de Graaff del Instituto de Física de la UNAM perteneciente al segundo grupo. A continuación se describen sus características haciendo referencia a las figuras 4a y 4b.

##### **a) Características**

El acelerador fue construido por la Compañía High Voltage Engineering Corp. de Burlington, Mass. y maneja un intervalo de energía entre 0.5 y 1.5 MeV

El tubo acelerador mide 1.3 m de largo y tiene un orificio de 2.5 cm.

El filamento es de tungsteno en forma de V ; su circuito de alimentación por corriente alterna se controla por medio de un sistema de servomecanismos y alcanza los valores de 7.5 volts y 8 amperes. La corriente de alimentación usual está entre 1 y 3 amperes.

El aislamiento de alto voltaje se efectúa con la mezcla de gases inertes bióxido de carbono y nitrógeno inyectados mediante un sistema presurizador y deshidratador que se contiene en el tanque del acelerador a una presión entre 200 y 350 libras por pulgada cuadrada (PSI).

El vacío que se alcanza es de  $2 \times 10^{-6}$  Torr, lo realiza un sistema compuesto por una bomba mecánica y una turbomolecular. El volumen total de bombeo es de 120 litros.

El sistema barredor consiste de dos bobinas deflectoras alimentadas por una corriente alterna que permite a máxima corriente dar una mayor intensidad de campo magnético B y máxima deflexión. Tiene un circuito oscilador especial que proporciona un barrido de entre 1 a 200 ciclos por segundo y la amplitud comprende de 2 a 70 cm.

La salida del haz es a través de una ventana de titanio de 60  $\mu\text{m}$  de espesor que permite aislar la zona del vacío con el medio ambiente para acelerar los electrones. Aquí en esta ventana es donde los electrones salen a la atmósfera. La ventana está refrigerada por un sistema de tres ventiladores que la protegen del calentamiento excesivo.

b) Funcionamiento<sup>13</sup> haciendo referencia a las figuras 4a y 4b.

- 1) Este acelerador es del tipo de bombeo de cargas eléctricas que son depositadas por medio de la fuente de alimentación a la banda a través de un peine que forma un campo electrostático contra la polea del motor (1).
- 2) La bomba mecánicamente acarrea las cargas (2) a la terminal de alto voltaje(3).
- 3) En la parte alta, la carga es transferida de la banda a la terminal por medio de una escobilla (4), la que por repulsión se desplaza a la superficie, estableciéndose así un alto potencial o diferencia de potencial con respecto a la base del acelerador.
- 4) La terminal de alto voltaje está sostenida por medio de una columna de platos equipotenciales y acrílico kovar, se aísla del tanque (5) por una atmósfera de nitrógeno y bióxido de carbono (6) comprimidos que evitan el arqueo de la terminal al tanque.
- 5) Un tubo acelerador de acrílico kovar y platos de aluminio mantenido a un alto vacío (7) provee una salida orientada de los electrones que se producen en un filamento incandescente dentro de la terminal (8).

- 6) Los electrones son acelerados (9) a velocidades altas en un campo electrostático creado por la diferencia de potencial entre la terminal y la base (10) del acelerador, formando un haz de alta energía
- 7) Este haz es extraído del acelerador a través de una ventana, cubierta de metal muy delgado, colocada en el punto marcado con (11) y que aísla el vacío de la atmósfera.
- 8) Cuando se desea que el haz sea barrido para determinados usos, se emplea un sistema de bobinas (12) que lo hace oscilar mediante la acción de un campo magnético variable (13).
- 9) El haz barrándose a diversas frecuencias y amplitudes variables a voluntad mediante un sistema electrónico que controla dicho barrido es obtenido a la salida del acelerador.
- 10) El alto vacío en el tubo acelerador y en la extensión se logra mediante un sistema de bombeo mecánico y turbomolecular (14) con válvulas neumáticas de protección adjuntas.
- 11) Desde la consola de control ubicada en un cuarto aparte y mediante los circuitos electrónicos se logra la operación del acelerador: La zona de extracción del haz es sumamente peligrosa, por la radiación de rayos X y de electrones difusos producidos durante la irradiación <sup>14</sup>

Pero aun cuando se tenga un control sobre la emisión de partículas o electrones en este caso, la energía que reciben los objetos irradiados no es la misma que se programa en los irradiadores debido a las diferentes formas de pérdida y dispersión de energía que se describieron anteriormente. Es por esto que se requiere una medición de la cantidad de energía que llega al objeto irradiado. Dicha medición se realiza mediante la dosimetría que se describe a continuación

## 2.5 Dosimetría

La dosimetría determina la cantidad de energía transferida de la fuente de radiación al material absorbente y si es posible, la distribución de energía absorbida en el material.

El término dosis describe de una manera cuantitativa, la radiación recibida por una sustancia dada que se colocó en un campo de radiación.

La dosis absorbida es la cantidad buscada, es una medida directa de la energía transferida al material irradiado capaz de producirle un cambio físico o químico y corresponde a la cantidad de energía absorbida por unidad de masa del material irradiado. La unidad según el Sistema Internacional de Unidades (SI) de dosis absorbida es el Gy. Éste se define como 1 J de energía en 1 kilogramo de la muestra.

La razón de dosis absorbida es la dosis absorbida por unidad de tiempo y tiene unidades de Gy, eV g<sup>-1</sup> o eV cm<sup>-3</sup>, por unidad de tiempo.

La respuesta del dosímetro debe ser:

- 1) proporcional a la dosis de radiación en un intervalo de dosis muy amplio (el intervalo total de interés en la química de radiaciones es aproximadamente de 10 a 10<sup>8</sup> rads)
- 2) independiente de la razón de dosis
- 3) independiente de la energía y la transferencia lineal de energía (LET) de la radiación
- 4) independiente de la temperatura
- 5) reproducible; para muchos propósitos una precisión entre +-1% y +-5% es aceptable.

Los dosímetros deben contar con características específicas como:

- a. Ser estables bajo condiciones normales como la exposición a la luz y el aire antes y después de irradiarse.
- b. Que sea fácil de usar
- c. Fácil de preparar, pues los reactivos y solventes deben ser comunes, es decir, con grados de purificación normales y de preferencia que no requieran degasamiento.
- d. La respuesta debe ser independiente de cambios menores en la composición del dosímetro como puede ser el pH de la solución.

En la práctica ningún dosímetro cumple con todas estas características. De los sistemas químicos es el de Fricke o sulfato ferroso, el que probablemente se acerque más a lo antes descrito, por esto es de los más utilizados y mejor comprendidos

En el caso de la dosimetría química, la dosis de radiación se determina de acuerdo con el cambio químico que se produce en un sustrato adecuado. El cálculo de la dosis requiere del conocimiento del valor de G para un producto estimado. Los valores de G puede encontrarse al comparar una sistema químico con algún dosímetro absoluto.<sup>15</sup>

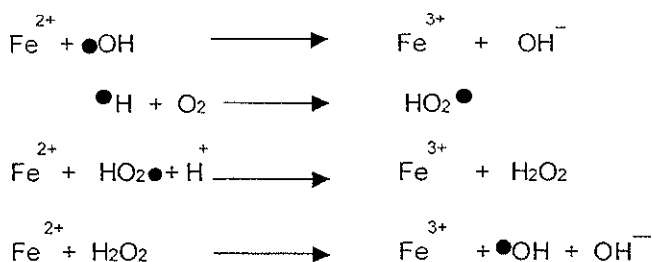
Los dosímetros químicos son entonces, dosímetros secundarios y se usan debido a su gran conveniencia. La cantidad que absorben es el promedio de la dosis absorbida en el material que constituye al dosímetro, la cual se puede convertir en la dosis absorbida en otros materiales.

### 2.5.1 Dosímetro Fricke.

La reacción involucrada en el dosímetro de Fricke es la oxidación de una solución ácida de sulfato ferroso a una sal férrica en la presencia de oxígeno y bajo los efectos de la radiación. En 1929, Fricke propuso este sistema como un dosímetro

de rayos X y escogió una solución 0.4 M de ácido sulfúrico como solvente. Ahora una solución estándar para un dosímetro de Fricke es  $10^{-3}$  M de sulfato ferroso amoniacal y .08N de una solución de ácido sulfúrico. Debido a la sencillez y practicidad de este método, el dosímetro de Fricke es uno de los más utilizados actualmente y es el que se utilizó en este estudio.

Las reacciones involucradas son.



Basándose en este mecanismo de reacción que ya es bien conocido, podemos calcular  $G(\text{Fe}^{3+}) = G_{\text{OH}^-} + 3 G_{\text{H}^+} + 2 G_{\text{H}_2\text{O}_2}$

Estos valores se encuentran en la literatura, la suma es igual a 15.6.

Para determinar la dosis absorbida y teniendo el valor de  $G$ , utilizamos la siguiente ecuación:<sup>16</sup>

$$D = \frac{0.965 \cdot 10^9 (D_{\text{oi}} - D_{\text{of}})}{E d \rho G(\text{Fe}^{3+})} \quad \text{rad}$$

donde  $D_{\text{oi}}$  es la densidad óptica de la solución irradiada

$D_{\text{of}}$  es la densidad óptica de la solución no irradiada.

$E$  es el coeficiente de extinción molar para iones férricos a la longitud de onda de máxima absorción 2204 (25 °C y 304nm)  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

$d$  es el diámetro de la celda utilizada (1cm)

$\rho$  densidad del dosímetro  $1.001 \text{ g/cm}^3$ .

Para que sea válida esta ecuación la medición  $E$  se debe realizar con el mismo equipo con el que se medirán las densidades ópticas. Las mediciones deben realizarse a la longitud de onda a la cual la absorción de los iones férricos es máxima y debe ser siempre a la misma temperatura. Para calcular la razón de dosis a la que se someterán las muestras se utilizó esta ecuación sustituyendo los

valores ya descritos. Como se irradió sobre un disco, se utilizó la siguiente relación para facilitar los cálculos:

$$\frac{\text{rad}}{\text{vuelta}} = \frac{28016 \cdot (D_{oi} - D_{of})}{\text{vuelta}}$$

donde (Doi-Def) es la densidad óptica

Así mismo, para convertir de rad a Gy es importante recordar que 1 rad= 0.01 Gy.

## 2.6 Efecto de la radiación en los Polímeros

Independientemente de la fuente de energía, la interacción de la radiación de alta energía con polímeros sigue la secuencia de excitación, ionización emisión de electrones secundarios que producen más iones a su paso. Es así como los iones y las moléculas excitadas sufren reacomodos, desactivación térmica y la disociación de enlaces de valencia. Las rupturas de estos enlaces, producen radicales cuyo tiempo de vida depende de su velocidad de difusión en el material.

Los efectos más importantes surgen de la disociación de enlaces de valencias primarias en radicales, la disociación de enlaces del tipo C-C y C-H resultan en dos fenómenos: la degradación y la reticulación.<sup>17</sup> Cualquiera de los dos fenómenos puede favorecerse de acuerdo con las condiciones de irradiación, la fuente de energía y el tipo de polímero irradiado (incluidas las estructuras).

La degradación se da por la ruptura de cadenas y sucede en todos los polímeros en alguna medida al ser irradiados.

La reticulación o entrecruzamiento es la reacción predominante durante la irradiación de polietileno, poliestireno, polipropileno y algunas otras poliolefinas bajo condiciones específicas. La reticulación se acompaña de la formación de gel y llevada al extremo, puede alcanzar la insolubilización de todo el material irradiado. La reticulación por irradiación tiene un efecto benéfico en las propiedades mecánicas.<sup>18</sup>

Las condiciones de irradiación son determinantes de las reacciones que se llevan a cabo, pues si se irradia al aire libre en presencia de oxígeno, se favorece la oxidación en la superficie formándose así peróxidos, sucediendo así la degradación del polímero

### 2.6.1 El Entrecruzamiento.

Al someter algunos polímeros a pequeñas dosis de radiación de alta energía, muestran un incremento en la viscosidad, peso molecular promedio y grado de ramificación.<sup>19</sup> Estos cambios se deben a la dimerización o unión de moléculas



Conforme la reacción avanza, se forman circuitos cerrados y producen polímeros de redes de 3ª dimensión cuyas propiedades son muy diferentes a las iniciales

Entonces, la reticulación se utiliza para modificar las propiedades de los polímeros mediante la formación de un gel con una estructura de redes tridimensionales que provocan cambios sustanciales en las propiedades del material

Se puede clasificar a las unidades que conforman los polímeros en monofuncionales, difuncionales y polifuncionales. Las unidades monofuncionales (-A) se necesitan para terminar la cadena pues son unidades terminales. Las unidades difuncionales extienden la cadena pero no proveen medios para conectarse o unirse a otras moléculas para formar una red. Las que sí proveen estos medios, son las unidades trifuncionales (-A-).

La posibilidad de la formación de redes depende del grado de funcionalidad de las moléculas, pues entre más unidades trifuncionales tenga, mayor posibilidad de formar las redes habrá.

No obstante, puede haber algunas diferencias debido a la posibilidad de formación de enlaces intramoleculares. De acuerdo con esto, el término reticulación o formación de gel se refiere a los enlaces tetrafuncionales o puntos de unión, que enlazan 2 moléculas largas juntas, una al lado de la otra <sup>20</sup>

Actualmente se conocen muchos métodos para iniciar la reticulación o formación de gel de las poliolefinas. Todos los procesos comerciales se basan en la formación de macroradicales de polialquenos en una etapa determinada del proceso. <sup>21</sup>

Como básicamente todos los procedimientos comunes que llevan a la reticulación de poliolefinas comienzan con la formación de radicales libres y subsecuente recombinación de macro radicales, es importante tener presentes las peculiaridades de la transferencia de radicales libres y el decaimiento de los macro radicales de poliolefinas como el PP, cuando lo comparamos con el PE.

## 2.6.2 El Polipropileno y la Radiación

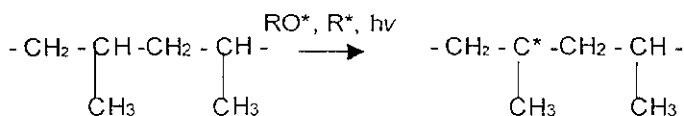
Miller et. Al., publicaron en el Journal of Polymer Science en 1954, que el polipropileno se reticula al irradiarlo. Sin embargo, también sufre una degradación. Ambos procesos se llevan a cabo al mismo tiempo, sus características son las siguientes

La formación de macroradicales de PP es un proceso sencillo iniciado por casi cualquier productor de radicales pero las mejores especies para esto son los radicales oxilo que llevan a procesos oxidativos o bien el irradiar con alta energía en determinadas condiciones. Los radicales alquilo exceptuando al metilo,

normalmente no son suficientemente reactivos para iniciar una formación eficiente de macrorradicales en el PP

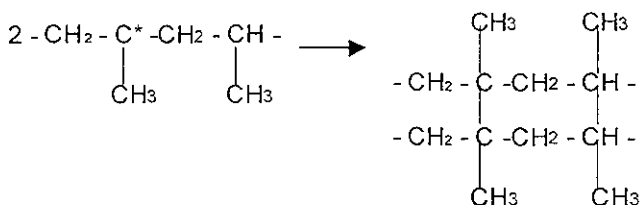
La transferencia del centro radical al PP es selectiva pues a temperaturas usuales de descomposición de los peróxidos, la razón de las constantes de velocidad de extracción del hidrógeno de un carbón primario, secundario y terciario por el radical oxil son aproximadamente 1:3:10. <sup>22</sup>

La formación de macrorradicales se lleva a cabo de la siguiente manera:

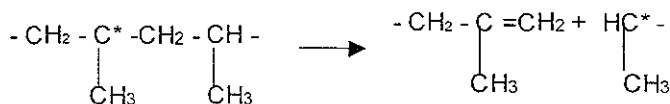


Los macrorradicales del PP pueden decaer buscando estabilizarse de diferentes formas:

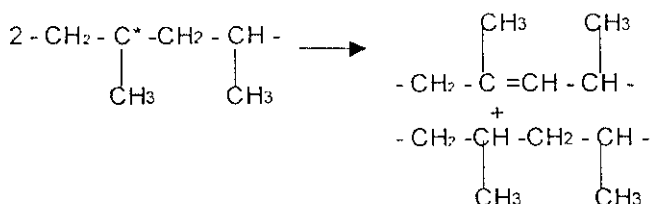
a) Por recombinación



b) Fragmentación



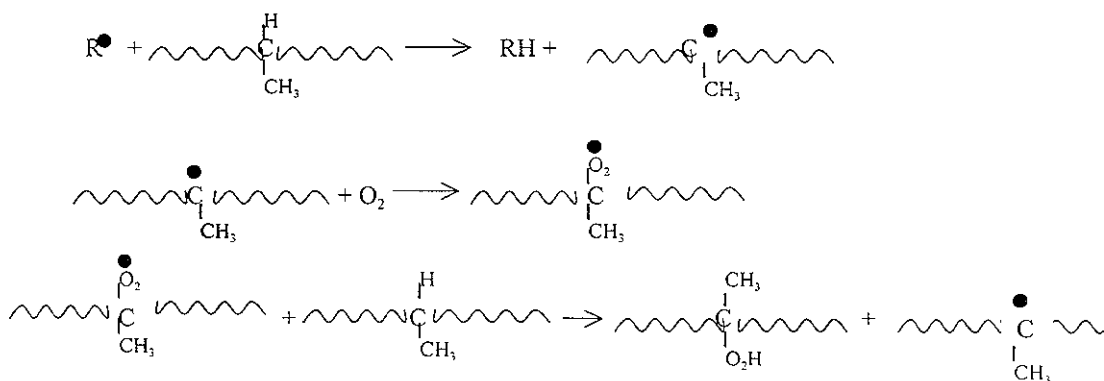
c) Desproporción



De estos procesos el único útil para la reticulación o entrecruzamiento es la recombinación, pues la desproporción lleva a la formación de insaturaciones que provocan un decaimiento del iniciador muy ineficiente y por lo tanto la eficiencia del entrecruzamiento baja. Por otro lado la fragmentación es la reacción más perjudicial cuando queremos obtener reticulación.

Cuando la irradiación del polipropileno se lleva a cabo en presencia de aire, ocurre una degradación oxidativa muy marcada incluso a dosis muy bajas.<sup>23</sup> La irradiación efectuada en esta tesis se realizó en nitrógeno inyectado a bolsas de polietileno que se sellaron después y en donde se colocó la muestra. Dada la permeabilidad del polietileno al aire, es muy posible que la irradiación no se haya llevado a cabo al vacío, sino que algo de oxígeno haya penetrado y parte de la degradación obtenida se deba a esta situación.

El gran número de hidrógenos terciarios presentes en la molécula, es lo que hace que este polímero sea tan sensible a la degradación oxidativa. En la reacción que se lleva a cabo, se forman hidroperóxidos<sup>24</sup> dando lugar a un proceso de rompimiento de cadenas como puede observarse en el siguiente conjunto de reacciones:



Debido a la ruptura que sufren las moléculas, el polipropileno irradiado en aire ha sido utilizado para preparar copolímeros injertados

Aunque se sabe que bajo ciertas condiciones se favorece la reticulación sobre la degradación, en realidad existe muy poca información publicada sobre los efectos de la radiación en este polímero. Por esto se decidió hacer este estudio.

En esta tesis se busca la reticulación. La proporción con que se lleva a cabo la degradación o la reticulación depende de varios factores. Debido a que la energía de activación de la degradación es mayor a la de la reticulación, un incremento en la temperatura incrementa la probabilidad de la degradación. Por otro lado, un incremento en la concentración de macrorradicales da como resultado una mayor velocidad de recombinación bimolecular en comparación con el rompimiento monomolecular con el que compite. Teniendo en cuenta todos estos factores, el incremento en la concentración del iniciador o la razón de dosis de irradiación, provocaría un incremento en la porción entrecruzada. Sin embargo, también se obtiene una fragmentación excesiva y por lo tanto degradación si la concentración del iniciador o la dosis de irradiación es muy alta. El iniciar el entrecruzamiento del PP por métodos simples, lleva al deterioro de sus propiedades y por lo tanto, a un producto sin valor industrial.

Para evitar la degradación excesiva y promover la reticulación, es importante irradiar en una atmósfera con muy poco oxígeno a determinadas dosis. De esta forma se obtiene principalmente la unión tridimensional de las moléculas llamada reticulación.

Como se mencionó, la reticulación provoca cambios importantes en el material. Incrementa la insolubilidad de este polímero en algunos solventes orgánicos, sobretodo a temperatura ambiente. Otro efecto directo sobre el comportamiento del material es un cambio que presenta en el peso molecular.<sup>25</sup> La composición del sistema inicial es determinante en la proporción degradación: reticulación. En general la reticulación lleva a un aumento en la viscosidad del polímero derretido, mas con una pequeña cantidad de iniciador, cuando la degradación y las ramificaciones dominan, es común que la viscosidad baje.

La cristalinidad al parecer no cambia debido a la reticulación. Desde este punto de vista, es determinante si el entrecruzamiento se inició en estado líquido (por descomposición térmica de peróxidos) o sólido (por irradiación de alta energía como los haces de electrones). Si está fundido el material, el entrecruzamiento tiene una distribución más homogénea mientras que en estado sólido el entrecruzamiento se lleva a cabo predominantemente en las regiones amorfas o en las fronteras de cristalitas. Se ha reportado que la irradiación hasta de 1500 kGy no provoca cambios sustanciales en las mediciones de cristalinidad. En cambio, el entrecruzamiento iniciado con peróxidos presenta una caída dramática de la cristalinidad si no se agregan coagentes, pues se favorecen las ramificaciones

Aunque no se reticula todo el material, es suficiente la reticulación obtenida a determinadas condiciones para utilizarlo en la fabricación de algunos productos como los espumados ya que mantiene cierto nivel de propiedades mecánicas inclusive arriba de la temperatura de fusión. Así mismo, una reticulación del 55% se determinó que es suficiente para el aislamiento efectivo de cables.

