



Facultad de Ingeniería



Universidad Central de Venezuela

ACTA

MENCIÓN HONORÍFICA

Los abajo firmantes, miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado del Bachiller: **Jibben Gándica**, **CI:16115355**, cuyo título es “**EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DEL POLIPROPILENO A LA RADIACIÓN GAMMA**” queremos dejar constancia del nivel del trabajo realizado, ya que el mismo en cuanto a su ejecución, presentación y utilidad de los resultados ameritó que se le asignara la nota máxima obtenible: **Veinte puntos (20)**. Así mismo, hemos decidido concederle **Mención Honorífica** como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado, así como al aporte realizado a la investigación.

Dado en Caracas, a los catorce días del mes de Noviembre del año dos mil cinco.

Prof. Jeannette González
Jurado Principal

Dr. Arquímedes Karam
Jurado Principal

Prof. Carmen Albano
Tutor

Prof. Rosetela Perera
Tutor

Caracas, Noviembre de 2005

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Jibben Gandica, titulado:

“Evaluación de la Estabilidad del Polipropileno a la Irradiación Gamma”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Jeannette González
Jurado

Dr. Arquímedes Karam
Jurado

Prof. Carmen Albano
Tutor Académico

Dra. Rosestela Perera
Tutor Industrial

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DEL POLIPROPILENO A LA IRRADIACIÓN GAMMA.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Jibben L. Gandica C.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, Noviembre de 2005.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DEL POLIPROPILENO A LA IRRADIACIÓN GAMMA.

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Carmen Albano
TUTOR INDUSTRIAL: Prof. Rosestela Perera

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Jibben L. Gandica C.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, Noviembre de 2005.

EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DEL POLIPROPILENO A LA IRRADIACIÓN GAMMA.

Tutor Académico: Prof. Carmen Albano. Tutor Industrial: Prof. Rosestela Perera.
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química. Año
2005, 201 p.

Palabras Claves: Polipropileno, rayos gamma, propiedades mecánicas, oxidación, antioxidantes, atmósfera inerte.

Resumen. El polipropileno es uno de los polímeros que por sus características, es muy utilizado hoy en día en la fabricación de artículos médicos, sin embargo, tiende a degradarse cuando es esterilizado mediante radiación gamma a dosis de 25 kGy en presencia de oxígeno, volviéndose un material frágil que con el tiempo puede sufrir fallas durante su período de servicio. Por consiguiente el objetivo del siguiente trabajo es emplear una serie de aditivos tales como antioxidantes y cargas comerciales en forma individual o de manera conjunta, con el propósito de incrementar la resistencia del polipropileno ante los efectos degradativos de la radiación gamma. Las concentraciones de antioxidantes variarán entre 0,1 – 0,8 % en peso y las concentraciones de cargas entre 3 y 10 % y al mismo tiempo se estudiará el efecto de modificar la atmósfera de radiación (aire, nitrógeno). La caracterización comprenderá ensayos de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis de cromatografía de permeación de geles (GPC), medición del índice de flujo (IF), calorimetría diferencia de barrido (DSC) y ensayos de tracción. La aparición de grupos carbonilos, disminución del peso molecular promedio, aumento drástico del índice de flujo, pérdida de elasticidad del material con la radiación, permite suponer que el polipropileno sufre degradación por ruptura de enlaces en las cadenas poliméricas en ambas atmósferas estudiadas aunque en ciertos casos, la presencia de nitrógeno durante la radiación causa mejoras en la medición del índice de flujo así como en el peso molecular. Asimismo los antioxidantes como el Chimassorb y el BHT individual o combinados, y cargas como el SBS mostraron un efecto estabilizante al retardar la formación adicional de grupos carbonilos, desacelerar el decaimiento del peso molecular y en algunos casos mantener las propiedades térmicas y elasticidad del polipropileno. Por otra parte, la Montmorillonita no ofreció estabilidad adicional al

material y en cierta forma contribuye con la oxidación del polímero. Finalmente se puede concluir que el deterioro de las propiedades del PP frente a la radiación gamma, puede ser retardado mediante el uso adecuado de aditivos comerciales cuyo mecanismo de acción, puede verse favorecido mediante el uso de una atmósfera inerte al realizar la esterilización del material.

ÍNDICE GENERAL.