- <sup>1</sup> Johnson Harry, Marvis Tutiah, Series de Información Nuclear, La Radiación es Parte de Nuestra Vida; Whiteshell Nuclear Research Establishment: Manitoba, Canada; Trad. Instituto de Investigaciones Nucleares.
- <sup>2</sup> Charlesby A., Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, EEUU, 1960, pag. 28
- <sup>3</sup> Rickards, J. Camaras, R., Las Radiaciones II El Manejo de las Radiaciones Nucleares, Fondo de Cultura Económica, Colección La Ciencia Desde México, núm. 94, México D.F.: 1991, pág. 48.
- <sup>4</sup> Charlesby A., Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, EEUU, 1960, pág. 17
- <sup>5</sup> Rickards, J. Camaras, R.: Las Radiaciones II El Manejo de las Radiaciones Nucleares Fondo de Cultura Económica, Colección La Ciencia Desde México, núm. 94, México D.F.: 1991; pág. 38.
- <sup>6</sup> Charlesby A., Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, EEUU, 1960, pág. 27
- <sup>7</sup> Spinks, J.W. T., Woods R.J. An Introduction to Radiation Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, EEUU, 1976, pag. 31
- <sup>8</sup> H.A. Bethe and J. Ashkin; Experimental Nuclear Physics (ed. E. Segrè), Vol. 1, Wiley, New York, 1953, pp. 166, et seq.
- <sup>9</sup> Cruz, Chamizo, Garriz; Estructura Atómica. Un Enfoque Químico; Edit. Addison-Wesley Iberoamericana; EUA, 1991; pág. 117.
- <sup>10</sup> Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems, John Wiley & Sons, Inc, Gran Bretaña, 1962, pag. 14
- <sup>11</sup> Spinks, J.W. T., Woods R.J., An Introduction to Radiation Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, EEUU, 1976, pág. 1
- <sup>12</sup> Spinks, J.W. T., Woods R.J., An Introduction to Radiation Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, EEUU, 1976, pág. 2
- <sup>13</sup> Vázquez M., Manual de Operación y Mantenimiento del Acelerador Van de Graaff para Electrones (2 MeV). Reporte interno, IFUNAM, 1992.
- <sup>14</sup> Vázquez M., Manual de Operación y Mantenimiento del Acelerador Van de Graaff para Electrones (2 MeV). Reporte interno, IFUNAM, 1992.
- <sup>15</sup> Spinks, J.W. T., Woods R.J., An Introduction to Radiation Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, EEUU, 1976, pág. 91
- <sup>16</sup> Spinks, J.W. T., Woods R.J., An Introduction to Radiation Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, EEUU, 1976, pág. 93
- <sup>17</sup> Billmeyer Fred, Textbook of Polymer Science, John Wiley and Sons, Inc, New York and London, 1971, pág. 373
- <sup>18</sup> Billmeyer Fred, Textbook of Polymer Science, John Wiley and Sons, Inc, New York and London, 1971, pág. 373
- <sup>19</sup> Charlesby A., Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, EEUU, 1960, pág. 134
- <sup>20</sup> Charlesby A., Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, EEUU, 1960, pág. 135
- <sup>21</sup> Karger-Kocsis, J., Polypropylene An A-Z Reference, Polymer Science and Technology, Kluwer Academic Publishers, AH Dordrecht, The Netherlands, 1999, pág. 128
- <sup>22</sup> Desinov, E.T., Reactivity of Polyfunctional Compounds in Radical Reactions, Usp. Khimii, 1985, pág. 54
- <sup>23</sup> Chapiro Adolphe, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, John Wiley & Sons, N.Y. EEUU, 1962, pág. 443
- <sup>24</sup> Chapiro Adolphe, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, John Wiley & Sons, N.Y. EEUU, 1962, pág. 444
- <sup>25</sup> Karger-Kocsis, J., Polypropylene An A-Z Reference, Polymer Science and Technology, Kluwer Academic Publishers, AH Dordrecht, The Netherlands, 1999, pág. 131

## CAPÍTULO III

### TÉCNICAS UTILIZADAS

Se realizaron diversos estudios para caracterizar los materiales con los que se trabajó, antes y después de irradiarlos como son:

3.1 Extrusión.- Para obtener las láminas con las que se trabajó, a partir de los pellets o pedacera con que se contaba en un principio, se extruyó el material.

Esta operación consiste en forzar el paso de un material a través de un orificio calibrado practicado sobre una placa y del cual acaba saliendo una barra de sección constante.

El material granulado o pulverizado se alimenta a la tolva forzándolo luego a través de una cámara de calentamiento por medio de una rosca espira. En la cámara , el material se convierte en una masa densa y viscosa. Y es así como pasa a través de la matriz. Al abandonar a la matriz, se le enfría por medio de aire, agua o por contacto con una superficie fría , endureciéndose gradualmente al descansar sobre el transportador.

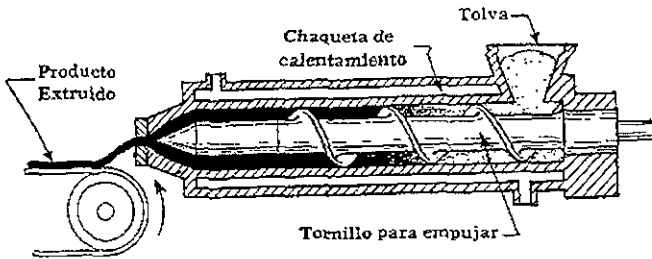


Fig. 3. Diagrama esquemático de una extrusora de plásticos.

### 3.2 Irradiación de las muestras.-

En este trabajo se utilizó como fuente para irradiar las muestras, un acelerador de electrones Van de Graaff fabricado por la compañía High Voltage Engineering Corporation, con un intervalo de voltaje entre .05 y 2.0 MeV del Instituto de Física de la UNAM. La figura 4 es un esquema del acelerador<sup>1</sup> por dentro, primero, la carga es depositada por medio de la fuente de alimentación en la banda a través de un peine que forma un campo electrostático contra la polca del motor (1). La banda (2) acarrea las cargas a la terminal de alto voltaje (3). Por medio de una escobilla (4) en la parte alta, la carga es transferida a la superficie terminal a donde se desplaza por repulsión. Así se forma una diferencia de potencial con respecto a la base del acelerador. Una columna de platos equipotenciales sostiene la terminal de alto voltaje que está aislada del tanque (5) por una atmósfera de nitrógeno y bióxido de carbono comprimidos (6) para evitar que se forme un arco voltáico. Los electrones son dosificados mediante un filamento incandescente (8) y son acelerados dentro del tubo de acrílico y platos de aluminio (7) que forman un campo electrostático con una diferencia de potencial entre la terminal y la base (10) del acelerador, que están al alto vacío. Salen por una campana que tiene una hoja de titanio localizada al final transversalmente para mantener el tubo al vacío. Los electrones atraviesan la hoja de titanio y llegan a la muestra.

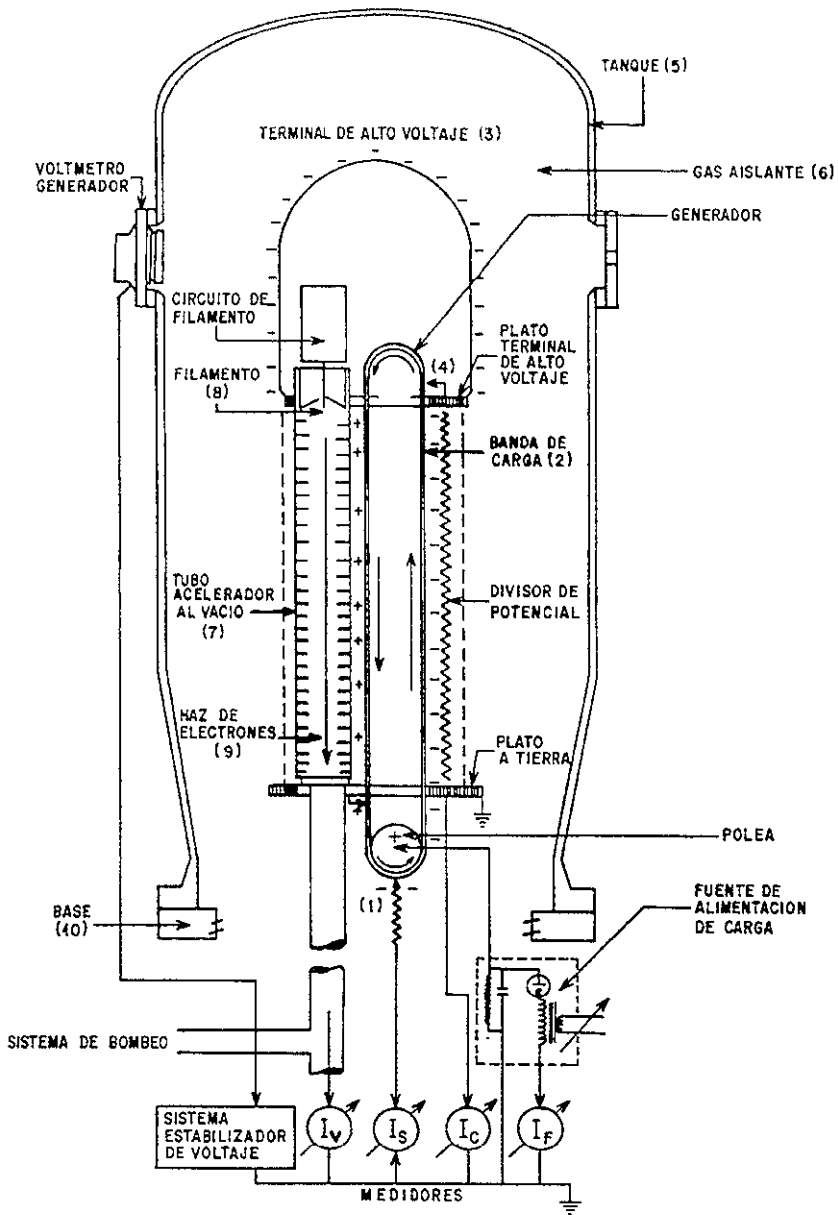


FIGURA 4a. ACCELERADOR VAN DE GRAAFF PARA ELECTRONES (2 MeV)



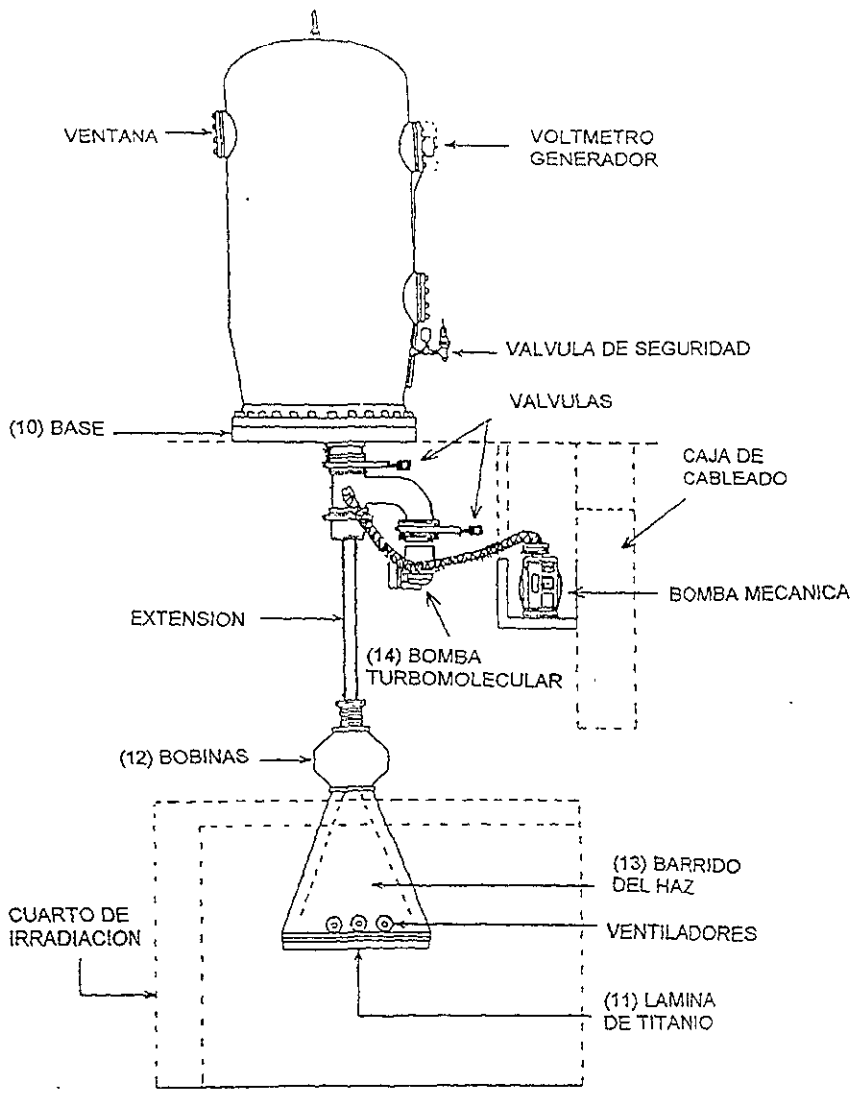


Fig. 4b Corte transversal del Acelerador Van de Graaff y algunos de sus componentes externos

### 3.3 Termogravimetría-

Para determinar las temperaturas de fusión y de descomposición, se realizó una Termogravimetría (TGA). En esta técnica, una balanza muy sensible se utiliza para medir el cambio en el peso de la muestra al variar la temperatura. Una vez determinado el intervalo de temperaturas en el que podía trabajar antes de la descomposición del polímero estudiado, se hizo otra prueba, la de calorimetría diferencial de barrido descrita a continuación.

**3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**- Es una técnica de análisis térmico para medir temperaturas y flujos de calor asociados con transiciones en los materiales, en función del tiempo y la temperatura. Estas mediciones proporcionan información cualitativa y cuantitativa de los cambios físicos y químicos que involucran procesos endotérmicos o exotérmicos, o cambios en la capacidad calorífica.

En este caso se mide la energía para establecer una diferencia de temperatura cero, entre la muestra y el material de referencia contra temperatura o tiempo. Los dos materiales son expuestos a condiciones idénticas de temperatura en un medio calentado o enfriado a una velocidad controlada.

Las curvas obtenidas por este método, son trazadas como una función de la temperatura a una velocidad constante de calentamiento. La ordenada representa  $d\Delta Q/dt$  o bien la diferencia de potencia aplicada entre la celda de la muestra y la del material de referencia. En las curvas trazadas, el área entre la línea base y un pico es proporcional al cambio de la entalpía en la muestra y una medida directa del calor de transición. Un cambio de pendiente, es ocasionado por un cambio en la capacidad calorífica (o masa) de la muestra.

Un calorímetro diferencial de barrido (DSC) utiliza un método de medición del flujo de calor, fundamentado en compensación de potencia.

La muestra y la referencia son calentadas por separado por elementos de calentamiento controlados individualmente. La potencia de estos calentadores se ajusta continuamente

como respuesta a cualquier efecto térmico en la muestra. Es así como la muestra y la referencia, se encuentran a temperaturas idénticas. La potencia diferencial necesaria para lograr esta condición es registrada como la ordenada en la grabadora, siendo la abscisa, la temperatura programada del sistema.

Los calorímetros se constituyen de la siguiente forma:

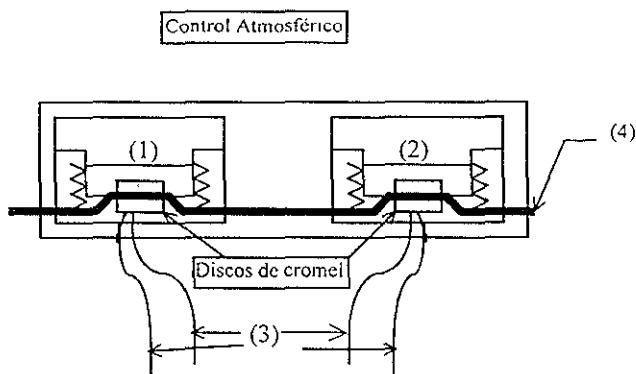


Figura 5 . Elementos de una celda de DSC.

En la celda (1) se coloca la muestra y en la celda (2) el material de referencia, los alambres (3) calientan de manera independiente cada celda. El disco termoeléctrico (4) permite mantener a la misma temperatura. Los alambres (3) permiten saber la potencia diferencial para mantener a la misma temperatura ambos materiales.

**3.5 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).**- se usó para determinar el peso molecular del material. En esta técnica las moléculas son separadas según su tamaño y la información que nos brinda nos permite conocer el peso molecular promedio de la muestra, cuántas moléculas hay del mismo tamaño y la distribución de los diferentes tamaños de moléculas. Se utiliza para la separación de polímeros polidispersos en solución mediante esferas de gel muy porosas, no iónicas. El concepto general del mecanismo de fraccionamiento es que las moléculas más grandes de soluto, no pueden penetrar los poros entre las esferas de gel entrecruzadas

y aun así pasan primero. Las macromoléculas más pequeñas del soluto son retenidas en los intersticios existentes entre las esferas de gel, por lo que requieren de más tiempo para pasar a través de la columna. La columna tiene dos fases, una estacionaria con poros pequeños y una móvil, en la cual se eluirán las moléculas grandes antes que las pequeñas. Debido a que los poros de la fase estacionaria, son pequeños, son las moléculas chicas las que penetran en ellos por lo que el volumen disponible para ellas es mayor que para las grandes. Así las moléculas grandes pasan todo el tiempo en la fase móvil mientras que las pequeñas pasan sólo parte del tiempo en dicha fase por lo que recorren más lentamente la columna. El volumen de la fase móvil se llama "volumen intersticial".

Los cromatógrafos de permeación en gel están constituidos de los siguientes componentes:

1. Un sistema de bombeo, que incluye un recipiente con el solvente, un degasador y una bomba de alta presión. El solvente es bombeado a un flujo constante de 0.1 a 5 ml/min., a una presión de hasta 250 p.s i. ( $\approx 1.72 \cdot 10^6 \text{Pa}$ ).
2. Un sistema de inyección de la muestra, existen dos sistemas principales:
  - a) El sistema de inyección hipodérmico, en el cual la solución polimérica es añadida con una jeringa que se inserta a través de una membrana de neopreno hacia el flujo de solvente al principio de la columna.
  - b) El sistema de la válvula multipuerto, en este caso el anillo de la muestra tiene circuitos intercambiables de diferentes volúmenes que pueden llenarse con solución polimérica de la concentración deseada mientras el solvente está fluyendo a través de la columna. La muestra de polímero se inyecta al pasar el solvente a través de la válvula y dentro del circuito de la muestra.
3. Columnas cromatográficas, estas columnas están hechas de acero y sus dimensiones son estándar, pues miden entre 30-100 cm de largo su diámetro interno es de 8-10 mm. El empaque de la columna puede ser de diferentes tipos, los más comunes son:
  - a) esferas de copolímero reticulado y divinilbenceno (Styragel)

- b) Vidrio poroso (Biovidrio), sílica porosa (Porosil) y alúmina porosa.
  - c) Entre los materiales de empaque semirígidos y porosos están el gel de acetato de polivinilo, los geles dextranos (Sephadex) y los geles de poliacrilamida.
  - d) Geles de lignina.
4. Detectores de concentración de la muestra, las muestras comunes contienen de 2-10 mg de polímero, el cual es eluido de la columna en 25-75 ml de solvente. Es por esto que los detectores de concentración de la muestra deben ser muy sensibles y se utilizan diferentes tipos de detectores continuos., como son: los refractómetros diferenciales, los detectores espectrofotométricos, que pueden ser de infrarrojo o de ultravioleta, los detectores viscométricos o los de dispersión de láser de ángulo bajo. También existen otros como los calorimétricos o de conductividad
5. Detectores de volumen de eluyente, un sistema de sifón es el que registra generalmente la dependencia del tiempo del volumen de eluyente que sale de la columna. Cuando el sifón se llena y se desborda, el sistema registrador de fotoceldas manda la señal.
6. Un sistema de registro de datos, en el cual la señal del detector de la concentración del polímero y del detector del volumen de eluyente se archivan en un potenciómetro o en un traductor digital de curvas.

Los resultados obtenidos de esta técnica, son plasmados en un cromatograma. La altura de los picos ( $H_i$ ) como una función de los volúmenes de retención ( $V_{Ri}$ ) son proporcionales a un valor  $N_i M_i$  donde  $N_i$  es el número de moléculas del tipo "y" con peso molecular  $M_i$ . Generalmente se calibran con poliestireno como este caso.

Si se utilizan los valores correspondientes de  $M_i = f(V_{Ri})$ , de la curva de calibración, es fácil calcular los valores  $N_i$  y  $N_i M_i^2$  y obtener así las sumas necesarias para calcular  $\overline{M}_n$  y  $\overline{M}_w$  de las ecuaciones:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \qquad \overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

y el índice de polidispersidad calculado de la ecuación  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ .

Se utilizan dos tipos de gráficas de la distribución de los pesos moleculares:

(i) La curva de distribución del peso molecular se obtiene al acumular las divisiones registradas ( $N_i M_i$ ) y luego se normalizan. Los datos resultantes expresadas como la suma de las concentraciones en masa ( $\sum W_i$ ), se grafican contra el peso molecular ( $M$ ) o contra el  $\log M$ .

(ii) La curva diferencial de la distribución del peso molecular, se obtiene al diferenciar la curva a través de los puntos de la curva anterior o al trazar las lecturas del registro directamente contra el peso molecular ( $M$ ).

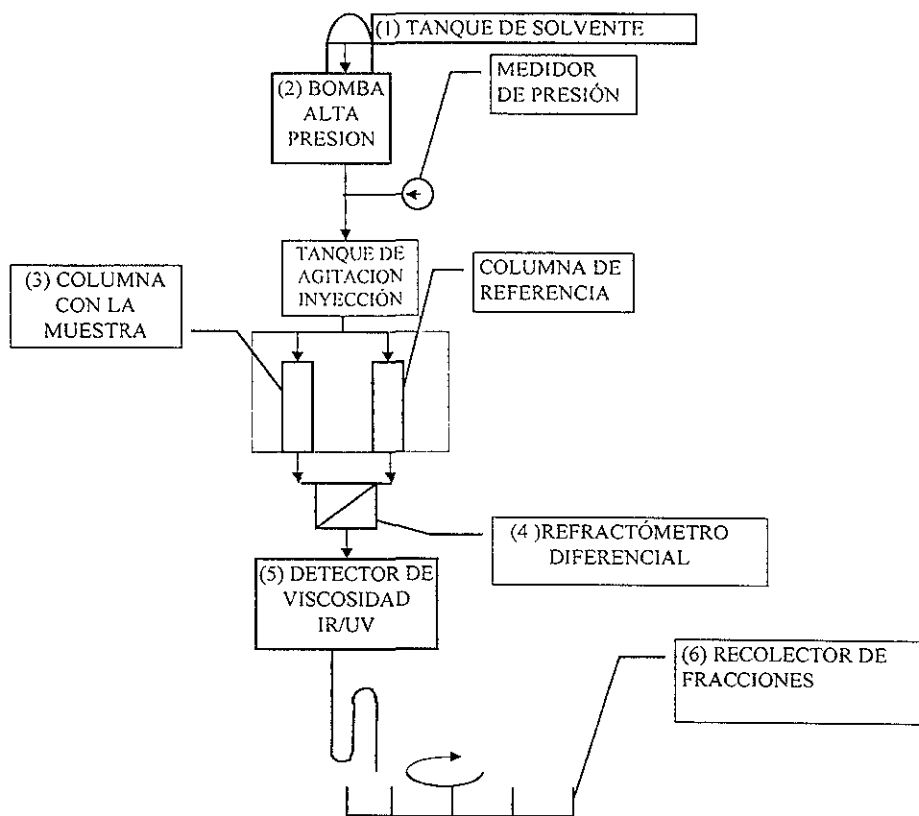


FIGURA 6.  
Cromatógrafo de Permeación  
en Gel.

De acuerdo con la figura 6 , la muestra se disuelve en el tanque (1) para pasar a la bomba de alta presión (2) y así ser conducida a la columna (3) donde las molécula se separan para salir por el refractómetro diferencial (4), el detector de viscosidad IR/UV (5) y finalmente salir por fracciones en el recolector (6).

**3.6 Extracción .-** Para la saber qué porcentaje de la muestra se había reticulado después de irradiar, se llevó a cabo la Extracción Soxhlet para determinación de porcentaje en gel. Esta técnica se basa en el hecho de que al reticularse los polímeros, son insolubles a sustancias a las que antes de la reticulación eran solubles. Es por esto que esta técnica consiste en pesar la muestra antes de la extracción, extraerla 30 horas con vapor de xileno recirculante (1) que se condensa por medio de un refrigerante (3) colocándola en un tubo soxhlet (2), secarla y pesarla para determinar la diferencia en peso que sufrió el polímero. Esta diferencia será equivalente a la parte no reticulada que se disolvió en el xileno. Aun cuando el porcentaje de error es alto (alrededor del 10%), se utilizó esta técnica porque se buscaba una tendencia y no un valor exacto.

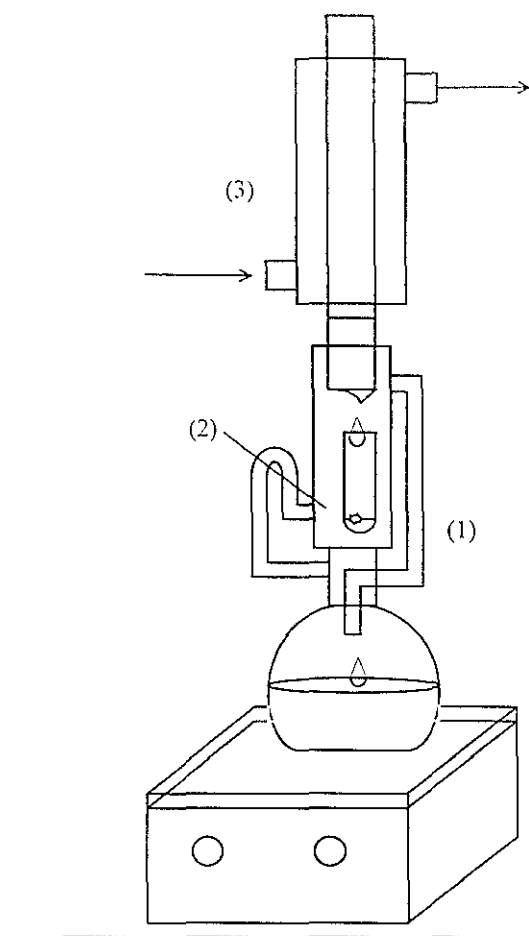


FIGURA 7. Montaje de aparato para extracción.



3.7 Análisis Espectroscópico De Infrarrojo .-(IR) fue utilizado para conocer qué tipos de enlaces o grupos funcionales están presentes en las moléculas de la muestra.

“La región de infrarrojo del espectro electromagnético (IR) cubre el intervalo que queda justo debajo del visible ( $7.8 \cdot 10^{-5}$  cm) hasta aproximadamente  $10^3$  cm, pero solo la porción central, desde  $2.5 \cdot 10^{-3}$  hasta  $2.5 \cdot 10^{-4}$  cm.”<sup>2</sup> presenta manifestaciones de las moléculas orgánicas. Cualquier molécula tiene cierta cantidad de energía distribuida en toda su estructura, provocando así estiramientos y torcimientos de sus enlaces, oscilaciones de sus átomos y muchos otros tipos de vibraciones como son el alargamiento simétrico, el asimétrico, la flexión en el plano y la flexión fuera del plano. “La cantidad de energía que una molécula contiene no varía de manera continua, sino que está cuantizada. Es decir, una molécula puede alargarse, doblarse o vibrar sólo a frecuencias específicas correspondientes a niveles de energía específicos.”<sup>3</sup> Al irradiar una molécula con radiación electromagnética, “el enlace en vibración absorbe energía radiante si las frecuencias de la radiación y de la vibración son iguales.”<sup>4</sup> Al irradiar la molécula con radiación infrarroja se provoca una vibración molecular con frecuencia igual a la de la luz aumenta en intensidad. Como cada frecuencia de luz absorbida por la molécula en estudio corresponde a la vibración de un enlace específico, puede verse qué tipos de vibraciones moleculares presenta una muestra determinando su espectro de infrarrojo.

El equipo de espectroscopía de Infrarrojo consta de una fuente, una celda con la muestra, un dispersor, un detector y la utilización de la Transformada de Fourier para mejorar los resultados. En el caso de este estudio, como se trabajó con películas, se utilizó un espectrofotómetro IR-ATR que presenta la ventaja de permitir obtener espectros de muestras opacas. Este equipo cuenta con un sistema de espectroscopía de reflectancia total atenuada (ATR). Esta técnica se basa en la reflexión interna e involucra un cristal con un alto índice de refracción pero con baja absorción en la región de estudio. La radiación incidente se dirige primero al material de mayor índice de refracción a un ángulo mayor al del ángulo crítico y después de penetrar ligeramente la superficie, es reflejado por la muestra, la cual tiene un índice de refracción menor. Al colocar una muestra polimérica en contacto con una superficie reflejante, algunas frecuencias del haz incidente se absorberán mientras que otras serán transmitidas y reflejadas. Esta radiación atenuada es medida y

graficada como una función de la longitud de onda por el espectrómetro y dará un espectro de absorción de la muestra llamado espectro de reflexión interno. Una de las ventajas más grandes de esta técnica es que es no destructiva con la muestra. Para obtener un espectro de más sencilla interpretación se le aplicó por medio de la computadora, la operación matemática de la transformada de Fourier al interferograma. El equipo utilizado en esta tesis fue un FTIR-ATR Perkin Elmer modelo 1600 del Instituto de Ciencias Nucleares.

**3.8 Microscopio Electrónico de Barrido.**- Permite apreciar las características de la superficie de los espumados. En este microscopio, se aceleran los electrones en un campo eléctrico para, de esta manera, aprovechar su comportamiento ondulatorio y lograr una resolución mayor a los microscopios ópticos. La aceleración de los electrones se lleva a cabo en el cañón del microscopio por una diferencia de potencial de 1,000 a 3,000 volts. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles.<sup>5</sup> Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas<sup>6</sup> para aprovechar la menor longitud de onda y así tener mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva para reducir la imagen del filamento ya así el haz de electrones que incide sobre la muestra sea muy fino. Gracias a unas bobinas deflectoras el haz puede barrerse punto por punto y línea por línea sobre la muestra. Al incidir el haz sobre la muestra, se producen interacciones entre los átomos de la muestra y los electrones del mismo haz. Es así como los electrones rebotados y otros electrones que salgan despedidos por la energía que los electrones pierden al chocar con la muestra, pueden originar los electrones secundarios y producir rayos X, electrones Auger y otros. Cada uno de los productos de este fenómeno puede verse con el detector apropiado. El que se usa generalmente es el detector de electrones secundarios. Al barrerse el haz sobre la muestra, se define una posición y se relaciona con cuántos electrones secundarios recibe el detector y esto se define como intensidad. Esta intensidad se "escribe" en un tubo de rayos catódicos mejor conocido como el monitor. La calidad de la imagen que se obtiene depende principalmente de la rapidez con que se haga el barrido. La amplificación de la imagen está dada por la razón entre el tamaño de la imagen y el tamaño del área barrida de la muestra."<sup>7</sup>

La muestra observada debe estar al vacío para que los electrones no se pierdan por colisiones con las moléculas del aire. Es por esto y porque las muestras son barridas por electrones, que las mismas deben estar secas y ser buenas conductoras de electricidad. Cuando las muestras son de un material aislante o biológico, se cubren con una capa conductora para lograr imágenes de mayor calidad. Los espumados realizados en esta tesis fueron cubiertos con carbón y se lograron imágenes claras. Este estudio se hizo en el Instituto de Física con un Microscopio Electrónico de Barrido mod. JEOL 5200.

**3.9 Espectrometría de Rayos X por Dispersión de Energía (EDS) -** Se utilizó para conocer la composición química de las muestras. En este caso, la muestra es estimulada por un haz de electrones, dentro de un microscopio de barrido<sup>8</sup>. Al incidir los electrones sobre la muestra, se producen electrones secundarios y retrodispersados, así como energía como la luz o catodoluminiscencia, rayos X característicos y de Bremsstrahlung, calentamiento, etc. Para “ver” cada señal se necesita un detector especial. En esta técnica se combina un detector de electrones secundarios para producir una imagen, con un espectrómetro por dispersión de energía para analizar así los rayos X producidos y hacer un análisis químico cualitativo o cuantitativo. Los rayos X tienen la propiedad de ser característicos de cada átomo. El detector, hecho a base de semiconductor (silicio), puede separar un haz de rayos X de acuerdo a la energía emitida al incidir el haz de electrones sobre la muestra. Debido a que el valor de la energía de los rayos X emitidos es característico, podemos saber la composición química de la muestra. Estos rayos X tienen como propiedad la relación entre su energía y el número atómico, es decir, la Ley de Moseley:

$$E = C_1 * (Z - C_2)^2$$

donde E es la Energía del rayo X característico, Z es el número atómico y C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> son constantes para un tipo de línea de energía.

El resultado es una gráfica del número de eventos en función de la energía. Es así como al estudiar a qué energía se están dando ciertos eventos, podemos saber qué tenemos en la muestra. Para esta técnica se utilizó un Espectrómetro de Rayos X por dispersión de

energía (EDS) del Instituto de Física en Ensenada B.C. con un microscopio electrónico de barrido JEOL 5300.

**3.10 Espectroscopía de Rayos Ultravioleta (UV).**- Así fue como se determinó la cantidad de hierro oxidado en la solución del dosímetro de Fricke. "La región del ultravioleta del espectro electromagnético se extiende desde la longitud de onda corta al final de la región del espectro visible ( $4 \times 10^{-5}$  cm) hasta  $10^{-6}$  cm."<sup>9</sup> Las absorciones se miden en nanómetros. Para obtener el espectro se aplica a la muestra radiación ultravioleta de una longitud de onda en cambio continuo, pues cuando corresponde la longitud de onda con el nivel de energía requerido para excitar un electrón a un nivel mayor, se absorbe energía. Esta absorción de energía es detectada y representada en una gráfica de longitud de onda contra porcentaje de radiación absorbida. La absorptividad molar de la muestra ( $\epsilon$ ) o coeficiente de extinción es la cantidad exacta de radiación UV absorbida, es una constante física y se define de la siguiente manera:

$$\epsilon = A / (C \cdot l)$$

donde A es absorbancia expresada como  $\log(I_0/I)$  donde  $I_0$  es la intensidad de la radiación incidente e I es la intensidad de la radiación transmitida a través de la muestra.

C es concentración, en mol/L.

L es trayecto óptico de la muestra, en cm.

El equipo que se utilizó en esta tesis es un Espectrofotómetro Lambda 20 de Perkin Elmer del Instituto de Física, UNAM.

---

<sup>1</sup> Vázquez M., Manual de Operación y Mantenimiento del Acelerador Van de Graaff para Electrones (2MeV), reporte interno IFUNAM, 1992.

<sup>2</sup> Mc Murry John, *Química Orgánica*, Grupo Editorial Iberoamérica, México 1994. pág. 405.

<sup>3</sup> IDEM. pág. 406.

<sup>4</sup> IDEM. pág. 406.

<sup>5</sup> Ávalos Borja Miguel, Gradilla Israel, *El Microscopio Electrónico de Barrido como Herramienta en la Investigación*, Revista ConCiencia, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada B.C., México, 1991 pág. 17.

<sup>6</sup> IDEM pág. 17

<sup>7</sup> IDEM pág. 19

<sup>8</sup> Ávalos Borja Miguel, Gradilla Israel, *¿Qué es y para qué sirve un espectrómetro de Rayos X?*, Revista Divulgare, Junio/Agosto 93, México. pág. 51

<sup>9</sup> Mc Murry, J., *Química Orgánica*, Editorial Iberoamérica, EEUU, 1994, pág. 485

## CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las muestras se hicieron de polipropileno reciclado y de polipropileno virgen. El polipropileno virgen se compró de Polímero y Materias Primas Internacionales, S.A. de C.V. (POLYMAT), su color es transparente y su índice de fluidez 12 g/10 min.

El polipropileno reciclado fue obtenido de la compañía Reich Plásticos de México, S.A. de C.V. Se estudiaron dos polipropilenos reciclados: uno blanco proveniente de charolas y con índice de fluidez de 12 g /10 min llamado para su estudio PPRA y otro transparente con índice de fluidez de 12 g/10 min llamado PPRB.

### 4.1 Preparación de las muestras

- 1) Se tomaron los pellets en el caso del polipropileno virgen (PPV) y el polipropileno reciclado A (PPRA) y pedacería en el caso del polipropileno reciclado B (PPRB) y se molieron en un molino de cuchillas marca Colortronic .
- 2) Se pesaron las cantidades adecuadas para hacer las mezclas después en un mezclador de sólidos. Se hicieron las siguientes mezclas, por cada 100 g de mezcla, se tenían

NOMENCLATURA	CONTENIDO DE PPV	CONTENIDO DE PPRA	CONTENIDO DE PPRB	TOTAL en gramos
100% PPV	100 g	-	-	100
100% PPRA	-	100 g	-	100
100% PPRB	-	-	100 g	100
10/90 PPRA/PPV	90 g	10 g	-	100
30/70 PPRA/PPV	70 g	30 g	-	100
50/50 PPRA/PPV	50 g	50 g	-	100
50/50 PPRB/PPV	-	50 g	50 g	100

- 3) Se hicieron películas en un extrusor marca Rheomex 254 de un usillo de  $\frac{3}{4}$  de pulgada. Las temperaturas fueron de 220, 220, 220 y 240 °C en los lugares correspondientes del extrusor, a una velocidad de 36 RPM y P atmosférica.. Se trabajaron dos espesores.
  - a de 1.07 mm y
  - b. de 0.88 mm.

No todas las mezclas se hicieron en ambos espesores. La tabla siguiente indica cuántos espesores se trabajaron por mezcla y cuales

100%	100%	100%	10/90	30/70	50/50	50/50
PPV	PPRA	PPRB	PPRA/PP	PPRB/PP	PPRA/PP	PPRB/PP
			V	V	V	V
A, b	a, b	a	a	a	a, b	A

- 4) Se cortaron cuadritos de 1.5 x 1.5 cm, se colocaron en bolsitas de polietileno, se les introdujo nitrógeno y se sellaron.
- 5) Se irradiaron con un acelerador de electrones Van De Graaff de 2 MeV a 1.3 MeV, de dos maneras; unas con haz fijo a una intensidad de 25 kGy/min marcadas con una palomita y otras sobre un disco de aluminio a 0.7 kGy/min marcadas con un asterisco. Se irradió a las siguientes dosis:

DOSIS (en KGy)	100	200	250	300	350	400	450	500	600	700	1000
100% PPV	✓ *	✓	✓ *	✓	✓ *	✓	✓ *	✓	✓ *	✓	✓ *
100%PPRA	✓ *	✓	✓ *	✓	✓ *	✓	*	✓	✓ *	✓	✓ *
100%PPRB	*	*		*		*		*	*	*	
10/90 PPRA/PPV	*	*		*		*		*	*	*	
30/70 PPRA/PPV	*	*		*		*		*	*	*	
50/50 PPRA/PPV	✓ *	✓	✓ *		✓ *	✓	✓ *	✓ *	✓ *	✓ *	✓ *
50/50 PPRB/PPV	*	*		*		*		*	*	*	

También se irradiaron dos mezclas de PP con polietileno de alta densidad virgen (HDPEV) y otra con polietileno reciclado de alta densidad (HDPER) en dos presentaciones cada mezcla: polvo y película. Las dos mezclas son 70/30 PPV/HDPEV y 70/30 PPV/HDPER y ambas se irradiaron a 600 kGy solamente como una aproximación al siguiente paso del proyecto que es la obtención de espumados de PP y mezclas con PP.

La irradiación a 25 kGy/min se llevó a cabo en una mesa fija a 6 cm de distancia de la salida del haz y la irradiación a 0.7 kGy/min se llevó a cabo en

un disco giratorio de aluminio con motor Tipo TA de 125 Volts, 15 Watts, de 50-60 ciclos y 30-39 RPM a una distancia de 6 cm de la salida del haz

- 6) Cada cuadrado se dividió en 2 pedazos, uno para efectuar la extracción soxhlet y otra para las pruebas térmicas.

#### **4.2 Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido**

Para hacer el análisis de comportamiento térmico se utilizó un equipo AT Instruments DSC 2920 a un flujo de calentamiento de 10°C/min. En este caso es muy importante que las muestras sean lo más parecidas en peso posible. La termogravimetría se realizó antes para conocer los puntos de fusión y saber en qué zona deberíamos realizar el estudio de calorimetría. El procedimiento para el DSC fue:

1. Se cortaron pedazos del mismo tamaño aproximadamente
2. Se pesaron y cortaron los pedacitos hasta que todos tuvieran aproximadamente el mismo peso con una balanza analítica
3. Se colocó la muestra en la celda correspondiente.
4. Se hizo un calentamiento gradual con el equipo dentro de los límites definidos por la termogravimetría, hasta llegar a la temperatura de descomposición
5. Se imprimió el comportamiento térmico del material con las debidas especificaciones.

#### **4.3 Rayos X**

Este estudio se llevó a cabo con un difractor Philips X con Cu radiación  $K\alpha$  de longitud de onda de 1.5406 Å del Instituto de Materiales de la UNAM, que nos permite conocer las características de cristalinidad de las muestras, de la siguiente manera:

1. Después de limpiar cuidadosamente la superficie de la muestra, se colocó sobre el portamuestras del equipo.
2. Se ordenó la lectura de la muestra al equipo por computadora.
3. Se ajustó para obtener los porcentajes de cristalinidad.
4. Se obtuvo una gráfica y los porcentajes de fase cristalina.
5. Se imprimió el resultado.

#### **4.4 Espectrometría de Rayos X por Dispersión de Energía (EDS)**

En este caso la muestra es preparada con una capa de carbón para ser bombardeada por un haz de electrones. El equipo utilizado fue un Espectrómetro de Rayos X por Dispersión de Energía (EDS) del Instituto de Física de la UNAM en Ensenada, B.C.

1. Se coloca en una cámara cerrada.
2. Se bombardea con el haz de electrones.
3. Se emiten Rayos X característicos de cada elemento.
4. Se imprime la gráfica con los picos característicos donde podemos observar qué elementos tenemos en la muestra.

#### 4.5 Determinación De La Densidad: Método De Flotación.

Para saber la densidad aproximada de las tiras:

1. Se cortaron pedacitos cuadrados de aproximadamente 1mm de lado de cada tira
2. Se introdujo el pedacito en un matraz de vidrio
3. Se agregó alrededor de 20 ml de agua al matraz.
4. Se agregó alrededor de 20 ml de etanol.
5. Se agregó agua o etanol según la posición de la muestra en el matraz, buscando hacer flotar la muestra en medio de la solución.
6. Una vez logrado que la muestra flotara en medio aproximadamente de la solución, se tomó la temperatura de la solución
7. Se selló el matraz.
8. Se puso un picnómetro a la temperatura de la solución, introduciéndolo en un baño de agua a temperatura constante
9. Una vez que se dejó reposar ahí un rato para que tomara la misma temperatura,
10. Se pesó un picnómetro vacío (PV) en la balanza analítica.
11. Se llenó de agua destilada y se dejó reposar en el baño para que adquiriera la temperatura adecuada.
12. Se pesó el picnómetro lleno (PL) de agua destilada, lo más seco posible por fuera.
13. Se vació el picnómetro, se lavó y se llenó con la solución en donde flotaba la muestra a la temperatura adecuada.
14. Se pesó el picnómetro con la solución en que flotaba la muestra (PS)
15. Cada paso desde el 10 hasta el 14, se realizaron al menos 4 veces y se sacó un promedio para obtener los cálculos siguientes
16. Los cálculos realizados fueron:  
 $PL - PV = P_1$                       donde  $P_1$  es el peso de la solución,  
 $PS - PV = P_2$                        $P_2$  es el peso del agua destilada,  
   PL es el peso del picnómetro lleno y PV el peso del picnómetro vacío.  
 $\bar{\delta} = P_2/P_1$                       donde  $\bar{\delta}$  es densidad de la solución que es lo que buscamos

#### 4.6 Espectro de Infrarrojo

Después de irradiar las muestras correspondientes y tomando las muestras sin irradiar también, se procedió a obtener el espectro de IR de las muestras mediante los siguientes pasos:

- 1) Se prendió el monitor.
- 2) Se hizo una lectura con 16 barridos del portamuestras de ZnSe para sólidos.



- 3) Se grabó esa línea base como espectro de fondo en un archivo para después restarla de los siguientes espectros y así disminuir el ruido causado por la humedad y el CO<sub>2</sub>.
- 4) Se seleccionaron la zona de infrarrojo en la que se iba a trabajar (hasta 700 cm<sup>-1</sup>) y los parámetros de los ejes para el espectro (hasta 100% de transmitancia).
- 5) Se colocó la muestra sobre el cristal de KBr o portamuestras, se tapó con un papel aluminio y se presionó la muestra uniformemente.
- 6) Se corrió el espectro de la muestra también con 16 barridos
- 7) Se restó el espectro de fondo obtenido al principio del espectro de la muestra.
- 8) Se observó el resultado y se hicieron las modificaciones pertinentes para su estudio.
- 9) Se guarda en un archivo el espectro y se imprime con las especificaciones debidas.