Índice de Tablas	1
Índice de Figuras	6
INTRODUCCIÓN.	12
OBJETIVOS.	14
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	15
1 ¿QUÉ SON LOS POLÍMEROS?	15
2 POLIPROPILENO (PP).	16
3 RADIACIÓN GAMMA COMO MÉTODO DE ESTERILIZACIÓN	18
3.1 Radiación ionizante.	19
3.2 Radiación gamma..	19
3.3 Efecto de la radiación gamma en los polímeros.	20
4. ADITIVOS.	12
4.1 Modificadores de propiedades mecánicas	24
4.2 Antioxidantes.	25
5. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS PP / ANTIOXIDANTES.	28
5.1 Reología.	28
5.1.1 Medición del índice de fluidez.	29
5.2 Ensayos Térmicos.	30
5.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).	31
5.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	32
5.3 Propiedades Físico-Químicas.	34
5.3.1 Cromatografía de Permeación de Geles (GPC).	34
5.4 Espectroscopía Infrarroja.	38
5.5 Ensayos mecánicos.	40
5.5.1 Ensayo de Tracción.	40
6. ANTECEDENTES.	43
7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	51
7.1 Materiales.	51
7.2 Equipo.	52
7.3 Procedimiento experimental.	52

7.3.1 Preparación de las mezclas de polipropileno comercial con antioxidantes.	52
7.3.2 Preparación de las películas para el infrarrojo.	54
7.3.3 Fabricación de las probetas para el ensayo de propiedades mecánicas.	55
7.3.4 Irradiación Gamma.	55
7.3.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).	55
7.3.6 Índice de Fluidez (IF).	56
7.3.7 Determinación de las Propiedades Mecánicas.	56
7.3.8 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	57
7.3.9 Análisis de Cromatografía de Permeación de Geles (CPG).	57
Resultados y Análisis de resultados.	59
<i>Polipropileno.</i>	59
<i>Sistemas Estabilizados.</i>	73
Polipropileno estabilizado con Chimassorb 944 (HALS)	74
Polipropileno estabilizado con Butil-Hidróxi-Tolueno (BHT).	87
Polipropileno estabilizado con Chimassorb994 y BHT	99
Polipropileno mezclado con Fiberstab L112	113
<i>Sistemas Cargados.</i>	123
Polipropileno cargado con Copolímero de estireno-butadieno.estireno (SBS)	124
Polipropileno cargado con Montmorillonita.	135
<i>Nuevas Propuestas.</i>	145
Polipropileno mezclado con Chimassorb 944, BHT, SBS.	146
Polipropileno mezclado con Chimassorb 944, BHT, Irgaguard B7520.	156
<i>Aplicación de los sistemas estabilizantes a un problema industrial.</i>	164
Conclusiones	174
Recomendaciones	177
Bibliografía.	178
Anexos	186

ÍNDICE DE TABLAS

Tablas	Pág.
1. Bandas de absorción de compuestos típicos en la espectroscopía infrarroja	39
2. Propiedades de Polipropileno.	52
3. Propiedades de los antioxidantes.	52
4. Mezclas de polipropileno con los estabilizantes	54
5. Mezclas de polipropileno con estabilizantes y cargas.	55
6. Ciclo de moldeo.	55
7. Valores del índice de carbonilo para el polipropileno sin procesar y procesado.	61
8. Valores del índice de flujo para el polipropileno sin procesar y procesado.	62
9. Comportamiento del índice de dispersión del polipropileno sin procesar y procesado.	64
10. Comportamiento de las propiedades térmicas y de la cristalinidad del polipropileno.	64
11. Comportamiento mecánico del polipropileno sin procesar y procesado.	65
12. Valores del índice de carbonilo para el polipropileno irradiado	66
13. Efecto de la radiación en la distribución de pesos moleculares del polipropileno	68
14. Efecto de la dosis de radiación en el comportamiento térmico del polipropileno	68
15. Efecto de la dosis de radiación en las propiedades mecánicas del polipropileno.	69
16. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de carbonilo del polipropileno	70
17. Efecto de la atmósfera de radiación en la distribución de pesos moleculares del polipropileno	71
18. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento térmico del polipropileno	72
19. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento mecánico del PP	73
20. Efecto de la concentración de Chimassorb 944 en el índice de carbonilo del polipropileno.	76
21. Efecto de la dosis de radiación en el índice de flujo del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944.	79
22. Efecto de la dosis de radiación en el comportamiento térmico de las muestras de	79

polipropileno estabilizado con Chimassorb 944.	
23. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de flujo del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944.	86
24. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento térmico del polipropileno estabilizado con Chimassorb irradiado a 25 kGy y 50 kGy.	87
25. Efecto de la atmósfera de radiación en el esfuerzo a la ruptura del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944.	88
26. Efecto de la dosis de radiación en el IF del polipropileno estabilizado con BHT.	92
27. Efecto de la dosis de radiación en el comportamiento térmico y en la cristalinidad del polipropileno estabilizado con BHT.	92
28. Efecto de la atmósfera de radiación en el IF del polipropileno estabilizado con BHT.	98
29. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento térmico y en la cristalinidad del polipropileno estabilizado con BHT.	99
30. Efecto de la atmósfera de radiación en el esfuerzo a la ruptura del polipropileno estabilizado con BHT.	100
31. Efecto de la dosis de radiación en el índice carbonilo de las formulaciones PP/Chim/BHT.	102
32. Efecto de la dosis de radiación en el índice de flujo de las formulaciones PP/Chim/BHT.	105
33. Efecto de la dosis de radiación en el comportamiento térmico de las mezclas PP/Chim/BHT.	106
34. Comportamiento elástico de las formulaciones PP / Chim / BHT frente a la radiación.	107
35. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento reológico de las muestras PP/Chim/BHT.	112
36. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento térmico de las muestras PP/Chim/BHT.	113
37. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento mecánico de las muestras PP/Chim/BHT.	114
38. Comportamiento del índice de flujo del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112	117
39. Comportamiento de las propiedades térmicas y en la cristalinidad del	118