En el caso de esta tesis se trabajó con un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo 1600 usando la técnica de ATR reflectancia total atenuada, del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

#### 4.7 Porciento de Gel y Porcentaje de Isotacticidad

Se calculó el índice de tacticidad por medio de la extracción con n-heptano por 30 horas eliminando lo no isotáctico. El procedimiento que se siguió es el mismo que el utilizado para obtener el porciento en gel o de reticulación. Para saber cuánto había reticulado la muestra se siguió el siguiente método experimental:

- 1) Secar el crisol de alundum hasta que presente peso constante.
- 2) Pesar el crisol vacío.
- 3) Pesar el crisol con la muestra.
- 4) Pesar el crisol con fibra de vidrio.
- 5) Colocar el crisol dentro del tubo Soxhlet.
- 6) Agregar aproximadamente 230 ml de xileno a un matraz de fondo plano.
- 7) Colocar un agitador magnético dentro.
- 8) Embonar el tubo Soxhlet con la muestra en el matraz.
- 9) Embonar el tubo refrigerante sobre el Soxhlet y abrir la llave del agua.
- 10) Prender la parrilla y el agitador magnético.
- 11) Cubrir con un trapo el tubo Soxhlet para retener el calor.
- 12) Dejar a reflujo al menos 30 horas a partir de que el xileno empiece a condensarse sobre el crisol
- 13) Apagar y dejar enfriar.
- 14) Sacar el crisol, colocarlo sobre un kitasato y extraer el xileno con la línea de vacío.
- 15) Colocar el crisol un día en la campana de extracción.
- 16) Introducir el crisol en un desecador conectado a la línea de vacío por un día.
- 17) Meter la muestra y el crisol a una estufa con vacío por al menos 1 día
- 18) Poner el crisol en un desecador y dejar enfriar una media hora.
- 19) Pesar la muestra.

20) Repetir desde el paso número 17 hasta que la muestra presente un peso constante

#### 4.8 Elaboración de Espumados

En esta tesis se hicieron algunos espumados de muestras irradiadas y sin irradiar para estudiar sus propiedades y encontrar una posible aplicación nueva al polipropileno irradiado.

1. Se preparó la mezcla deseada y se molió finamente en un molino con malla del 20.
2. Se le agregó el agente espumante azodicarbonamida en un 5%.
3. Se disolvió el polvo en un solvente orgánico volátil para asegurar la homogeneidad de la mezcla.
4. Se agitó hasta que se evaporó el solvente.
5. Una vez seco el polvo, se procedió a colocar la muestra en una cámara para su calentamiento
6. Se selló la cámara.
7. Se calentó a 140°C durante 1 hr
8. Se elevó después la temperatura a 180°C por 20 min.
9. Se incrementó aun más temperatura a 230 °C durante otros 20 min.
10. Se enfrió y se sacó el espumado de la cámara.

Se realizaron 11 espumados, 3 de 100% PPV, 3 de la mezcla 50/50 PPV/PPRA, 3 de 100% PPRA, uno de una mezcla 70/30 de PPV/HDPEV y por último uno de la mezcla 70/30 PPV/HDPER. La siguiente tabla indica las dosis a las que se irradiaron las muestras en polvo antes de espumarlas.

	100 % PPV	50/50 PPV/PPRA	100% PPRA	70/30 PPV/HDPEV	70/30 PPV/HDPER
0 kGy	✓	✓	✓		
600 kGy	✓	✓	✓	✓	✓
1000 kGy	✓	✓	✓		

#### 4.9 Microscopio Electrónico de Barrido

Para apreciar mejor la homogeneidad de las burbujas en los espumados, se sacaron fotografías en un microscopio electrónico de barrido de la siguiente manera:

1. Se prepara la muestra cubriéndola con una capa de metal.
2. Se coloca dentro de la cámara de bombardeo

- 3 Se prende el equipo
- 4 Se procede a bombardear la muestra con un haz de electrones
- 5 Se obtiene una imagen de la muestra aumentada
- 6 Se elige el angulo y el aumento de la imagen
7. Se graban las imágenes seleccionadas.
- 8 Se imprimen en papel térmico las mejores fotografías
- 9 También se obtiene un negativo del cual pueden imprimirse en papel fotográfico

El equipo utilizado para este estudio fue Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 5200 del Instituto de Física de la UNAM.

#### 4.10 Dosimetría

Es importante mencionar que la dosimetría se realizó mediante el dosímetro de Fricke.

- 1 Se preparó la solución de Fricke descrita en el capítulo 2<sup>1</sup>
2. Se colocaron películas de acetato en el disco giratorio que se utilizó para localizar el haz.
3. Se marcó sobre el disco la localización del haz para centrar la solución a irradiar y las muestras posteriormente.
4. En un cuarto oscuro se vació un poco de solución en cajas de petri que se taparon para llevarlas al disco.
5. Se colocaron las cajas en el centro de la trayectoria del haz.
6. Se midió la absorbancia de la solución en un espectrofotómetro de rayos UV.
7. Se tomaron varias medidas y se tomó un promedio
8. El valor obtenido fue 0.7693 y se sustituyó junto con los valores ya indicados, en la ecuación del Capítulo II y se obtuvo:

$$\left( \frac{28016(D) \text{ rad}}{\text{vuelta}} \right) \times \left( \frac{3.5 \text{ vueltas}}{\text{min}} \right) \times \left( \frac{1 \text{ Mrad}}{1000000 \text{ rad}} \right) = \frac{\text{Mrad}}{\text{min}}$$

Sustituyendo la absorbancia: 0.7693 obtenemos  $0.075 \frac{\text{Mrad}}{\text{min}}$

O bien como 1 Mrad = 10,000 Gy

Obtenemos que la razón de dosis (I) es  $0.754 \frac{\text{kGy}}{\text{min}}$  ó  $45.26 \frac{\text{kGy}}{\text{hr}}$

<sup>1</sup> Spinks, J W. T, Woods R.J, An Introduction to Radiation Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, EEUU, 1976, pag 93

## CAPÍTULO V.

### RESULTADOS

#### 5.1 DENSIDADES ( $\text{g/cm}^3$ )

PELICULA	
100% PPV	0.91
100% PPRA	0.93
50/50 PPRA/PPV	0.91
100% PPRB	0.90
50/50 PPRB/PPV	0.91
PELLETS	
100%PPV	0.90
100% PPRA	0.92

Como puede percibirse en la tabla anterior, no hay una diferencia muy grande en las densidades de los diferentes materiales y mezclas. Se les midió la densidad a todas estas muestras antes de irradiar. Los valores de densidad para un polipropileno casi totalmente isotáctico según el "Polymer Handbook" son entre 0.9 y 0.91  $\text{g/cm}^3$  lo cual coincide en su mayoría con los resultados obtenidos. El PPRA está más alto y probablemente se deba al pigmento de  $\text{TiO}_2$  que contiene que quizá se meta entre las moléculas o a la degradación del polímero que rompe algunas moléculas ramificadas y lo hace más lineal. Lo mismo sucede en los pellets, el PPRA es más denso.

#### 5.2 ISOTACTICIDAD

POLIPROPILENO	% DE ISOTACTICIDAD
100% PPV	96.6% a 0 kGy
100% PPRA	96.1 % a 0 kGy

En cuanto a la isotacticidad, ambas muestras tienen porcentajes muy cercanos y muy altos.

#### 5.3 PESO MOLECULAR

MUESTRA	Mn	Mw	D
POLIPROPILENO VIRGEN	95,100	163,000	1.73
POLIPROPILENO RECICLADO A	156,900	298,000	1.90

En estos valores es claro que el material reciclado tiene un peso molecular mayor debido a que tiene otra historia térmica por lo tanto es muy factible que haya sufrido modificación o que provenga de un material con peso molecular inicial mayor.

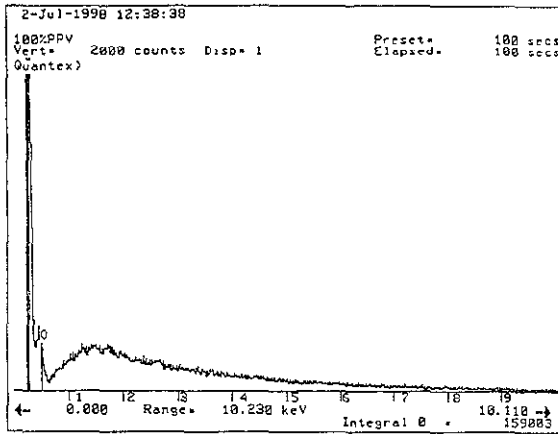
Es importante mencionar que se hizo en un GPC de alta temperatura con referencia de poliestireno.

#### 5.4 PORCIENTO DE CRISTALINIDAD SEGÚN RAYOS X

MUESTRA	% DE CRISTALINIDAD
100% PPV	56.1 %
50/50 PPRA/PPV	57.8 %
100% PPRA	52.3 %
50/50 PPRA/PPV IRRADIADO A 1000 kGy	51.7 %

En estos números podemos observar que al irradiar el PP su cristalinidad baja un poco, lo cual coincide con la formación de gel. Este resultado junto con la disminución en los puntos de fusión, indica que es posible que la radiación provoque una baja en la cristalinidad al formarse la reticulación. El polipropileno al ser fundido y luego extruido cambia su cristalinidad, ya que al enfriarse el proceso es diferente en las orillas que en el centro y en la superficie con respecto al corazón de la lámina. Es por esto que las zonas cristalinas se forman irregularmente y es difícil cuantificar la cristalinidad.

#### 5.5 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)



Esta muestra es 100% polipropileno virgen sin irradiar. Como puede observarse únicamente se registra un poco de oxígeno. Posiblemente el oxígeno aparezca porque el polímero ha envejecido o quizás tenga algún aditivo para fluidez.

Fig. 5.1 Espectro de Rayos X EDS para 100% PP virgen sin irradiar.

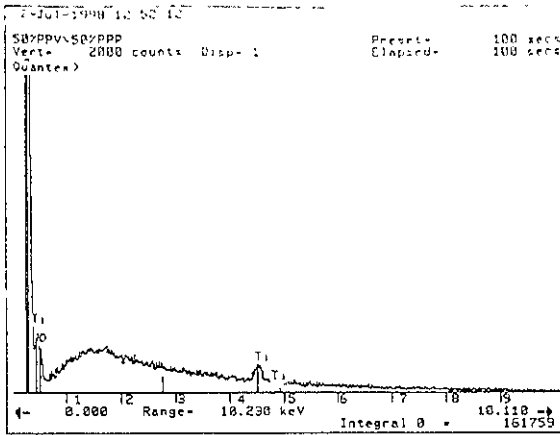


Fig. 5.2 Espectro de Rayos X EDS para la mezcla 50/50 PPRA/PPV sin irradiar.

Este espectro corresponde a la muestra 50/50 PPV/PPRA sin irradiar. En este caso podemos concluir que la muestra tiene dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) tal como se aprecia en su color blanco, pues este aditivo es un pigmento blanco clasificado en el Color Index como Pigmento Blanco No. 6.

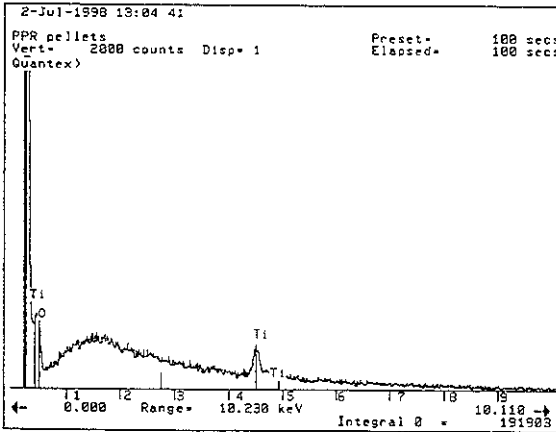


Fig. 5.3 Espectro de Rayos X EDS para 100% PPRA sin irradiar.

Este es 100% polipropileno reciclado A. Su color es blanco y al ver este espectro observamos que el aditivo que tiene es dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Este pigmento se caracteriza por su excelente opacidad, alto rendimiento y blancura, estabilidad química, térmica y a la luz.

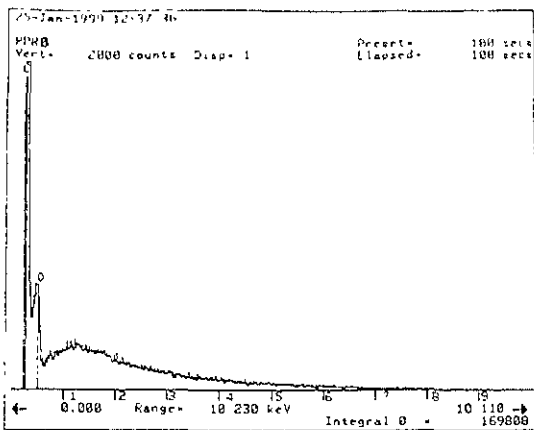


Fig. 5.4 Espectro de Rayos X EDS para 100% PPRB sin irradiar.

De esta figura podemos observar que el polipropileno reciclado B no tiene colorantes. Su aspecto es transparente a primera vista. Pero en este caso observamos una mayor señal del oxígeno. Esto puede deberse al envejecimiento y consecuente degradación del material o bien a algún aditivo deslizando o lubricante.

## 5.6 PORCIENTO DE RETICULACION

A continuación se presentan algunas gráficas con el fin de mostrar las diferencias más importantes en la reticulación al cambiar las variables como el grosor, la intensidad de radiación, la dosis, los diferentes polipropilenos y las mezclas. Es importante mencionar que el interés al hacer estas gráficas fueron las tendencias que están marcadas con líneas y no los valores exactos de cada punto.

### Efecto del grosor

Para comenzar tenemos la irradiación de películas de 2 grosores diferentes de polipropileno virgen a una intensidad de radiación de 0.7 kGy/min, a diferentes dosis.

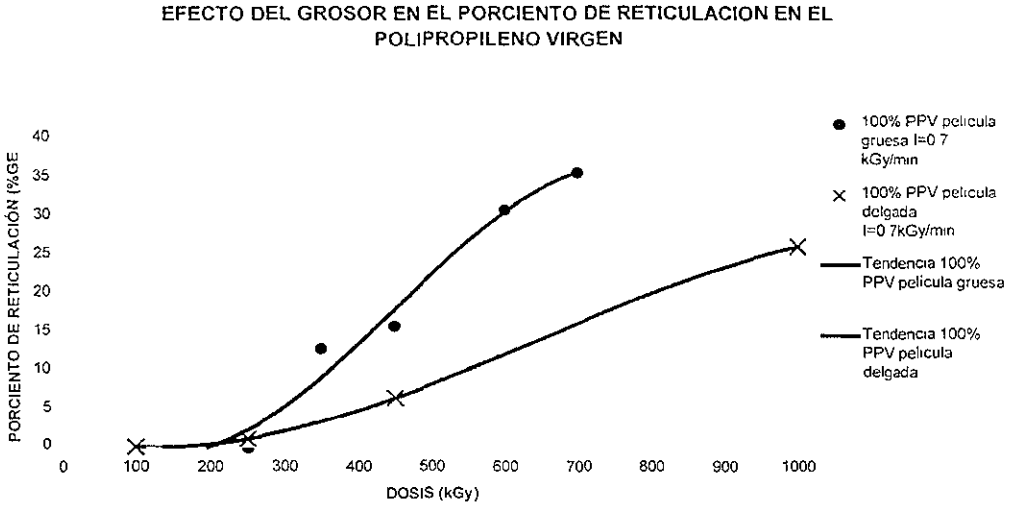


Fig. 5.5 Porcentaje de Reticulación vs. Dosis

En esta figura podemos observar el efecto de la diferencia de grosores al irradiar las películas a una intensidad de irradiación de 0.7 kGy/min.

En este caso se irradiaron películas con un grosor de 1.07 y 0.88 mm. A las películas de 0.88 mm se les llamó delgadas y a las de 1.07 mm se les denominó gruesas.

Si irradiamos películas delgadas, la dosis de iniciación de formación de gel es mucho mayor mientras que las películas gruesas empiezan a reticularse a alrededor de 270 kGy, las delgadas presentan reticulación desde alrededor de los 200 kGy.

Y no sólo eso, sino que al incrementar la dosis, aumenta mucho más rápido el porcentaje de gel en las películas gruesas. Esto se puede deberse a que en las delgadas hay mayor difusión del oxígeno residual (aunque se irradiaron en bolsas de polietileno selladas y al vacío), lo cual permite que se incremente el proceso de degradación, ya que se sabe que se efectúan los 2 procesos: reticulación y degradación, en forma simultánea predominando la reticulación.



A partir de estas conclusiones, se eligió trabajar con películas gruesas, ya que nos interesaba una formación de gel arriba del 20% a la menor dosis posible

Efecto del cambio en la intensidad de radiación o razón de dosis.

### 100 % PPV. EFECTO DE LA INTENSIDAD DE RADIACIÓN

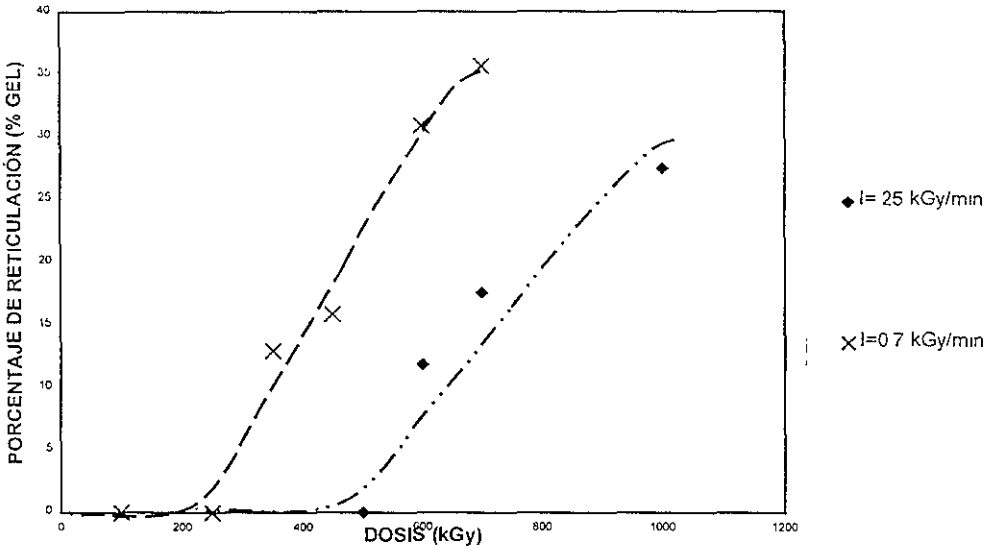


Fig. 5.6 a. Porcentaje de Reticulación vs. Dosis

Como puede observarse en esta ilustración, tanto la dosis a la que empiezan a reticular las muestras como el incremento en el porcentaje de gel formado es afectado directamente por la intensidad de radiación a la que se someten las muestras. A 0.7 kGy/min, el material comienza a reticularse a menor dosis y este porcentaje de formación de gel aumenta a menores dosis que al irradiar a 25 kGy/min. Es así como se decidió trabajar a 0.7 kGy/min, pues se requiere de menos dosis para lograr un mayor porcentaje de gel que es lo que nos interesaba, a mayor razón de dosis (25 kGy/min) puede haber una recombinación mayor de los radicales formados inicialmente, lo cual inhibe el proceso de reticulación.

**POLIPROPILENO RECICLADO "A", EFECTO DE LA INTENSIDAD DE RADIACIÓN**

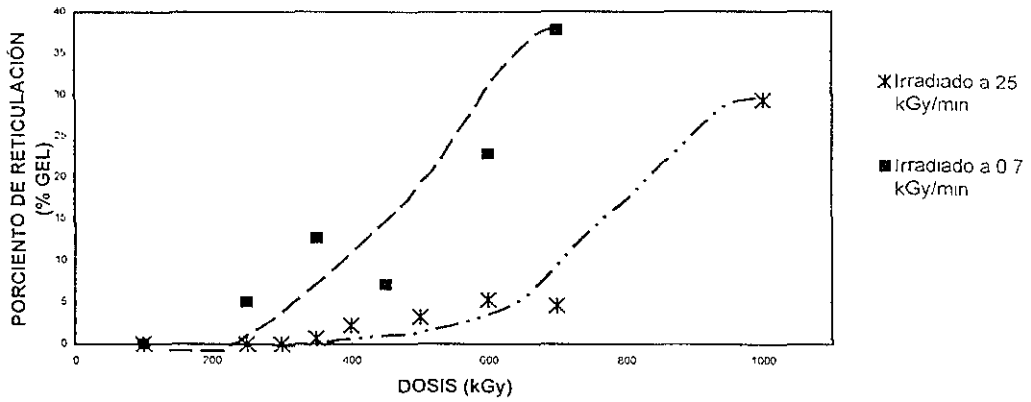


Fig. 5.6 b. Porcentaje de Reticulación vs. Dosis

En este caso también se observa una mayor reticulación para las mismas dosis cuando irradiamos las muestras con una intensidad de radiación de 0.7 kGy/min.

**MEZCLA 50/50 PPV/PPRA. EFECTO DE LA INTENSIDAD DE RADIACIÓN**

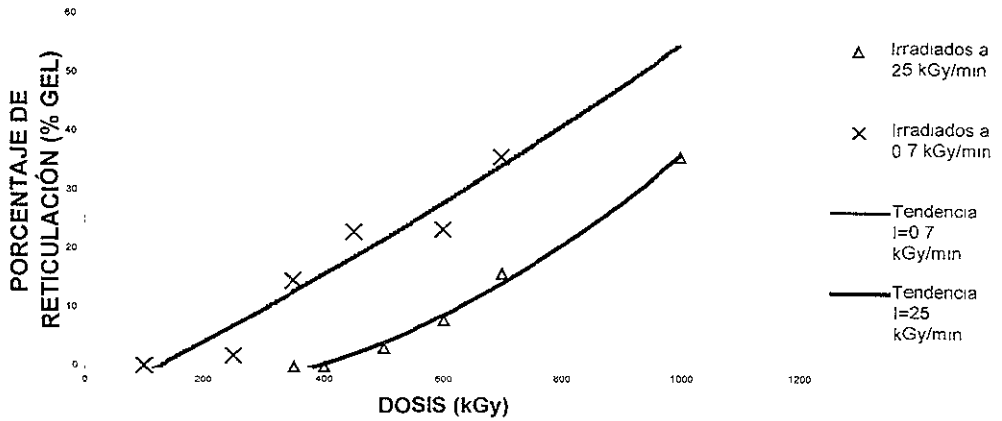


Fig. 5.6 c. Porcentaje de Reticulación vs Dosis

Una vez más observamos que al irradiar a 0.7 kGy/min, la dosis a la que el material empieza a reticular es menor y a las mismas dosis la reticulación es mayor a esta intensidad de radiación. Como conclusión de estos resultados, escogimos trabajar a 0.7 kGy/min aun cuando ya se tenían varios resultados a 25 kGy/min.

**Efecto de la dosis en diferentes PP sin mezclar a una misma razón de dosis.**

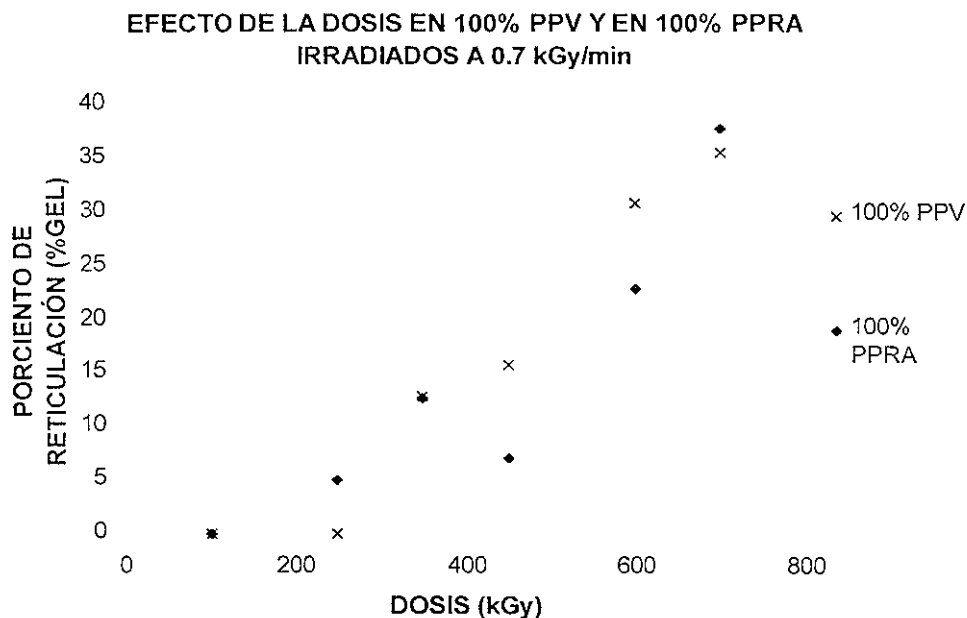


Fig. 5.7 a. Porcentaje de Reticulación vs. Dosis

En este caso podemos observar más claramente que la dosis de iniciación de gel del PPRA es menor a la del PPV. Ambos materiales se reticulan más conforme la dosis aumenta. Las tendencias son muy parecidas.

### EFFECTO DE LA DOSIS EN 100% PPV Y EN 100% PPRB IRRADIADOS A 0.7 kGy/min

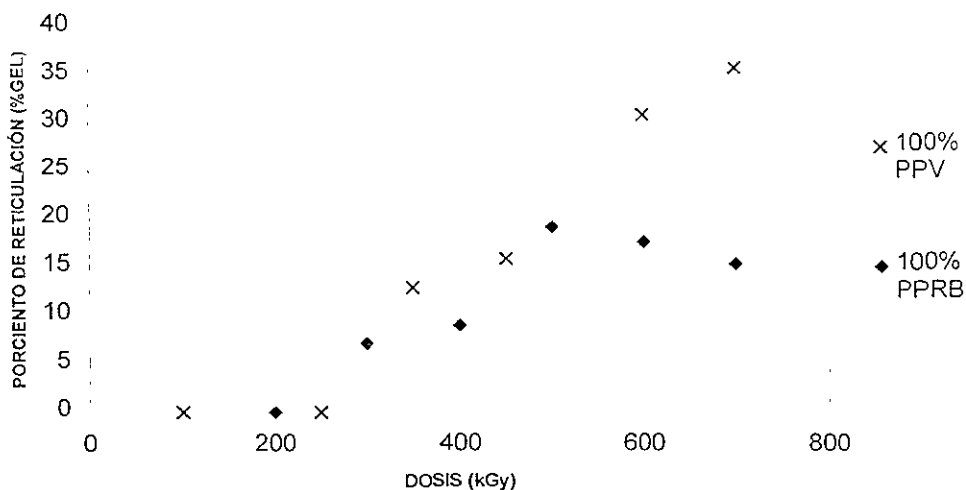


Fig. 5.7 b. Porcentaje de Reticulación vs. Dosis

En el caso del PPRB podemos observar que al aumentar la dosis la tendencia es diferente al PPV, ya que no aumenta tanto el porcentaje de gel con el aumento en la dosis de irradiación.

EFFECTO DE LA DOSIS EN 100% PPRA Y EN 100% PPRB  
IRRADIADOS A 0.7 kGy/min

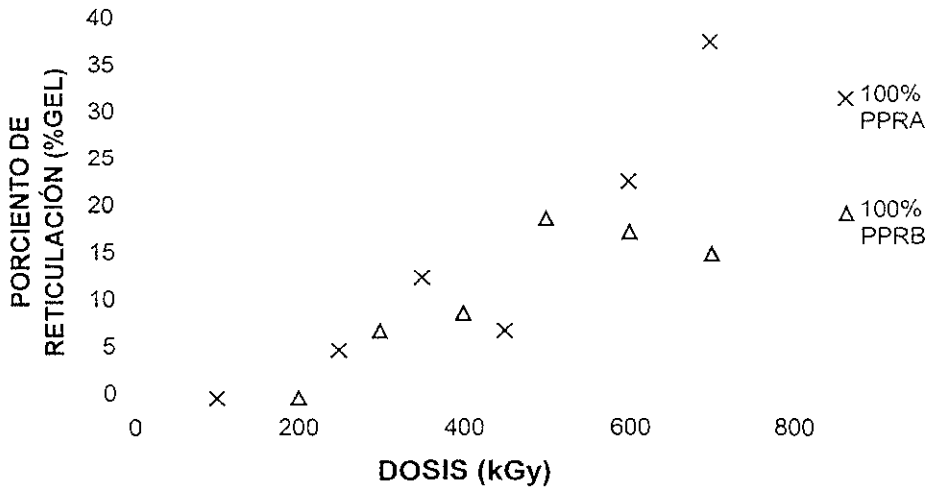


Fig. 5.8 Porcentaje de Reticulación vs. Dosis

Aquí observamos las diferencias en las tendencias de las dos muestras. Aun cuando ambos materiales al aumentar la dosis aumentan el porcentaje de gel, el PPRB presenta una estabilización alrededor de los 600 kGy. De acuerdo con estos resultados, el PPRA es un material más adecuado para obtener un porcentaje de reticulación mayor al 20% al irradiar a más de 600 kGy.

Efecto de mezclar a una misma intensidad de radiación el PPRA con PPV.

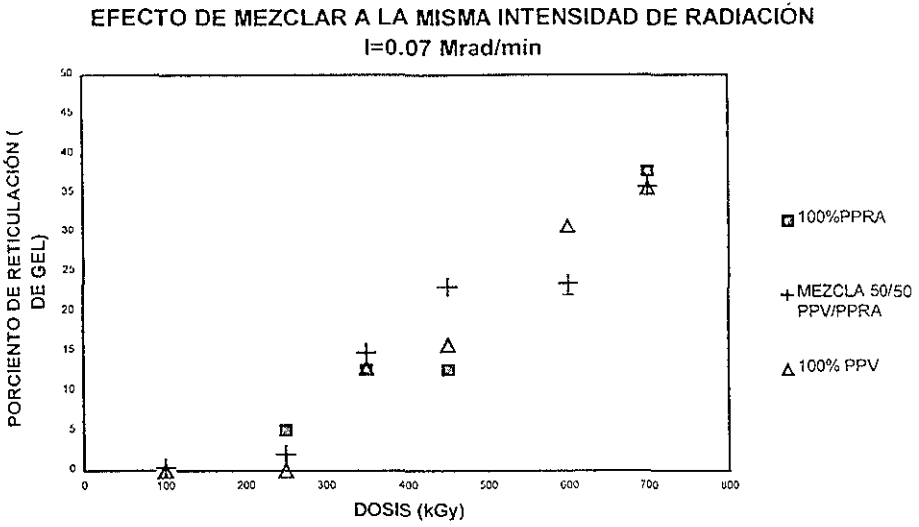


Fig. 5.9 Porciento de Reticulación vs. Dosis

En esta gráfica se aprecia lo similar de las tendencias al reticular los 3 materiales con radiación.

EFFECTO DE LA DOSIS EN 100% PPRA Y EN 50/50 PPRA/PPV  
IRRADIADOS A 0.7 kGy/min

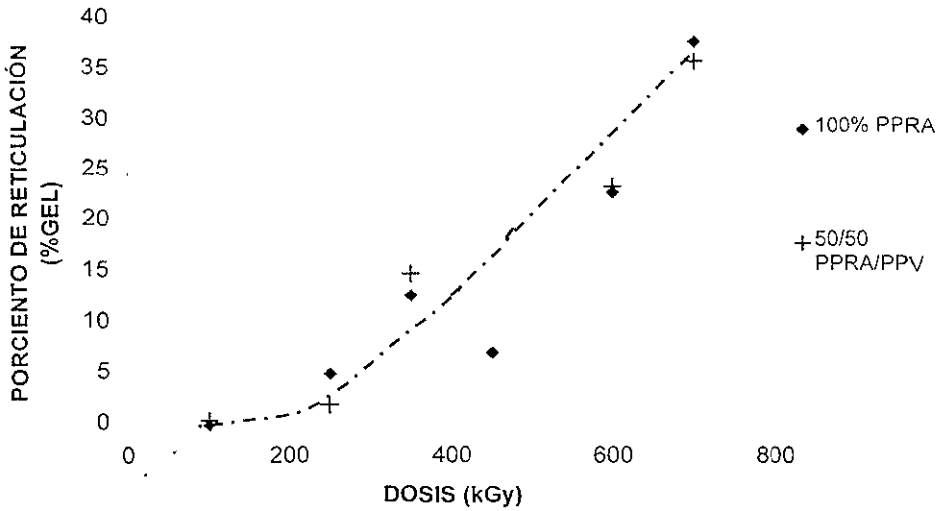


Fig. 5.9 a. Porcentaje de Reticulación vs. Dosis

En esta gráfica es más claro que la mezcla tiene una dosis de iniciación de gel menor o igual al PPRA, lo cual indica que empieza a reticular a menor dosis que el PPV. El comportamiento del aumento en la reticulación al aumentar la dosis, indica que al mezclar estos PP, se obtienen porcentajes de gel muy parecidos al PPRA puro casi en todos los casos.

### EFFECTO DE LA DOSIS EN 100% PPV Y EN 50/50 PPRA/PPV IRRADIADOS A 0.7 kGy/min

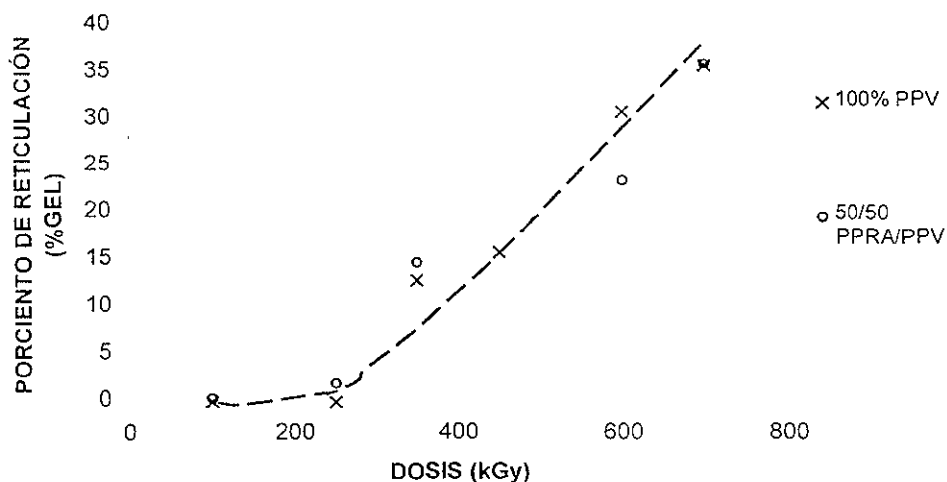


Fig. 5.9 b. Porciento de Reticulación vs. Dosis

En esta gráfica podemos ver que la mezcla con el PPRA presenta una dosis de iniciación de gel menor al PPV. Así mismo se puede apreciar como la mezcla 50/50 del PPV con el PPRA es adecuada para obtener porcentos de reticulación más altos a menores dosis y bajar costos por mezclar el PPV con el reciclado. Como aparece en la gráfica, se incrementa el porciento de gel en algunas dosis, al mezclar con material reciclado a la misma dosis

Algunas otras mezclas con las que se trabajó se muestran a continuación.



EFFECTO DE LA DOSIS EN 100% PPRA Y EN 10/90 PPRA/PPV  
IRRADIADOS A 0.7 kGy/min

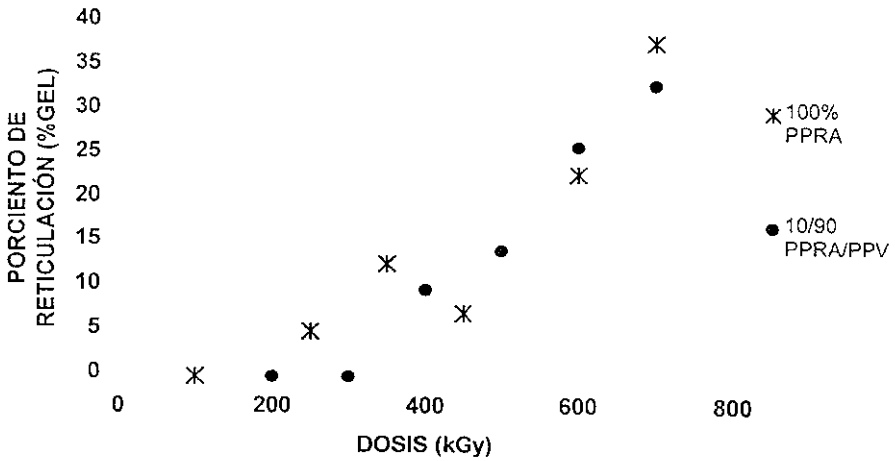


Fig. 5.10 Porcentaje de Reticulación vs. Dosis

En esta mezcla podemos observar el predominio del comportamiento del PPV, ya que la dosis de iniciación de gel es mayor al 100% PPRA. Esto es de esperarse ya que la mayor proporción es de PPV.

EFFECTO DE LA DOSIS EN 10/90 PPRA/PPV Y 50/50 PPRA/PPV  
IRRADIADOS A 0.7 kGy/min

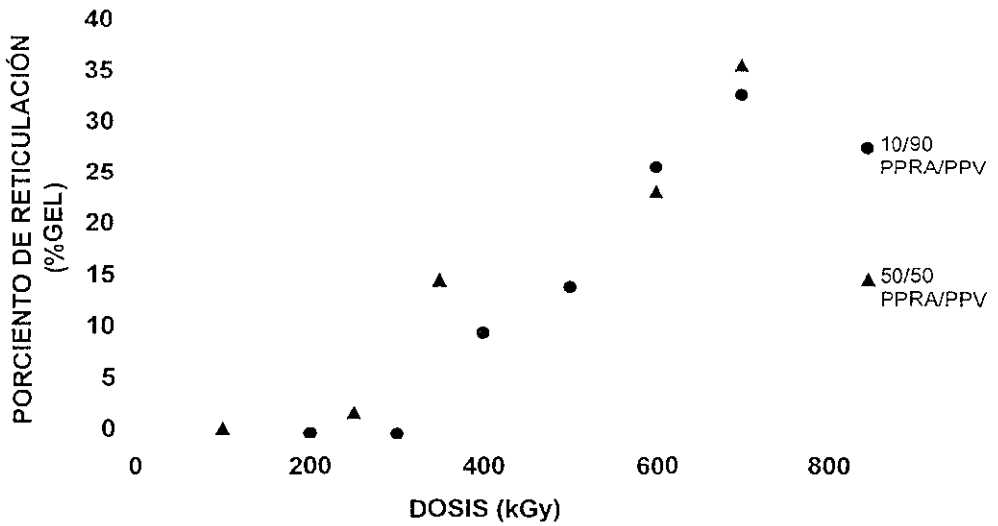


Fig. 5.11a Porcentaje de Reticulación vs. Dosis

Aquí estamos comparando dos mezclas con diferentes proporciones de PPRA y PPV. La mezcla 50/50 presenta una dosis de iniciación de formación de gel menor y una tendencia parecida a la mezcla 10/90.

EFFECTO DE LA DOSIS EN 30/70 PPRA/PPV Y EN 10/90 PPRA/PPV  
IRRADIADOS A 0.7 kGy/min

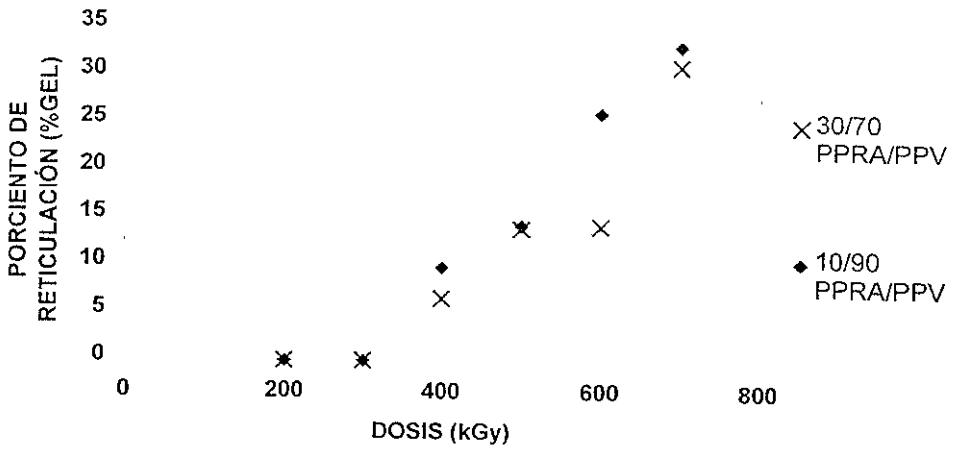


Fig. 5.11b Porcentaje de Reticulación vs Dosis

Se observa que la mezcla 10/90 tiene un comportamiento de formación de gel más uniforme que la mezcla 30/70, lo cual se debe al contenido de PPRA. No obstante, las tendencias son muy parecidas también.

EFFECTO DE LA DOSIS EN 100% PPRA Y EN 30/70 PPRA/PPV  
IRRADIADOS A 0.7 kGy/min

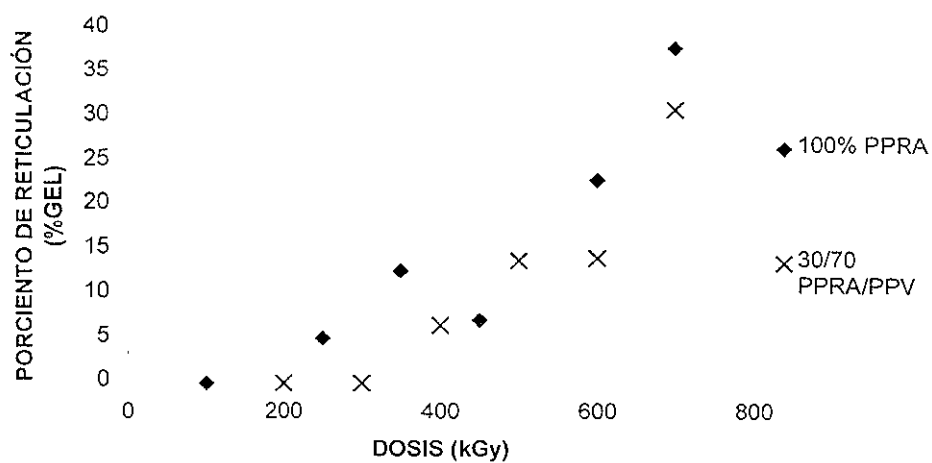


Fig. 5.12 Porcentaje de Reticulación vs. Dosis

En esta figura se observa como la mezcla 30/70 todavía conserva una tendencia más cercana al PPV que al PPRA.

EFFECTO DE LA DOSIS EN 30/70 PPRA/PPV Y 50/50 PPRA/PPV IRRADIADOS A 0.7 kGy/min

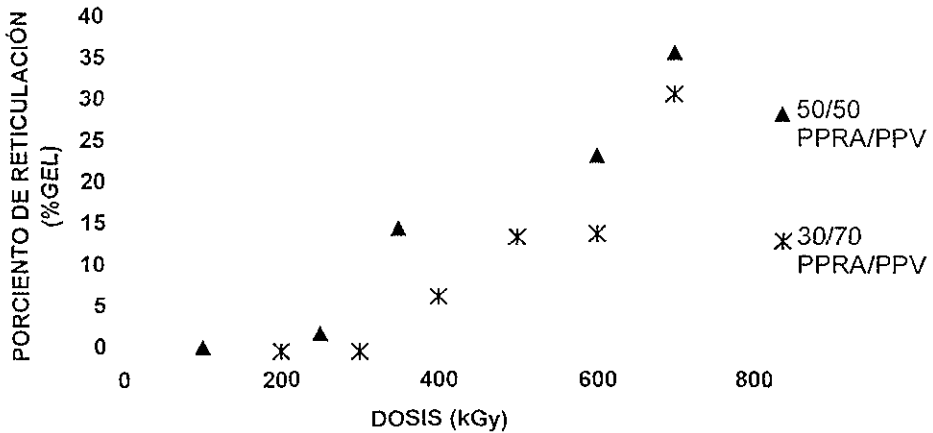


Fig. 5.13 Porciento de Reticulación vs. Dosis

Estas figuras nos permiten comparar diferentes mezclas de PPV con PPRA. La tendencia que más se acerca a la curva de PPV es la de la mezcla 50/50 PPRA/PPV tanto en inclinación como en porcentajes. Después podemos observar que la mezcla 10/90 PPRA/PPV, tiene porcentajes de reticulación más bajos a las mismas dosis que las muestras anteriores. La mezcla 30/70 PPRA/PPV comienza a reticular a una mayor dosis que las demás muestras además de presentar unos porcentajes de reticulación en general más bajos a las mismas dosis que los demás. En este resultado podemos observar que la mezcla 50/50 PPRA/PPV es la que reticula más a menores dosis, por lo que fue la mezcla que se utilizó para los demás estudios y comparaciones.

Efecto de mezclar a la misma intensidad de radiación PPRB con PPV.

EFFECTO DE MEZCLAR PPRB CON PPV IRRADIADO A UNA  
 $I=0.07$  Mrad/min

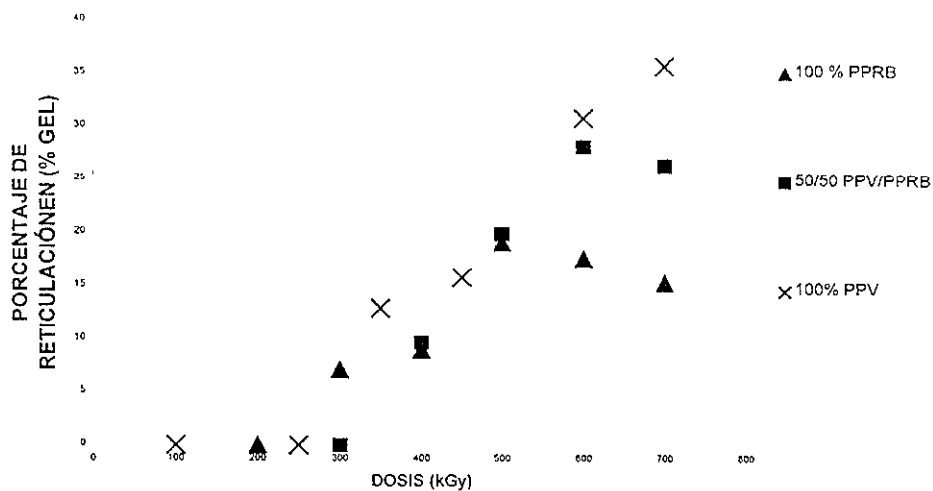


Fig. 5.14 Porcentaje de Reticulación vs. Dosis

Esta figura nos permite percibir menor el crecimiento en los porcentajes de gel al aumentar la dosis de la mezcla 50/50 PPRB/PPV y cómo se acerca más a la curva del PPV que a la del PPRB arriba de los 500 kGy.