polipropileno estabilizado con Fiberstab L112.	
40. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de flujo del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112.	122
41. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento térmico del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112.	122
42. Comportamiento del índice de flujo de las formulaciones PP/SBS.	127
43. Comportamiento de las propiedades térmicas de las formulaciones PP/SBS.	128
44. Comportamiento del esfuerzo y deformación a la fluencia del polipropileno cargado con SBS.	129
45. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de flujo del polipropileno cargado con SBS.	133
46. Efecto de la atmósfera de radiación en las propiedades térmicas y en la cristalinidad del polipropileno estabilizado con SBS.	135
47. Efecto de la atmósfera de radiación en el esfuerzo y deformación a la fluencia del polipropileno cargado con SBS.	136
48. Comportamiento del índice de flujo del polipropileno cargado con Montmorillonita.	139
49. Comportamiento de las propiedades térmicas del nanocompuesto PP/Mont.	140
50. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de flujo de polipropileno cargado con Montmorillonita	144
51. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento térmico y en la cristalinidad de polipropileno cargado con Montmorillonita	145
52. Efecto de la atmósfera de radiación en el módulo de Young y en la deformación a la ruptura del nanocompuesto PP/Mont.	146
53. Comportamiento del índice de flujo de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.	151
54. Comportamiento térmico de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.	151
55. Comportamiento del esfuerzo y deformación a la fluencia de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.	154
56. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de flujo de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.	156
57. Efecto de la atmósfera de radiación en las propiedades térmicas y en la cristalinidad de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.	156
58. Efecto de la atmósfera de radiación en el esfuerzo y deformación a la fluencia	159

de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.

59. Comportamiento del índice de flujo de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.	161
60. Comportamiento de las propiedades térmicas de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.	162
61. Comportamiento de las propiedades mecánicas de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.	162
62. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de flujo de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg	165
63. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento de las propiedades térmicas de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg	165
64. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento de las propiedades mecánicas de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.	166
65. Comportamiento del índice de flujo del PPS900 estabilizado y sin estabilizar	170
66. Comportamiento térmico del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.	171
67. Comportamiento del esfuerzo y deformación a la fluencia del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.	172
68. Comportamiento del índice de carbonilo del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.	175
69. Comportamiento del índice de flujo del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.	175
70. Comportamiento de las propiedades térmicas y de la cristalinidad del PPS900 estabilizado y sin estabilizar	176
71. Comportamiento de las propiedades mecánicas del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.	176
D1. Comportamiento del PP/Chim/BHT/Irg irradiado a 10 kGy en atmósfera de oxígeno y nitrógeno	198
D2. Comportamiento mecánico del PP/Chim/BHT/Irg irradiado a 10 kGy en atmósfera de oxígeno y nitrógeno	198
E1. Propiedades térmicas del polipropileno en gránulo y procesado	199
E2. Propiedades térmicas del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944.	199
E3. Propiedades térmicas del polipropileno estabilizado con BHT.	200
E4. Propiedades térmicas del polipropileno estabilizado con Chim/BHT.	200
E5. Propiedades térmicas del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112	201
E6. Propiedades térmicas del polipropileno estabilizado con SBS	201
E7. Propiedades térmicas del polipropileno cargado con Montmorillonita.	202
E8. Propiedades térmicas del sistema PP/Chim/BHT/SBS	202

E9. Propiedades térmicas del sistema PP/Chim/BHT/Irg.	202
E10. Propiedades térmicas del sistema PPS900 y PPS900/Chim/BHT/Irg.	202

ÍNDICE DE FIGURAS

Figuras	Pág.
1. Macromolécula lineal.	15
2. Macromolécula ramificada	15
3. Macromolécula entrecruzada.	16
4. Molécula de Polipropileno	17
5. Reacción de formación de gases e instauraciones.	21
6. Esquema de formación del entrecruzamiento.	22
7. Reacción de escisión de enlaces en la cadena principal.	22
8. Esquema de la autooxidación de los polímeros. [Al-Maaailka (1991)]	23
9. Representación del mecanismo de acción de los antioxidantes primarios.	26
10. Sinergismo entre la amina secundaria y el fenol impedido.	26
11. Esquema del mecanismo de acción de los antioxidantes secundarios.	27
12. Mecanismo de acción de los estabilizantes de tipo amina estéricamente impedida (HALS).	28
13. Termograma del Calorímetro Diferencial de Barrido.	33
14. Principio de la separación de moléculas según tamaños por GPC.	35
15. Cromatograma típico por permeabilidad en gel	35
16. Espectro infrarrojo del PP.	39
17. Esquema de la sección transversal de una probeta sometida a un ensayo de tracción	39
18. Curva Esfuerzo-Deformación para plásticos.	41
19. Espectro de FTIR del polipropileno.	61
20. Comportamiento del peso molecular del polipropileno sin procesar y procesado.	63
21. Efecto de la dosis de radiación en la distribución de pesos moleculares del polipropileno.	67
22. Efecto de la dosis de radiación en el peso molecular promedio del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944. (a) Mn; (b) Mw.	78
23. Comportamiento de la deformación a la ruptura del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944.	81