EFFECTO DE LA DOSIS EN 100% PPV Y EN 50/50 PPRB/PPV  
IRRADIADOS A 0.7 kGy/min

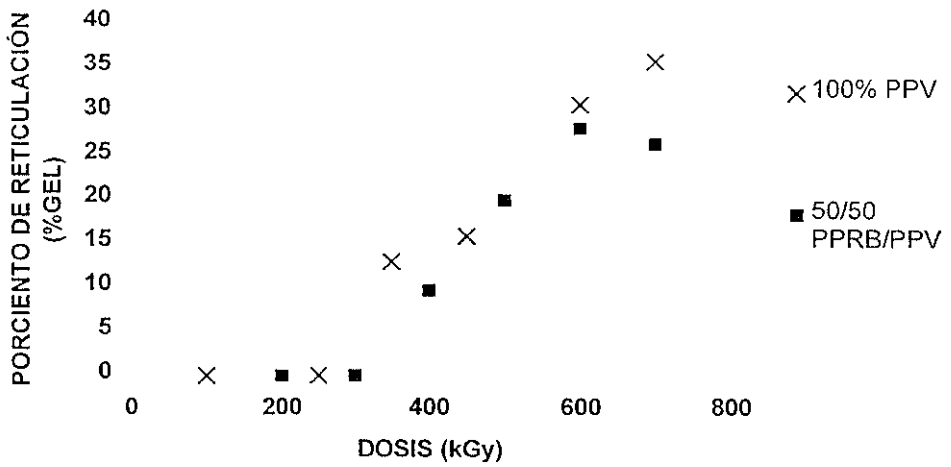


Fig. 5.15 Porcentaje de Reticulación vs. Dosis

Es importante notar el acercamiento de las curvas de los puntos a 600 kGy para luego alejarse a 700 kGy como en el caso del 100% PPRB.

EFFECTO DE LA DOSIS EN 100% PPRB Y LA MEZCLA 50/50  
PPRB/PPV IRRADIADOS A 0.7 kGy/min

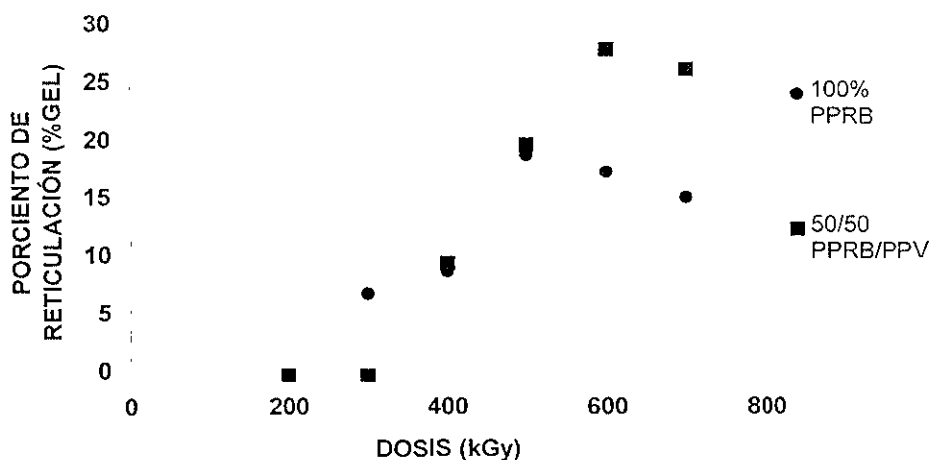


Fig. 5.16 Porcentaje de Reticulación vs. Dosis

En esta figura se observa mejor la tendencia de la mezcla debido a su contenido de PPRB. No obstante, se logran porcentajes mucho más altos con la mezcla que con el PPRB después de los 600 kGy.

En estas figuras se puede apreciar que al mezclar el PPRB con el virgen, la curva de la mezcla sube mucho más rápido que la del PPRB solo. Aunque el PPRB solo, empieza a reticular a menor dosis que la mezcla, después de los 400 kGy el porcentaje de formación de gel de la mezcla es mayor, alcanzando más del 25 % de reticulación a 600 kGy mientras que el PPRB puro no llega ni al 20 % de reticulación. Así pues, se consideró que la mezcla fue muy conveniente para obtener el porcentaje de reticulación de más del 20 %, que es lo que se buscaba.



También se hicieron algunas pruebas de mezclas de PPV con polietileno virgen de alta densidad (HDPEV) y polietileno reciclado de alta densidad (HDPER). Los resultados de porcentaje de reticulación se muestran en la siguiente tabla.

**POLVO Y PELÍCULA**  $I=0.7 \text{ kGy/min}$

**70/30 PPV/HDPEV** % de reticulación

DOSIS	600 kG	59.5 %	PELICULA
DOSIS	600 kG	35 %	POLVO

**70/30 PPV/HDPER**

DOSIS	600 kG	56.6 %	PELICULA
DOSIS	600 kG	41.7 %	POLVO

De esta tabla podemos deducir que la película reticula más al menos a esta dosis. Esto puede deberse al área de contacto con el oxígeno que pudiera existir cerca de las muestras durante la irradiación. El oxígeno produce la oxidación y degradación del polímero originando una menor reticulación. Así mientras que la película sólo tiene 6 caras en contacto con el oxígeno, el polvo presenta una mayor superficie de contacto, promoviéndose de esta manera, más la degradación y menos la reticulación.

ESTADO LIBRE ASOCIADO DE  
PUERTO RICO

## 5.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Las pruebas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) arrojaron los siguientes resultados.

### PUNTOS DE FUSIÓN :

Según la literatura el polipropileno tiene un punto fusión entre 165 y 177 °C<sup>1</sup> según la isotacticidad del polímero. Para un polipropileno con 90 % de isotacticidad se reporta un valor experimental de 169 °C de acuerdo con el Polymer Handbook, lo cual concuerda con los valores obtenidos antes de irradiar por supuesto.

Muestras irradiadas a 25 kGy/min:

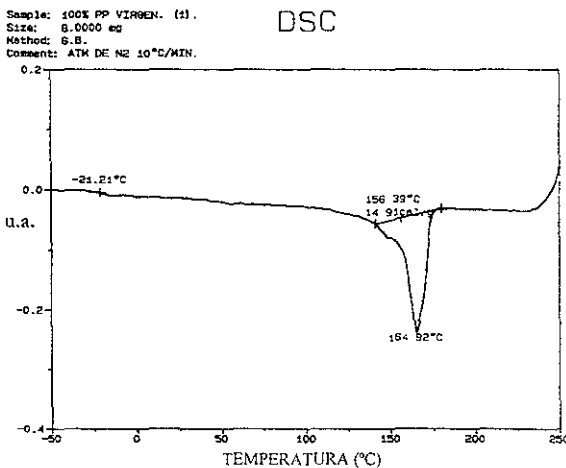
DOSIS (en kGy)	0	300	600	700
100% PPV	165 °C	157.6 y 146 °C	144 y 153.3 °C	153.31 °C
100%PPRA	131.2 y 165.1 °C	130.5 y 156.1 °C	130.8 y 153.2 °C	130.8 y 155.4 °C
50/50PPRA/PPV	132.7 y 165.7 °C	160 °C	140.4 y 154.5 °C	153.1

Muestras irradiadas a 0.7 kGy/min:

DOSIS (en KGy)	0	300	700
100%PPRB	116.1 y 165 °C	114.8, 138 y 149 °C	114.3 y 143 °C
50/50 PPRB/PPV	117.3 y 165.2 °C	148.2 y 154.6 °C	143 y 151.3 °C

En las siguientes figuras se aprecian más fácilmente los casos de separación o compatibilización de los aditivos con el polipropileno.

### 100% PPV



Esta figura claramente muestra el punto de fusión del PP virgen sin irradiar. Como puede observarse existe un pequeño pico que puede ser un aditivo. El punto de fusión principal es 164.9 °C que corresponde al PP y el pequeño pico es de 156.4°C que podría ser de un aditivo. En esta muestra no tenemos reticulación alguna.

Figura 5.17 Calorimetría Diferencial de Barrido.

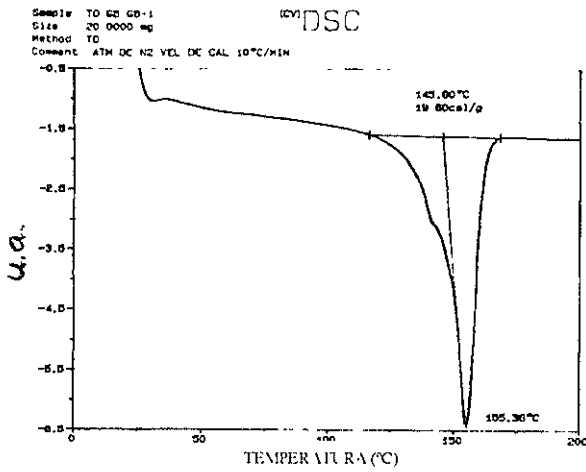


Figura 5.18 Calorimetría Diferencial de Barrido.

Este es 100% PPV irradiado a 0.7 kGy/min a una dosis de 250 kGy

Los puntos de fusión son 145.6 °C y 155.4°C

En este caso la irradiación repercute en la disminución de ambos puntos de fusión. Esto probablemente se deba a una degradación del material por oxidación ya que no hay reticulación. Esta reacción puede ser causada por el oxígeno que haya quedado dentro de las bolsas de las muestras

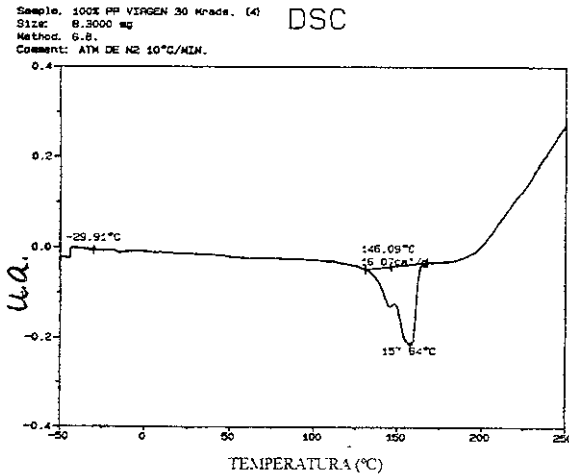


Figura 5.19 Calorimetría Diferencial de Barrido.

Al irradiar a 300 kGy a una intensidad de radiación de 25 kGy/min, vemos que el material sufre cambios.

Los puntos de fusión ahora son de 145.1 y 157.6 °C.

El cambio es pequeño pero el punto de fusión aumentó con respecto a la muestra anterior que fue irradiada a otra intensidad de radiación. Con respecto al PPV sin irradiar, el punto de fusión disminuyó de manera importante. Esto probablemente se deba a una disminución en la cristalinidad. A esta dosis todavía no hay formación de gel.

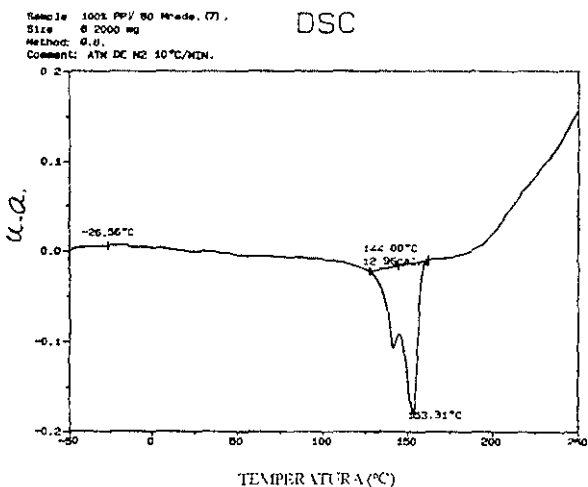


Figura 5.20 Calorimetria Diferencial de Barrido.

Este es 100% PPV irradiado a 25 kGy/min a 600 kGy

En este caso los puntos de fusión son 144°C y 153 31°C. Existe una disminución en el punto de fusión con respecto a la muestra irradiada a 300 kGy a la misma intensidad de radiación.

A esta dosis quizás también la cristalinidad disminuye y ya existe formación de gel.

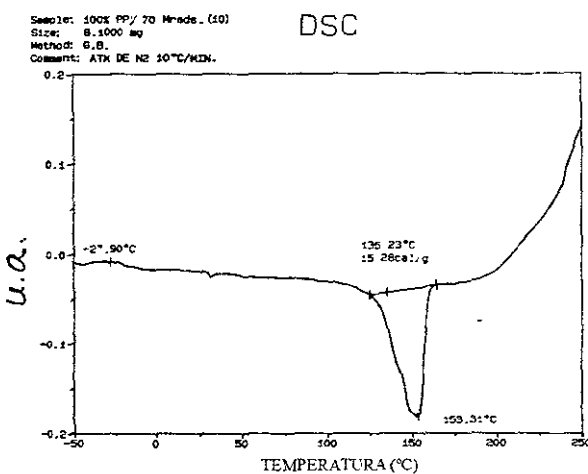


Figura 5.21 Calorimetría Diferencial de Barrido.

El PPV irradiado a 700 kGy a 25 kGy/min, presenta un punto de fusión de 153 31°C muy marcado y una leve marca de 135 3°C.

Se nota una compatibilización de ambos compuestos, ya que sólo un punto de fusión puede distinguirse claramente

Aun cuando el punto de fusión no cambió con respecto a la muestra anterior. El aumento de porcentaje de gel indica que las moléculas siguen entrelazándose. Probablemente la energía de irradiación se consume en la formación de dichos enlaces y la cristalinidad siga bajando

## 100 % PPRA

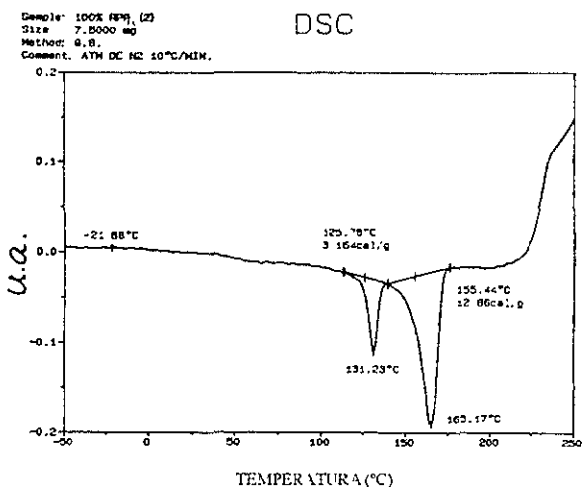


Figura 5.22 Calorimetria Diferencial de Barrido.

Este resultado es de una muestra de 100% PPRA sin irradiar. Tiene 2 puntos de fusión: 131.23°C y 165.17°C.

La aparición de dos puntos de fusión nos deja ver que existen al menos dos compuestos diferentes en la muestra. De acuerdo con la literatura, el primer punto de fusión indica que el polipropileno contiene un aditivo con polietileno, probablemente un modificador de impacto. Este es uno de los aditivos más comunes en los materiales de polipropileno.

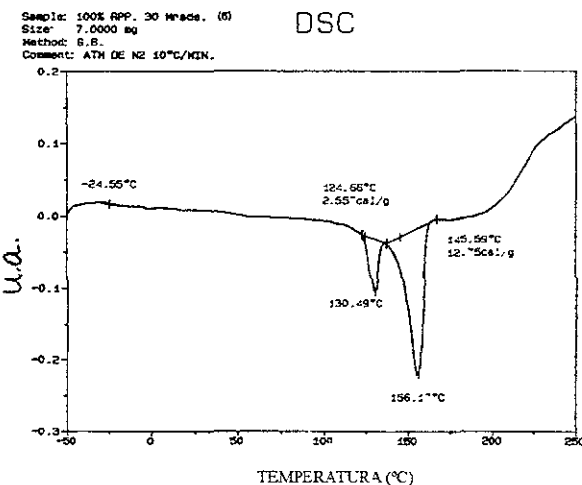


Figura 5.23 Calorimetria Diferencial de Barrido.

Esta muestra es 100% PPRA irradiado a 25 kGy/min con una dosis de 300 kGy. Los puntos de fusión son: 130.46°C y 156.17°C.

De acuerdo con los resultados de porcentaje de gel, al ser irradiado el polímero a esta dosis todavía no existe una reticulación importante entre las moléculas, así que es probable que exista algo de degradación pues los puntos de fusión disminuyeron y la cristalinidad quizás también.

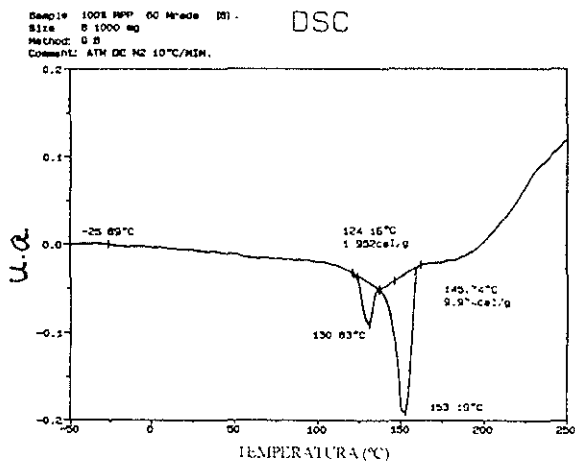


Figura 5 24 Calorimetría Diferencial de Barrido

Al llegar a los 600 kGy, se puede apreciar en el PPRa un cambio notable en los puntos de fusión que ahora son: 130.83°C y 153.19°C

De acuerdo con los resultados de la formación de gel, existe ya una reticulación importante a esta dosis, lo que modifica el punto de fusión. Así mismo, la cristalinidad baja más al existir nuevas uniones entre moléculas provocando una disminución en el punto de fusión.

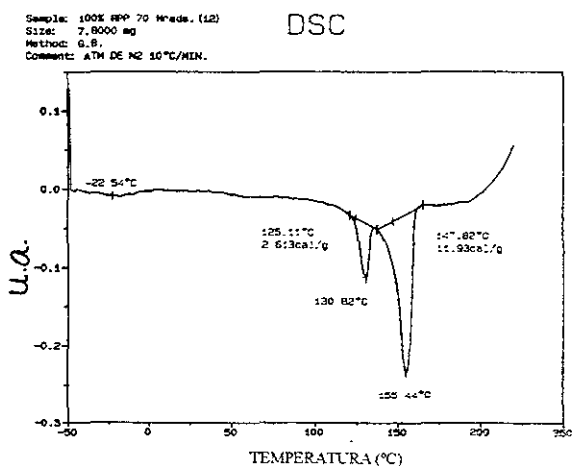


Figura 5 25 Calorimetría Diferencial de Barrido

Al irradiar a 700 kGy, los puntos de fusión son 130.82 y 155.44 °C.

El aumento en el punto de fusión del polímero probablemente se deba al aumento en el porcentaje de gel formado.

100% PPRB

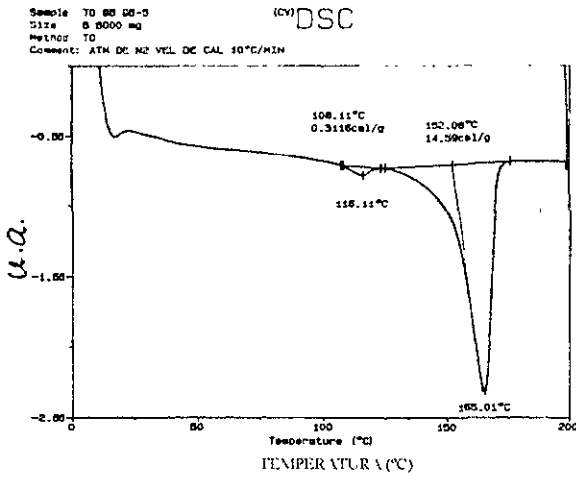


Figura 5.26 Calorimetria Diferencial de Barrido

Este material es 100% PPRB  
Por los puntos de fusión se  
puede apreciar que este material  
también tiene algún aditivo

Los puntos de fusión son  
116.1°C y 165 °C

El aditivo probablemente es  
TiO<sub>2</sub>.

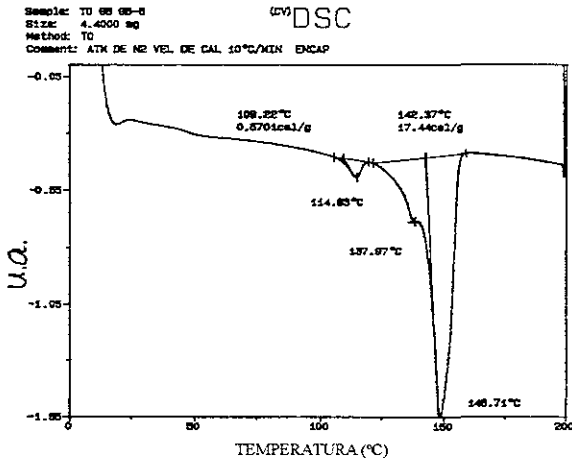


Figura 5 27 Calorimetria Diferencial de Barrido.

Al irradiar a una dosis 300 kGy a  
una razón de dosis de 0.7  
kGy/min observamos que el  
polimero presenta otro pico que al  
parecer es de algún compuesto  
que se está separando.

Aunque ya hay reticulación, el  
punto de fusión disminuye porque  
tal vez se está perdiendo  
cristalinidad

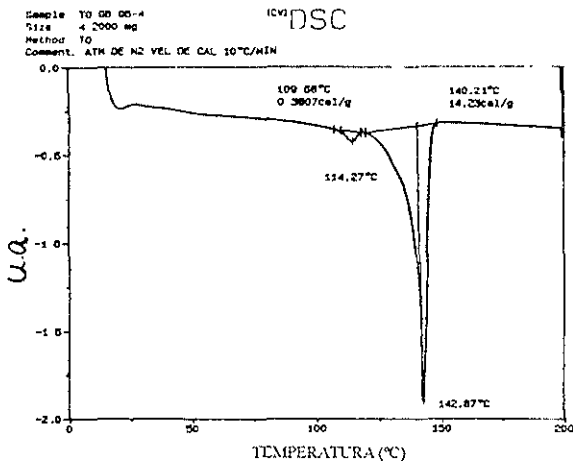


Figura 5.28 Calorimetría Diferencial de Barrido.