24. Comportamiento del Módulo de Young del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944.	82
25. Comportamiento del esfuerzo a la ruptura del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944	82
26. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice carbonilo del polipropileno sin estabilizar y estabilizado con Chimassorb 944. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.	84
27. Efecto de la atmósfera de radiación en el peso molecular promedio en número del polipropileno sin estabilizar y estabilizado con Chimassorb 944. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.	84
28. Efecto de la atmósfera de radiación en el peso molecular promedio en peso del polipropileno sin estabilizar y estabilizado con Chimassorb 944. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy	85
29. Comportamiento del índice de carbonilo del polipropileno estabilizado con BHT	90
30. Efecto de las dosis de radiación el peso molecular del polipropileno estabilizado con BHT. (a) Mn; (b) Mw	91
31. Comportamiento de la deformación a la ruptura del polipropileno estabilizado con BHT	93
32. Comportamiento del Módulo de Young del polipropileno estabilizado con BHT	94
33. Comportamiento del esfuerzo a la ruptura del polipropileno estabilizado con BHT	94
34. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de carbonilo del polipropileno estabilizado con BHT. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy	95
35. Efecto de la atmósfera de radiación en peso molecular promedio en número del polipropileno estabilizado con BHT. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy	96
36. Efecto de la atmósfera de radiación en peso molecular promedio en peso del polipropileno estabilizado con BHT. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.	97
37. Efecto de la atmósfera de radiación en el Módulo de Young del polipropileno estabilizado.	100
38. Comportamiento del peso molecular del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944 y BHT. (a) Mn; (b) Mw.	103
39. Efecto sinérgico entre el Chimassorb 944 y el BHT en la evaluación cuantitativa del peso molecular promedio en peso del polipropileno.	104

40. Efecto de la dosis de radiación en la deformación a la ruptura de las mezclas PP/Chim/BHT.	107
41. Efecto de la dosis de radiación en el Módulo de Young de formulaciones PP/Chim/BHT	108
42. Efecto de la dosis de radiación en esfuerzo a la ruptura de las mezclas PP/Chim/BHT	108
43. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice carbonilo de las muestras PP/Chim/BHT. (a) 0 y 25 kGy; (b) 0 y 50 kGy.	109
44. Efecto de la atmósfera de radiación en el peso molecular promedio en número de las muestras PP/Chim/BHT. (a) 0 y 25 kGy; (b) 0 y 50 kGy.	110
45. Efecto de la atmósfera de radiación en el peso molecular promedio en peso de las muestras PP/Chim/BHT. (a) 0 y 25 kGy; (b) 0 y 50 kGy.	110
46. Efecto sinérgico entre el Chimassorb 944 y el BHT en el Mn y Mw del polipropileno irradiado a 25 kGy en atmósfera inerte. (a) Mn; (b) Mw.	111
47. Efecto sinérgico entre el Chimassorb 944 y el BHT en el índice de flujo del polipropileno irradiado a 25 kGy en atmósfera inerte.	112
48. Comportamiento del índice de carbonilo del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112.	116
49. Esfuerzo a la ruptura del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112.	119
50. Deformación a la ruptura del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112.	119
51. Módulo de Young del PP estabilizado con Fiberstab L112.	120
52. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de carbonilo de polipropileno estabilizado con Fiberstab L112. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.	121
53. Efecto de la atmósfera de radiación en el esfuerzo a la ruptura del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy	123
54. Efecto de la atmósfera de radiación en la deformación a la ruptura del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.	123
55. Efecto de la atmósfera de radiación en el Módulo de Young del PP estabilizado con Fiberstab L112. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.	124
56. Comportamiento del índice de carbonilo de las formulaciones PP/SBS.	126
57. Deformación a la ruptura del compuesto PP/SBS.	130
58. Módulo de Young del polipropileno cargado con SBS.	131
59. Esfuerzo a la ruptura del compuesto PP/SBS.	131

61. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de carbonilo del compuesto PP/SBS. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.	133
62. Efecto de la atmósfera de radiación en el módulo de Young del compuesto PP / SBS. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.	136
63. Efecto de la atmósfera de radiación en el esfuerzo a la ruptura del compuesto PP / SBS. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.	137
64. Efecto de la atmósfera de radiación en la deformación a la ruptura del compuesto PP / SBS. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.	137
65. Comportamiento del índice de carbonilo del polipropileno cargado con Montmorillonita.	138
66. Módulo de Young del nanocompuesto PP / Mont.	141
67. Esfuerzo a la ruptura del nanocompuesto PP / Mont	141
68. Deformación a la ruptura del nanocompuesto PP / Mont.	142
69. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de carbonilo de polipropileno cargado con Montmorillonita. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.	143
70. Efecto de la atmósfera de radiación en el esfuerzo a la ruptura del nanocompuesto PP/Mont. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.	145
71. Comportamiento del índice de carbonilo de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.	150
72. Comportamiento del Módulo de Young de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.	152
73. Comportamiento del esfuerzo a la ruptura de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.	153
74. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de carbonilo de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS sin irradiar y a 25 kGy.	155
75. Efecto de la atmósfera de radiación en el módulo de Young de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS sin irradiar e irradiada a 25 kGy.	157
76. Efecto de la atmósfera de radiación en el esfuerzo a la ruptura de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS sin irradiar e irradiada a 25 kGy.	157
77. Efecto de la atmósfera de radiación en la deformación a la ruptura de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS sin irradiar e irradiada a 25 kGy.	158
78. Comportamiento del índice de carbonilo de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.	160
79. Comportamiento del Módulo de Young de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.	162
80. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento del índice de carbonilo de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg	164
81. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento del esfuerzo a la	167

ruptura de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.	
82. Comportamiento del PPS900 sin estabilizar y estabilizado.	169
83. Comportamiento del módulo de Young del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.	172
84. Comportamiento del esfuerzo a la ruptura del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.	173
85. Comportamiento de la deformación a la ruptura del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.	174
A1. Peso molecular promedio del PP/Chim (0,2%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,2%) y PP/BHT (0,1%). (a) Mn; (b) Mw.	191
A2. Peso molecular promedio del PP/Chim (0,5%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,5%) y PP/BHT (0,1%). (a) Mn; (b) Mw.	191
Figura A3. Peso molecular promedio del PP/Chim (0,8%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,8%) y PP/BHT (0,1%). (a) Mn; (b) Mw.	191
A4. Peso molecular promedio en número del PP/Chim (%) /BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera inerte. (a) 25 kGy; (b) 50 kGy.	192
A5. Peso molecular promedio en peso del PP/Chim (%) /BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera inerte. (a) 25 kGy; (b) 50 kGy.	192
B1. Índice de flujo del PP/Chim (%) /BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno.	193
B2. Índice de flujo del PP/Chim (%) /BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera inerte.	193
C1. Módulo de Young del PP/Chim (0,2%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,2%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno.	194
C2. Módulo de Young del PP/Chim (0,5%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,5%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno.	194
C3. Módulo de Young del PP/Chim (0,8%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,8%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno.	195

C4. Esfuerzo a la ruptura del PP/Chim (0,2%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,2%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno.	195
C5. Esfuerzo a la ruptura del PP/Chim (0,5%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,5%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno.	196
C6. Esfuerzo a la ruptura del PP/Chim (0,8%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,8%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno.	196
C7. Deformación a la ruptura del PP/Chim (0,2%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,2%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno.	197
C8. Deformación a la ruptura del PP/Chim (0,5%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,5%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno.	197
C9. Deformación a la ruptura del PP/Chim (0,8%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,8%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno.	198

INTRODUCCIÓN.

Hoy en día los materiales plásticos representan un inmenso grupo que se distingue por el hecho de ser desarrollados por el hombre, y porque son utilizados cada día más en diferentes y nuevos campos de aplicación, llegando incluso a reemplazar materiales como el hierro, el acero, la madera y el cuero, como es el caso del polipropileno (PP). Este material presenta un gran número de cualidades que lo hacen uno de los más atractivos para la fabricación de suplementos o artículos médicos (jeringas, viales, batas), por las ventajosas condiciones de competitividad económica, durabilidad, baja permeación de oxígeno, resistencia tensil, elevado punto de fusión, entre otros.

Los artículos médicos deben ser esterilizados para lograr la eliminación de las colonias de bacterias y gérmenes patógenos, con el fin de evitar riesgos de contaminación, especialmente en aquellos casos donde el producto está en contacto directo con el organismo. Para garantizar que tales materiales se encuentren libres de bacterias, se han desarrollado varios métodos químicos y físicos de esterilización. El óxido de etileno es el más popular entre los métodos químicos, mientras que la autoclave y las radiaciones ionizantes son los más usados entre los métodos físicos.

La irradiación con rayos gamma es uno de los métodos más efectivos, debido a que este tipo de rayos es capaz de eliminar microorganismos de una forma eficaz y sin efectos nocivos para el ser humano. Sin embargo, la radiación ionizante puede alterar profundamente la estructura molecular y las propiedades macroscópicas de los materiales poliméricos.