Esta muestra irradiada a 700 kGy y 0.7 kGy/min, presenta dos puntos de fusión 114.3 °C y 143 °C.

La radiación hace que se formen enlaces nuevos entre las moléculas o quizás injertos y se compatibilizan los compuestos que se estaban separando en la muestra anterior. Además a esta dosis ya existe más del 15% de reticulación, lo que confirma lo anterior.

No obstante, el punto de fusión del PP disminuyó lo cual se deba quizás a que los radicales formados y los nuevos enlaces, bajen la cristalinidad del compuesto pero no mucho porque los nuevos enlaces elevan el p f

50/50 PPRA/PPV

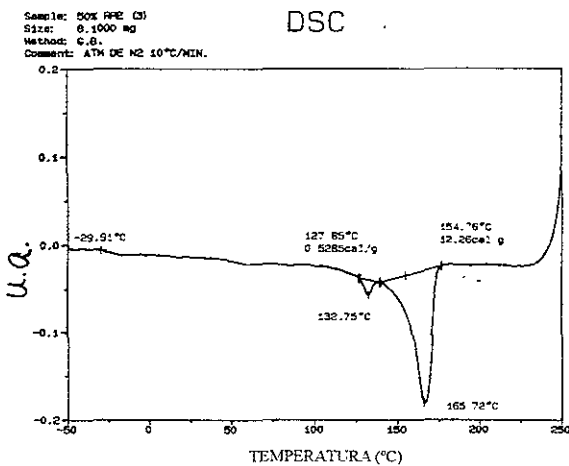


Figura 5.29 Calorimetría Diferencial de Barrido

Esta figura nos permite observar una mezcla 50/50 PPRA/PPV. Los dos puntos de fusión son 132.7 y 165.7 y nos indican que hay otro compuesto en la muestra. Este compuesto se presume que es un modificador de impacto o bien un lubricante polietilénico



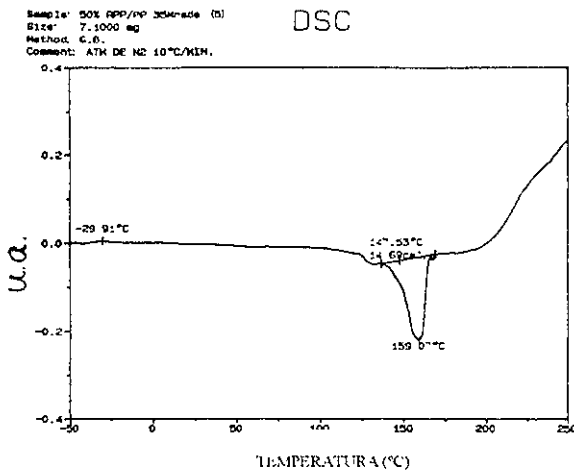


Figura 5.30. Calorimetría Diferencial de Barrido

Al irradiar a 350 kGy, los puntos de fusión se unen en uno a 160°C

Podemos observar que existe compatibilización y hay una disminución en el punto de fusión del polímero. A esta dosis ya existe una reticulación mayor al 10% y la disminución en el punto de fusión es probable que indique que la cristalinidad sigue bajando.

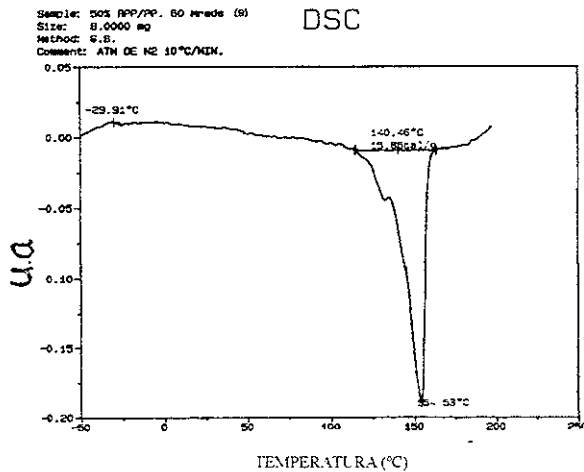


Figura 5.31 Calorimetría Diferencial de Barrido.

Los puntos de fusión son 140.4 y 154 °C. Esta muestra de 50/50 PPRA/PPV, está irradiada a 600 kGy. Aparece un pequeño pico que podría ser un compuesto formado por el reacomodo de las moléculas y radicales. A esta dosis existe un aumento en el % reticulación pero el punto de fusión sigue disminuyendo, lo que indica sigue predominando la degradación. Otra posibilidad es que la cristalinidad esté bajando y con ella el punto de fusión.

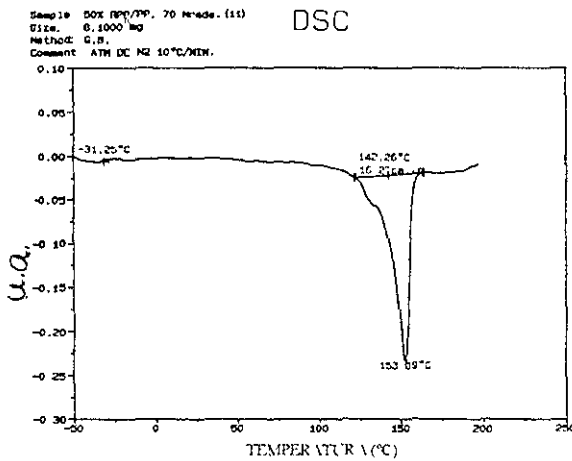


Figura 5.32 Calorimetría Diferencial de Barrido.

Aquí observamos que a 700 kGy, la mezcla se compatibiliza aun más y tenemos un punto de fusión más definido de 153.1 °C

Quizás se esté injertando el aditivo en el polipropileno Hay mayor formación de gel y el punto de fusión no cambia mucho con respecto a la muestra anterior Esto posiblemente se deba a que la reticulación está al parejo del efecto que causa la disminución de cristalinidad

### 50/50 PPRB/PPV

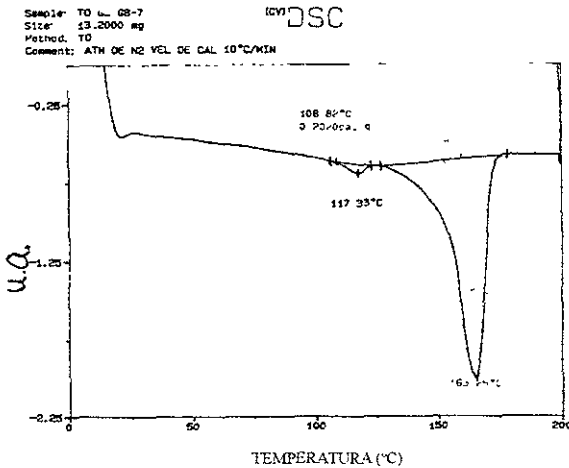


Figura 5.33 Calorimetría Diferencial de Barrido.

Este material es una mezcla 50/50 PPRB/PPV sin irradiar En este caso también tenemos 2 puntos de fusión debido a la mezcla que muy probablemente tenga un aditivo que por la temperatura de fusión puede ser un modificador de impacto con polietileno de alta densidad. Los puntos de fusión son 117.3°C y 165.2 °C.

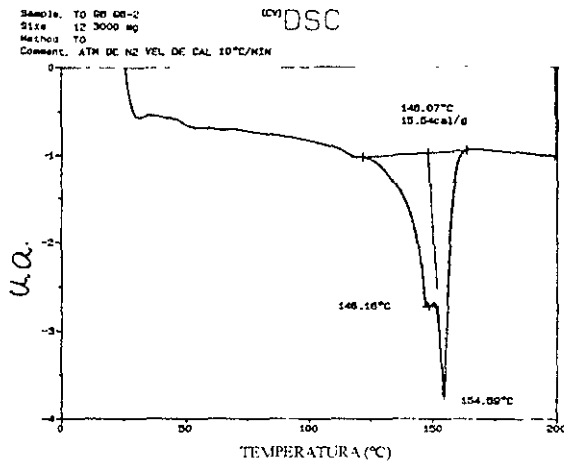


Figura 5 34 Calorimetría Diferencial de Barrido.

Este material es una mezcla 50/50 PPRB/PPV pero irradiada a una dosis de 300 kGy y una razón de dosis de 0.7 kGy/min

Los puntos de fusión son 148.1°C y 154.6°C  
 Una vez más vemos que los puntos de fusión se acercan por el efecto de la radiación. El punto de fusión del aditivo aumenta. Las moléculas se reacomodan y como no hay reticulación a esta dosis, al parecer la radiólisis domina en el PP y por esto es que el punto de fusión del PP baja. Quizás el aditivo esté aumentando su cristalinidad y por lo tanto su punto de fusión

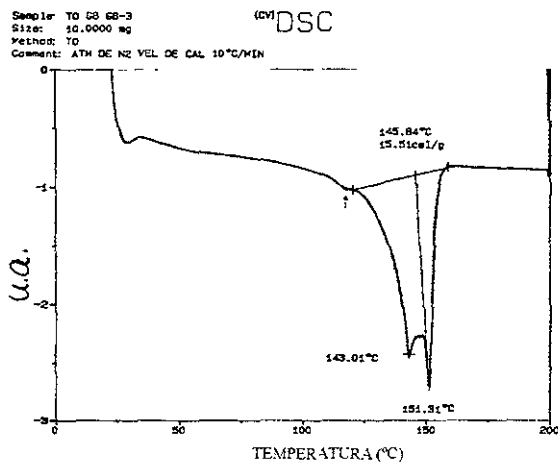


Figura 5 35 Calorimetría Diferencial de Barrido

Esta muestra ya fue irradiada a 700 kGy a una  $I = 0.7$  kGy/min. Los puntos de fusión son 143°C y 151.3°C

A esta dosis ya se obtiene una reticulación importante de más del 25%. El punto de fusión del PP disminuye indicando que quizás sigue bajando la cristalinidad. En el caso del aditivo, el punto de fusión disminuye, lo que quizás indica que se está degradando ahora

## 5.2 ESPECTROS DE INFRARROJO

Las figuras mencionadas están en las siguientes páginas. La figura 5.36 nos permite comparar los 3 polipropilenos con los que estamos trabajando. El PPV y el PPRA tienen espectros muy parecidos. El PPRB en cambio, presenta un pico más grande en la banda de 1570 y alrededor como en la 1600. Lo que podríamos encontrar también son los diferentes aditivos y la tacticidad de cada polipropileno.

De las gráficas de la figura 5.37 de 100 % PPV a diferentes dosis podemos concluir que al irradiar el PP, la banda de doble ligadura C=C que es  $1710\text{ cm}^{-1}$  presenta también un desplazamiento a  $1730$  debido a la formación posible de dobles ligaduras conjugadas  $(C=C)_n$ . A una dosis de 350 kGy aparece una banda en  $1657\text{ cm}^{-1}$  (C=O).

El PPRA está en la figura 5.38, irradiado a 25 kGy/min, presenta un desplazamiento de la banda de  $1710\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a dobles enlaces C=C a la banda en  $1739\text{ cm}^{-1}$  debido a la formación de dobles ligaduras conjugadas  $(C=C)_n$ . Probablemente contenga algún fenol por presentar una banda en 3300 y otra en 1164, que son aditivos antioxidantes muy comunes.

En la figura 5.39 que es de 100% PPRB podemos observar a 0kGy una banda en  $1650\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a un grupo carbonilo (C=O) probablemente éste sea un indicio de envejecimiento, disminuye a 350 kGy probablemente debido a radiólisis del PP y se vuelve a presentar a 700 kGy por posteriores fenómenos de oxidación probablemente.

La figura 5.40 que es de la mezcla 50/50 PPV/ PPRA irradiado a 25 kGy/min, sufre un desplazamiento igual de  $1710\text{ cm}^{-1}$  a  $1739$  por lo que se presume que de dobles enlaces pasan a ligaduras conjugadas. Además la banda de los (C=O) a los 700 kGy manifiesta la posibilidad de alguna oxidación provocada por la radiación.

En la mezcla de 50 /50 PPV/PPRB irradiadas a 0.7 kGy/min (Figura 5.41), se distinguen unas bandas muy pequeñas a una longitud de onda de 1740 y  $1637\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a (C=C) y (C=O) respectivamente. Esto puede deberse a efectos de envejecimiento, impurezas o aditivos. Cuando irradiamos a 300 kGy y a 700 kGy, aumentan las intensidades de las bandas por el efecto de la radiación tanto del (C=C) debido a los efectos de la radiólisis pues se pierden 2 radicales de hidrógeno para formar dobles ligaduras o un radical alquilo proveniente de la radiólisis de un metilo en el carbón tetrasustituido; y un hidrógeno con un hidrógeno del carbono vecino, y el grupo carbonilo aumenta por efectos de oxidación.

La figura 5.42 es de la mezcla 30/70 PPRA/PPV irradiadas a 0.7kGy/min. Pueden apreciarse la formación de varias bandas. Existe corrimiento también de  $1711$  a  $1739\text{ cm}^{-1}$  debido a la formación de dobles enlaces conjugados a partir de dobles enlaces. A 300 kGy hay una banda en 1650 de C=O.

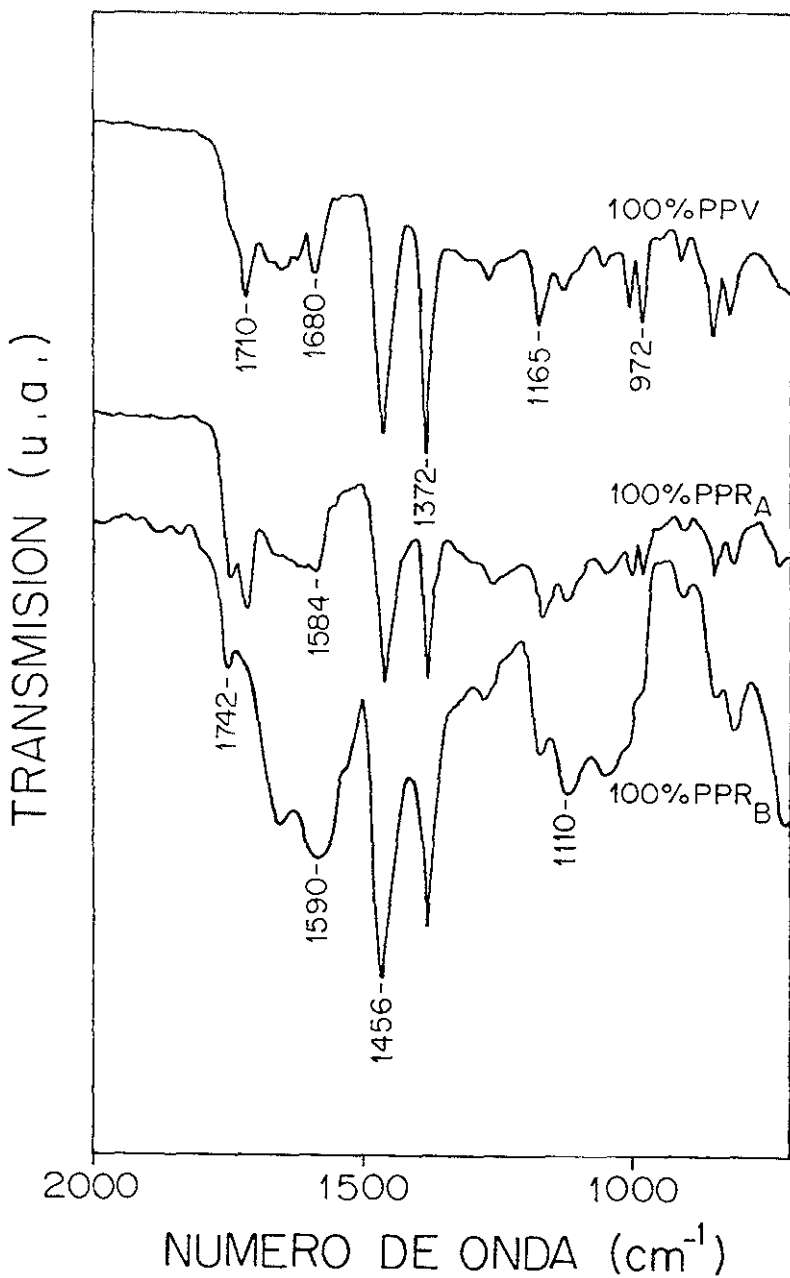


Fig.5.36 Espectro IR de las diferentes PP sin irradiar

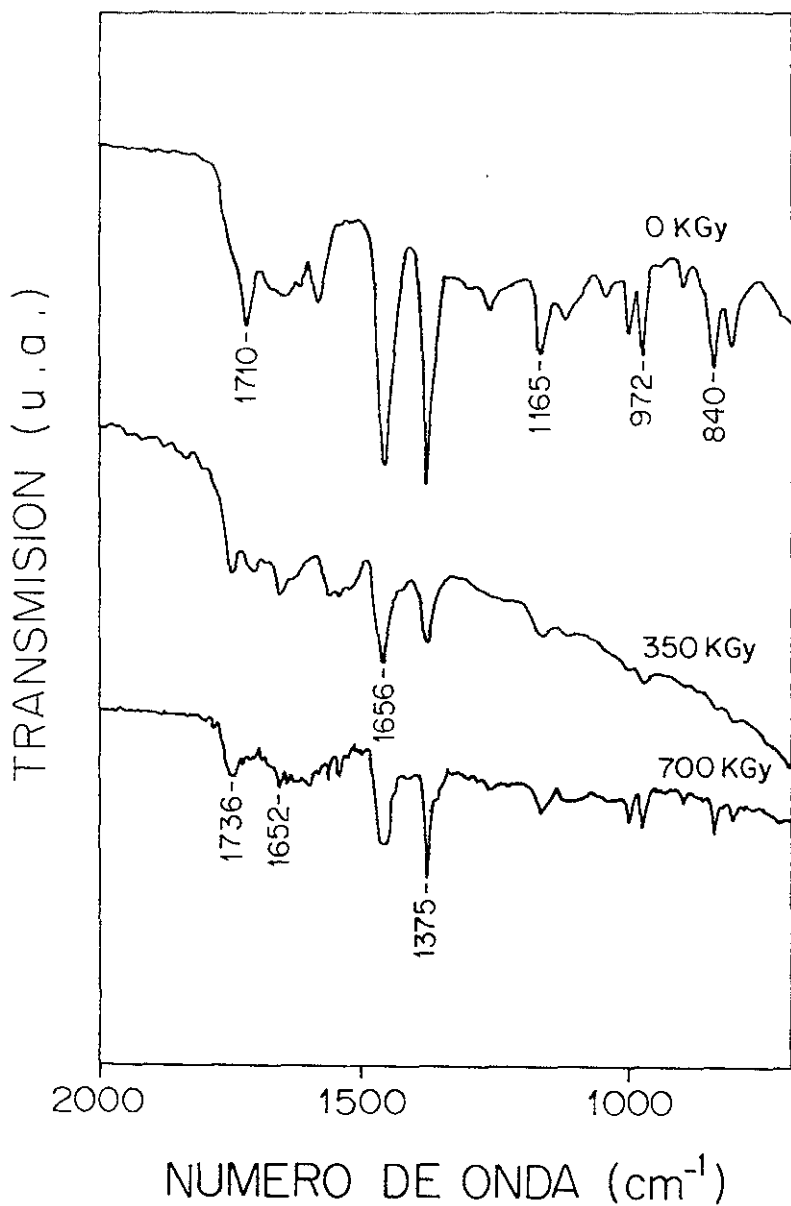


Fig. 5.37 Espectro IR de 100% PPV irradiado a 25 KGy/min.

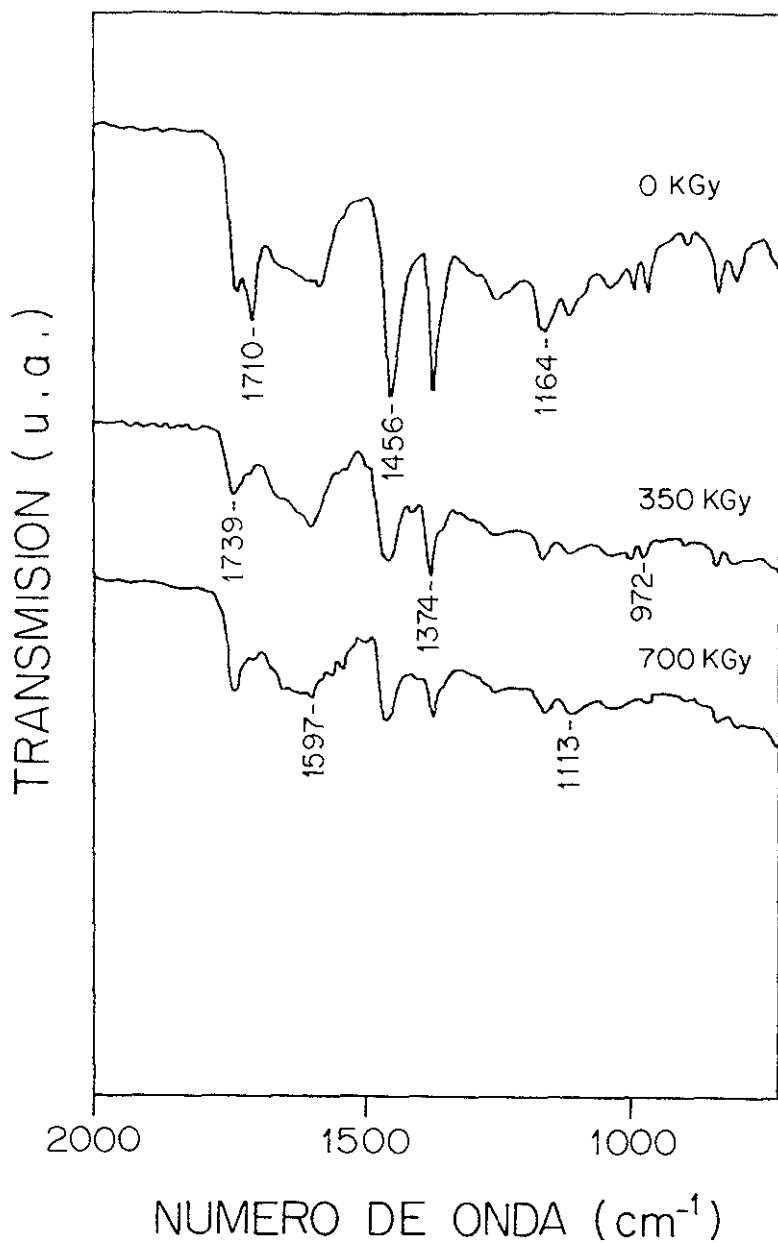


Fig . 5.38 Espectro de IR de la mezcla 100% PPR<sub>A</sub> irradiado a 25 KGy/min .