En el caso del PP, se sabe que éste se degrada a dosis de esterilización mayores a 25 kGy de radiación en presencia de oxígeno, produciéndose una severa fragilidad y decoloración después de la esterilización que empeoran con el tiempo o envejecimiento del material. Esta degradación en el tiempo puede causar que el material plástico sufra fallas catastróficas durante su período de servicio, ya que el deterioro de sus propiedades se acentúa durante el almacenamiento.

Como una solución a este problema, se plantea el uso de aditivos como cargas y antioxidantes. Las primeras pueden ejercer un efecto apantallante o de barrera ante la degradación producida por los rayos gamma, mientras que los antioxidantes son capaces de inhibir los procesos degradativos que ocurren en el polipropileno, mediante la captura de los radicales generados en el medio o también, mediante la descomposición de los hidroperóxidos producidos durante la degradación.

Existen una gran cantidad de estabilizantes en el mercado actual, pero la mayoría de los estudios realizados han sido para el desarrollo de antioxidantes foto-térmicos y es poco el avance obtenido para la estabilización ante los rayos gamma. No obstante, si se considera que el mecanismo de degradación ocurre de la misma forma en ambos fenómenos, entonces el empleo de los antioxidantes podría brindar una alternativa para la solución del problema presentado con la esterilización. De esta forma, se lograría reducir la cantidad de material de uso médico que se descarta, debido a que no cumplen las especificaciones del mercado, evitándose cuantiosas pérdidas económicas para las empresas fabricantes de los mismos.

Con el objetivo de encontrar una solución al problema planteado, surge la necesidad de hacer el presente trabajo el cual tiene como fin, evaluar la eficiencia de cargas y algunos antioxidantes comerciales en la protección del polipropileno contra los efectos de la radiación gamma. Para ello, se emplearán varias técnicas de caracterización de polímeros como ensayos térmicos, reológicos, espectroscopía de infrarrojo, morfología y cromatografía de permeación de geles, cuyos resultados permitan establecer el desempeño alcanzado por el PP al incorporarle los antioxidantes seleccionados.

De esta forma, se lograría proponer un sistema de agentes antioxidantes que le den mayor estabilidad al polipropileno frente a los rayos gamma y contribuir a la investigación y solución de un problema industrial, que todavía no ha sido resuelto por los fabricantes de este tipo de productos. A su vez se plantearían alternativas que ayuden a mejorar la comprensión del comportamiento del polímero con la irradiación, lo cual llevaría a la pronta obtención de una solución.

OBJETIVOS.

A continuación se presentan los objetivos que se van a desarrollar durante la realización del trabajo.

OBJETIVO GENERAL

- Estudiar la eficiencia de cargas y de antioxidantes comerciales de protección primaria y/o secundaria en la estabilización del polipropileno (PP) a la radiación gamma para las dosis empleadas en la esterilización.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar la familia y tipo de antioxidantes comerciales a emplearse en este estudio.
- Optimizar las condiciones de mezclado del polipropileno con los antioxidantes.
- Estabilizar el polipropileno comercial a distintas concentraciones de los antioxidantes comerciales.
- Realizar ensayos de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis por cromatografía de permeación de geles (GPC) y en base a esto, determinar los cambios producidos en la estructura del polímero por efecto de la radiación.
- Realizar ensayos mecánicos, térmicos y reológicos al polímero sin esterilizar y esterilizado, para determinar el efecto de la radiación en las propiedades físicas, químicas y en la resistencia mecánica del mismo.
- Determinar el porcentaje óptimo de antioxidante comercial para cada uno de los casos seleccionados.
- Determinar si el copolímero de estireno-butadieno (SBS) y la montmorillonita presentan un efecto apantallante ante la irradiación gamma.
- Evaluar el posible efecto sinérgico de una combinación de antioxidantes comerciales para distintas composiciones.
- Estudiar la influencia de la atmósfera de radiación (aire, nitrógeno).

REVISION BIBLIOGRAFICA.

1. ¿QUÉ SON LOS POLÍMEROS? [<http://www.monografias.com>, (2004)]

Los polímeros se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros (unidades de bajo peso molecular) que producen largas cadenas de las formas más diversas y de peso molecular elevado. Se llama polimerización a la forma de unión de unas moléculas con otras en un polímero.

Existen numerosas formas de clasificar los polímeros. Una de ellas es por su uso final, como los plásticos, elastómeros, adhesivos, fibras y otros. Otra forma, es por el tipo de cadena polimérica:

- Lineal, en la cual no hay ramificaciones. (figura N° 1)

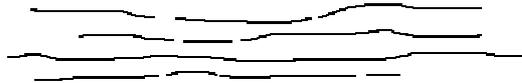


Figura 1. Macromolécula lineal.

- Ramificada, en la que todas las moléculas contienen pequeñas cadenas laterales. (Figura N° 2)

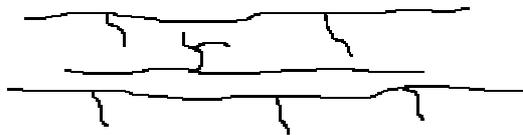


Figura 2. Macromolécula ramificada.

- Entrecruzada, donde los polímeros poseen estructura tridimensional, y las cadenas están unidas unas a otras por enlaces químicos formando una red. (Figura N° 3)



Figura 3. Macromolécula entrecruzada.

También se pueden clasificar por su naturaleza, en la cual se encuentran las proteínas, polisacáridos, que son polímeros naturales que no sufren modificación y los sintéticos, que son aquellos creados por el hombre como los termoplásticos y los termoestables, los cuales se caracterizan porque presentan comportamientos diferentes frente a la temperatura. Los termoplásticos son polímeros que funden al calentarse y se solidifican al ser enfriados de nuevo, mientras que los termofijos o termoestables, son aquellos que al calentarse por primera vez forman entrecruzamientos y se vuelven infusibles e insolubles.

Por último, se pueden clasificar por su estructura química, en la cual se toma en cuenta el grupo funcional al cual pertenecen los monómeros que constituyen la macromolécula. Algunos ejemplos de este grupo son las poliamidas, poliéteres, poliésteres, poliolefinas, entre otros. Las poliolefinas son polímeros compuestos de monómeros de olefinas, los cuales son hidrocarburos de cadena abierta con al menos un doble enlace como el polietileno, el polipropileno, etc.

Hoy en día los materiales plásticos son utilizados en diferentes y nuevos campos de aplicación. Entre éstos, el polipropileno (PP) es uno de los polímeros que está cobrando un gran auge en la fabricación de suplementos o artículos médicos (jeringas, viales y otros), por las condiciones ventajosas de competitividad económica, durabilidad, baja permeación de oxígeno, resistencia tensil, elevado punto de fusión, entre otros, los que lo hacen un material comercialmente atractivo para el campo de la medicina.

2. POLIPROPILENO (PP). [Karian H., (2003)]

El polipropileno (PP) es un termoplástico perteneciente a la familia de las poliolefinas, obtenido por la polimerización del gas propileno. Su fórmula molecular es:

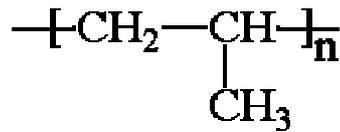


Figura 4. Molécula de Polipropileno.

Debido a que posee un grupo metilo (CH₃) más que el etileno en su molécula, sus cadenas pueden adoptar tres estructuras diferentes al polimerizar, dependiendo de la posición del grupo metilo. Estas estructuras son las siguientes:

- **Isotáctico**, cuando los grupos metilo unidos a la cadena están en un mismo lado del plano.
- **Sindiotáctico**, cuando los grupos metilo están distribuidos en forma alternada en la cadena.
- **Atáctico**, cuando los grupos metilo se distribuyen al azar.

La polimerización Ziegler-Natta y el uso de metallocenos como catalizadores permiten preparar la variedad isotáctica con pesos moleculares entre 200.000 y 700.000 g/mol, presentando una serie de características que lo hacen sumamente llamativo desde el punto de vista comercial, ya que se obtiene un polímero lineal, altamente cristalino lo cual le proporciona alta resistencia a la tracción, rigidez y dureza. Su presentación es en forma de gránulos blancos, translúcidos y con apariencia cerosa. Es el polímero comercial de menor densidad, alrededor de 0,905 g/ml, lo cual permite la fabricación de productos livianos.

Tiene una alta temperatura de fusión, aproximadamente 165 °C, haciéndolo un material de alta resistencia térmica, que da lugar a temperaturas de uso permanentes de hasta 100 °C. También posee una alta temperatura de transición vítrea (0 °C), por lo que no posee buena resistencia al impacto a temperaturas menores. Por presentar naturaleza apolar, y por tener únicamente hidrógeno y carbono en su composición, posee excelente resistencia química. Al mismo tiempo, es un material fácil de reciclar y no es tóxico.

Es por esto que el polipropileno, hoy en día, es el tercer plástico más importante desde el punto de vista de las ventas y es uno de los de más bajo costo, puesto que puede sintetizarse de materiales petroquímicos que a su vez son más económicos.

3. RADIACIÓN GAMMA COMO MÉTODO DE ESTERILIZACIÓN.

La esterilización consiste en la destrucción o eliminación de cualquier tipo de vida microbiana de los objetos inanimados, incluyendo las formas esporuladas de hongos y bacterias. Significa el nivel más alto de seguridad y, por tanto, de letalidad o eficacia biocida. Puede conseguirse a través de métodos físicos y químicos o gaseosos.

Entre los métodos físicos se encuentran:

- Esterilización por calor húmedo (autoclave a vapor).
- Esterilización por radiación gamma.