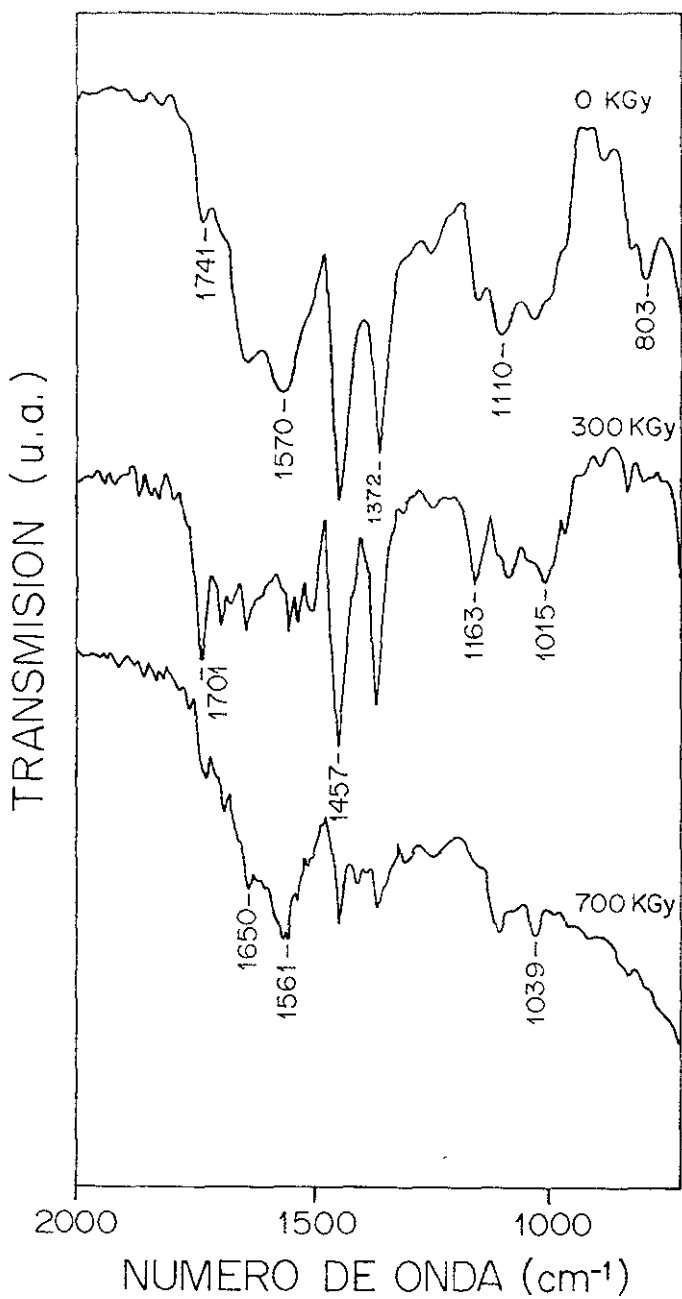


Fig. 5.39 Espectro de IR de 100% PPR<sub>B</sub> irradiado a 0.7 KGy/min.



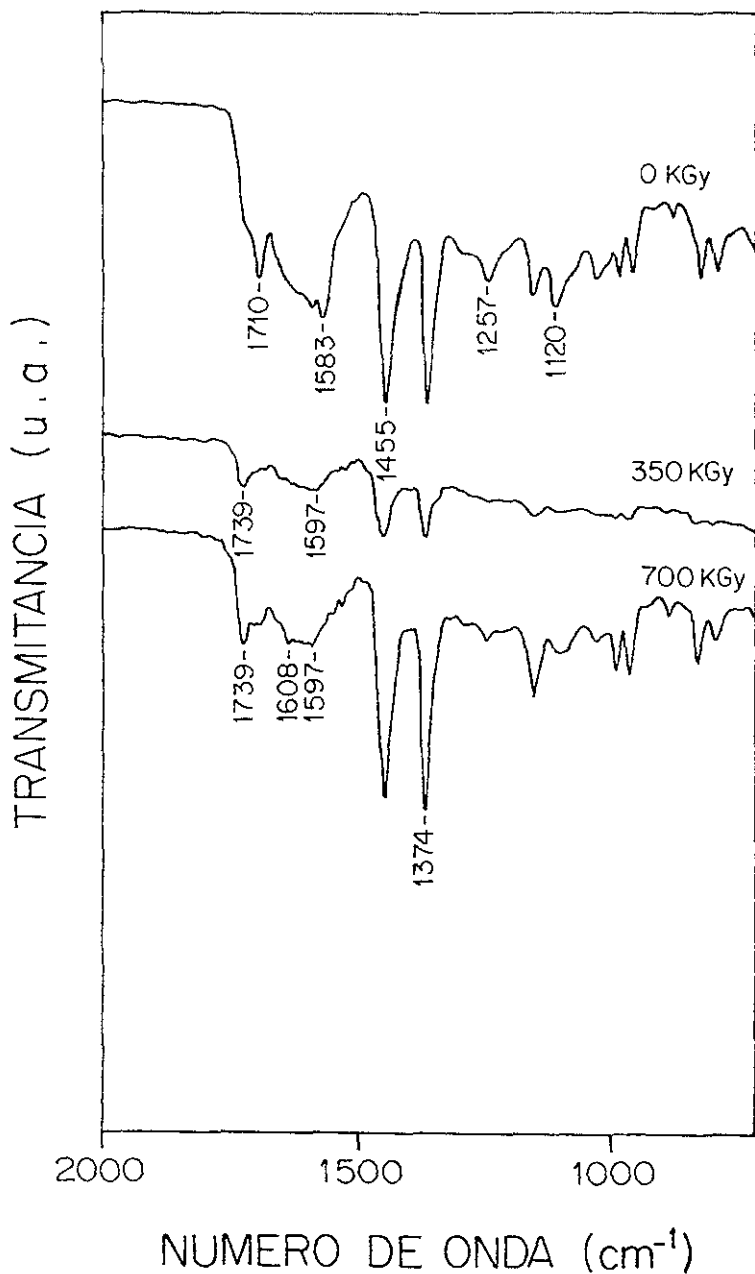


Fig. 5.40 Espectro de IR de la mezcla 50/50 · PPR<sub>A</sub>/PPV irradiado a 25KGy/min.

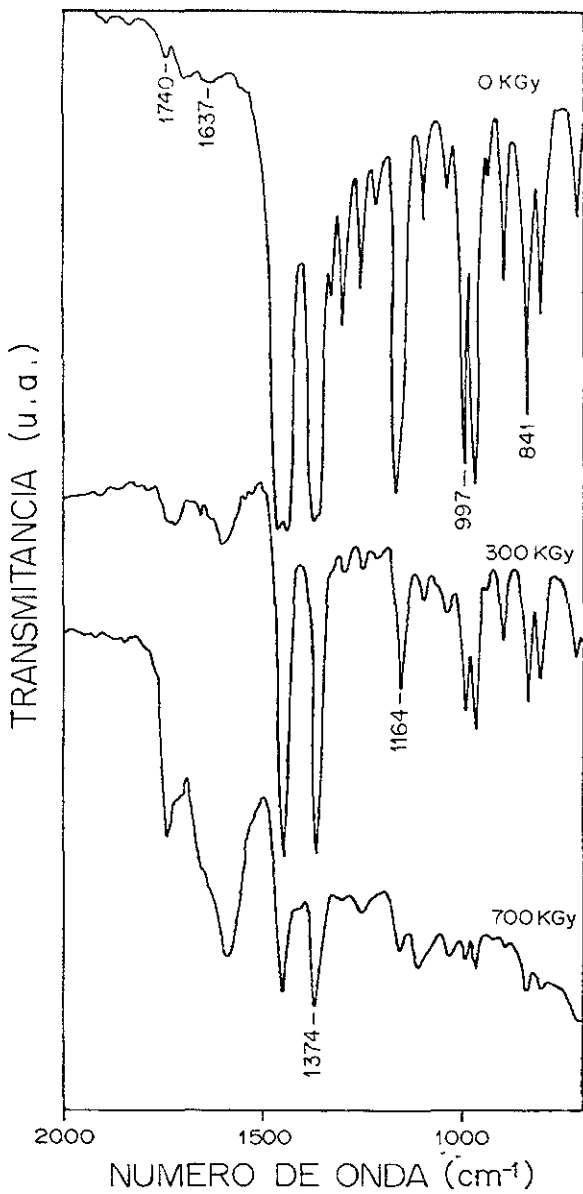


Fig. 5.41 Espectro IR de la mezcla 50/50 PPR<sub>B</sub>/PPV irradiado a 0.7 KGy/min .

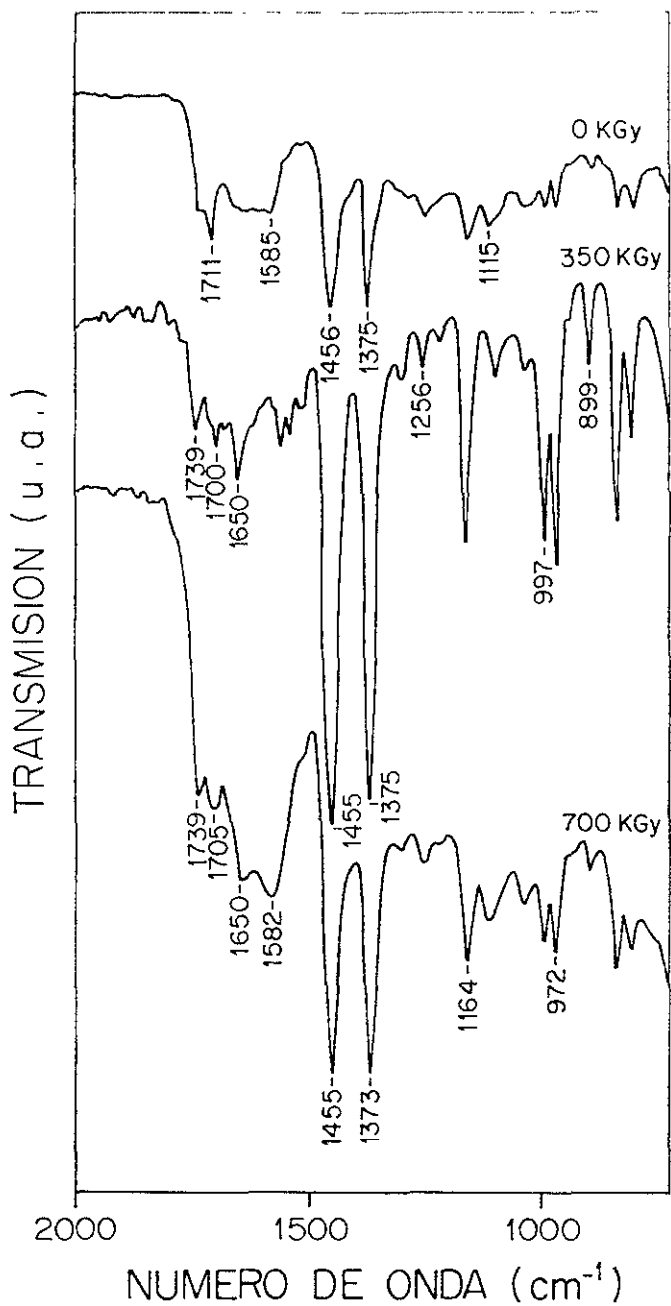
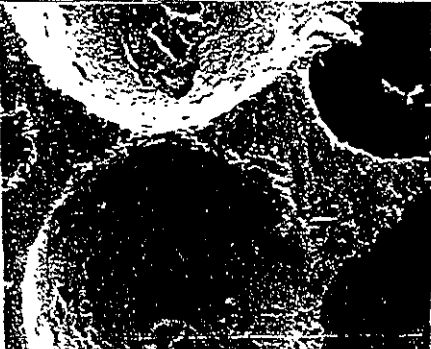
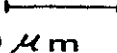
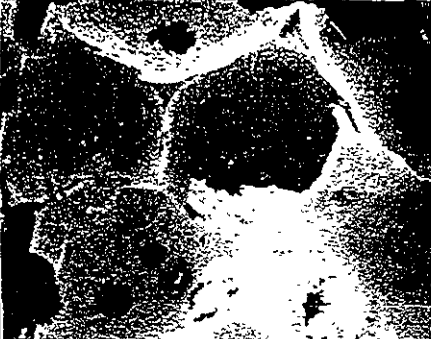

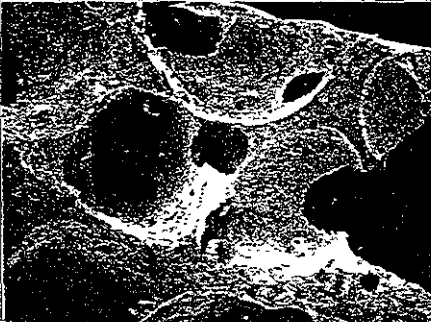
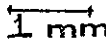



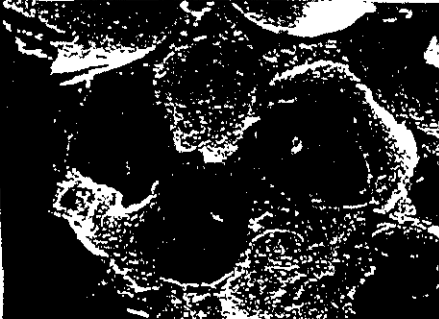




Fig. 5.42 Espectro de IR de la mezcla 30/70  $\frac{\text{PPRA}}{\text{PPV}}$  irradiado a 0,7KGy/min.

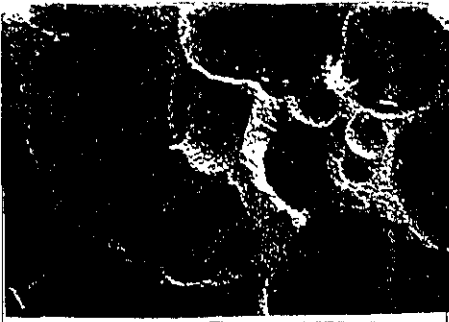

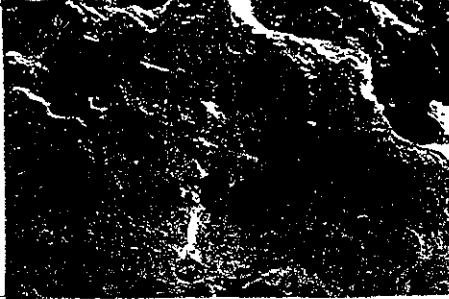
### 5.3 ESPUMADOS

Con los polvos irradiados se hicieron después espumados, todos con 5% AZO como agente espumante, para estudiar su utilidad en la producción de éstos. Los resultados fueron los siguientes:

TABLA DE ESPUMADOS ( $I= 0.7 \text{ kGy/min}$ )

MUESTRA	DOSIS (kGy)	CARACTERISTICAS	
100% PPV	0	En esta muestra las burbujas son pequeñas y muy homogéneas. La consistencia es dura y rígida. Al parecer la reticulación fue muy homogénea como las burbujas.	 <p style="text-align: center;">   <b>500 <math>\mu\text{m}</math></b> </p>
100% PPV	600	Este espumado esponjó sólo encima y la mayor parte del polímero se asentó formando una costra dura. La parte esponjada está muy frágil pues las burbujas son más grandes conforme se alejan de ese fondo duro. Su color es ocre semitransparente.	 <p style="text-align: center;">   <b>1 mm</b> </p>
100% PPV	1000	El espumado es muy duro y rígido. Las celdas son de tamaño pequeño todas pero no muy parejo. Su color es ocre semitransparente.	 <p style="text-align: center;">   <b>1 mm</b> </p>

100% PPRA	0  	Esta muestra tiene burbujas homogéneas, regulares y pequeñas . Su consistencia es rígida pero no es quebradiza. El color es beige opaco. Las burbujas son las más homogéneas de todas las muestras.	
100% PPRA	600  	En este caso las burbujas son muy irregulares y en una cara varias burbujas se colapsaron y se hizo un hoyo grande. Está rígida y quebradiza. Tiene pedazos frágiles u pedazos duros, lo cual puede deberse a que no se reticuló homogéneamente la muestra. Tiene un color café opaco.	
100% PPRA	1000	Esta muestra no esponjó mucho, tiene como 2 mm de alto, está compacta, rígida, dura y las burbujas son muy pequeñas e irregulares . Al parecer se reticuló tanto que no lograron inflarse las burbujas.	
50/50 PPV/PPRA	0  	Esta muestra presenta burbujas grandes e irregulares. Tiene una burbuja muy grande que ocupa casi la mitad del total.	

50/50 PPV/PPRA	600	El espumado está muy rígido pero quebradiza, las celdas son redondas y casi totalmente homogéneas a excepción de una que otra burbuja grande. Su color es beige opaco.	
50/50 PPV/PPRA	1000	Esta muestra está muy dura y rígida en algunas partes. Las burbujas son medianas e irregulares. El color es café semitransparente. Aparentemente parte del material se degradó y por eso hay partes quebradizas y otras duras.	
70/30 PPV/HDPEV	600	Esta muestra no formó burbujas, está apelmazada, muy dura y muy quebradiza. Es de color amarillo semitransparente.	
70/30 PPV/HDPER	600	Esta muestra no formó burbujas. El polímero está comprimido, no tiene burbujas y está muy duro. Su color es amarillo semitransparente.	

<sup>1</sup> Driver Walter E, *Química y Tecnología de los Plásticos*, CECSA, 1982, México.

## CAPÍTULO VI.

### CONCLUSIONES

Al irradiar diferentes grados de polipropileno virgen y reciclado en una atmósfera de nitrógeno, se obtiene entrecruzamiento del polímero.

*La dosis de iniciación de formación de gel así como el comportamiento del aumento de formación de gel, varía con la razón de dosis de irradiación. No se observa diferencia apreciable en el proceso de reticulación entre el PPV y la mezcla 50/50 con el PPRA.*

*Los puntos de fusión de las muestras bajaron al aumentar la dosis a una misma razón de dosis aun cuando ya existía entrecruzamiento. Esto nos hace suponer que la radiación provoca radiólisis y luego quizás algunas moléculas se injerten y después empieza y aumenta el entrecruzamiento disminuyendo la cristalinidad. Esta disminución coincide con los resultados de la cristalinidad medida por Rayos X de la muestra irradiada a 1000 kGy.*

Los tres materiales utilizados en esta tesis, contienen algún aditivo que probablemente sea un modificador de impacto o bien un lubricante polietilénico por sus puntos de fusión experimentales.

El PPRB presenta una curva de reticulación de pendiente menor al PPRA y al PPV, probablemente debido a diferentes aditivos que contenga la muestra y a la presencia de  $TiO_2$ .

Al hacer las películas e irradiar, el material se vuelve quebradizo por lo que no fue posible realizar pruebas mecánicas. En general el PP debe contener aditivos para disminuir su rigidez.

Los espumados preparados a partir de PP virgen y de PPV/PPRA sin irradiar dieron buenos resultados, pero al efectuar algunos ensayos con PP y HDPE se encontraron mejores espumados.

El PPV mezclado con reciclado puede reticularse fácilmente, algunas veces dando los mismos resultados como sucedió con el PPV y la mezcla PPRA/PPV (Figura 5.9) aunque no para su uso en la formación de espumados, pero sí en aquellos procesos en los que se utilicen con plastificantes que disminuyan la rigidez de las muestras.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- \* Adem E , *Preservación de Alimentos con Radiación. Efecto de Electrones de 1 MeV sobre Jugo de Naranja*, Tesis UNAM, Facultad de Ciencias, 1968.
- \* Ávalos Borja Miguel, Gradilla Israel, *El Microscopio Electrónico de Barrido como Herramienta en la Investigación*, Revista ConCiencia, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada B C , México, 1991
- \* Ávalos Borja Miguel, Gradilla Israel, *¿Qué es y para qué sirve un espectrómetro de Rayos X?*, Revista Divulgare, Junio/Agosto 93, México, 1993
- \* Billmeyer Fred W , *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons, Inc , New York and London, 1971
- \* Burillo G , Adem E , *Polyethylene Foams*, Polymeric Materials Encyclopeida, Vol. 8, CRC Press, USA, 1996
- \* Buenfil Burgos A.E , *Uso de Películas de Tinte Radiocrómico como Dosímetros Secundarios*, Tesis, UNAM, Facultad de Ciencias, 1982
- \* Carrillo, J.D., *Cambio en las Propiedades del Polietileno Reciclado Mediante su Irradiación con Electrones*, UNAM, Facultad de Química, México, 1998
- \* Denisov, E T , *Reactivity of Polyfunctional Compounds in Radical Reactions*, Usp. Khimii, 1985
- \* Driver Walter E., *Química y Tecnología de los Plásticos*, CECSA, 1982, México
- \* Frisch Kurt C and Saunders JH , *Plastic Foams in two parts*, Marcel Dekker Inc., 1972, USA
- \* *Enciclopedia del Plástico*, Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI), 1994, México.
- \* Harris Daniel C , *Análisis Químico Cuantitativo*, Grupo Editorial Iberoamérica, 1992, México
- \* Johnson Harry, Marvis Tutiah; *Series de Información Nuclear, La Radiación es Parte de Nuestra Vida*, Whiteshell Nuclear Research Establishment; Manitoba, Canadá, Trad Instituto de Investigaciones Nucleares



- \* Karger-Kocsis, J , *Polypropylene Structure, Blends and Composites*, Chapman & Hall, vol 3, 1995, London, U K
- \* McMurry J , *Química Orgánica*, Grupo Editorial Iberoamérica, 1994, México
- \* Morrison Robert T & Boyd Robert N , *Química Orgánica*, Fondo Educativo Interamericano, 1973, EUA
- \* Frank H P. , *Polypropylene*, Osterreichische Stickstoffwerke A G., Linz Austria, Gordon and Breach, Science Publishers, Inc , 1968, USA
- \* Phillips P J and Mezghani K, *Polymer Encyclopedia*, U of Tennessee
- \* Rabek, J , *Experimental Methods in Polymer Chemistry* , Out-of-Print Books on Demand, University Microfilms International, Michigan, 1988, USA
- \* Rickards, J. Camaras, R , *Las Radiaciones II. El Manejo de las Radiaciones Nucleares*; Fondo de Cultura Económica, Colección La Ciencia Desde México, núm 94, México D F , 1991
- \* Scheirs, J , *Polymer Recycling, Science, Technology and Applications*, Wiley Series in Polymer Science, 1988, England
- \* Spinks, J W T., Woods R.J., *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, EEUU, 1976
- \* Vázquez M , *Manual de Operación y Mantenimiento del Acelerador Van De Graaff para Electrones (2MeV)*, reporte interno IFUNAM, 1992.