Entre los métodos químicos se encuentran:

- Esterilización por óxido de etileno (OE).

No obstante, hay algunos métodos que son más eficientes que otros. La esterilización con óxido de etileno tiene un alto rendimiento, debido a que es un agente químico con alto poder microbicida que puede ser utilizado para esterilizar artículos sensibles al calor y a la humedad. Sin embargo, puede ser absorbido por materiales porosos por lo que se requiere aireación prolongada, para eliminar el OE residual previo a su uso, lo que hace que la esterilización sólo sea posible en condiciones especiales y controladas. Además, representa un riesgo potencial para el personal y pacientes por ser un producto cancerígeno y tóxico para piel, mucosas y aparato respiratorio.

Por otra parte, la esterilización por calor húmedo es uno de los métodos físicos más eficientes. En él se utilizan equipos denominados autoclaves a vapor y es un método efectivo, económico, rápido, que no presenta toxicidad para el personal ni para el ambiente. Sin embargo, requiere de un suministro apropiado de vapor y no elimina los agentes pirógenos (agentes causantes de las fiebres). No permite esterilizar soluciones que formen emulsiones con el agua y es corrosivo sobre ciertos instrumentos metálicos.

Por último, las radiaciones ionizantes, específicamente la radiación gamma, es uno de los métodos que está cobrando un mayor auge en el área de la esterilización, debido a

que es un proceso que tiene la habilidad de romper las cadenas de ADN en organismos vivientes (bacterias, resultando en la muerte de microbios), ahorra energía, aunque el costo inicial de un reactor sea alto, su vida útil es larga y se puede procesar una gran cantidad de productos distintos, lo que la hace menos costosa que una desinfección química o térmica.

La radiación gamma también abre la posibilidad de almacenar por largos períodos de tiempo productos estériles, como jeringas u otros objetos desechables y no contamina. Sin embargo, requiere máxima seguridad ante el peligro de radiaciones, ya que la fuente de irradiación se convierte en desecho peligroso al terminar su vida útil. De igual forma, se requiere de personal de operación altamente capacitado, así como de estructuras físicas adecuadas y si no es bien empleada, puede afectar la estructura de los materiales.

3.1.1 Radiación ionizante. [http://www.mtas.es/insht/ntp/ntp_614.htm]

Es aquella radiación que transfiere energía suficiente para separar a un electrón de su átomo, al interactuar o chocar con el material tratado. Este electrón puede ser liberado de los átomos, generando iones cargados positivamente y electrones libres, o trasladándose a orbitales atómicos de mayor energía, generando un átomo excitado o molécula. Estos iones, electrones y especies excitadas son los precursores de cualquier cambio químico observado en el material irradiado. A este proceso mediante el cual se produce la formación de un par de iones, el negativo (el electrón libre) y el positivo (el átomo sin uno de sus electrones) es lo que se conoce como ionización.

Entre los tipos de radiaciones ionizantes se encuentran las de naturaleza corpuscular como las partículas alfa (núcleos de helio) y las partículas beta (electrones); y las de tipo electromagnética como la luz visible, la luz ultravioleta, los rayos X y los rayos gamma.

3.1.2 Radiación gamma.

Estas radiaciones se producen cuando un átomo en estado excitado libera energía para pasar a su estado fundamental. Esta liberación de energía se realiza emitiendo fotones, generando la radiación.

Los rayos gamma tienen una longitud de onda entre 0,005 y 0,5 nanómetros (un nanómetro, o nm, es una millonésima de milímetro). Por ser ondas de energía, no se ven influenciadas por campos eléctricos y viajan en línea recta a la velocidad de la luz. Se diferencian de la radiación alfa y beta en que no están compuestas por partículas, por lo que carecen de masa o peso. También producen ionización indirecta que libera electrones de los átomos con los que interaccionan, ionizándolos. Este fenómeno se produce por los efectos siguientes: [<http://www.amershamhealth.com>]

- *Efecto fotoeléctrico*: es aquél en el que un fotón transfiere su energía entera a un electrón en el material sobre el cual impacta y ese electrón produce otras radiaciones.
- *Efecto Compton*: un fotón impacta a un electrón en el material y en este proceso transfiere parte de su energía hacia el mismo teniendo, al final, un fotón de menor energía que el inicial y un electrón excitado (es denominado un electrón Compton) que es expulsado.
- *Creación de pares*: un fotón de suficiente energía en presencia de un núcleo puede transformarse en un electrón y su correspondiente antipartícula, el positrón.

3.1.3 Efecto de la radiación gamma en los polímeros.

El mecanismo básico que experimentan los polímeros por causa de la radiación es la formación de iones y radicales libres, que luego provocan reacciones químicas al recombinarse. Éstas pueden dar lugar al entrecruzamiento, que ocurre cuando dos cadenas largas se unen por medio de un enlace primario, dando origen a una red tridimensional que aumenta el peso molecular del polímero y conlleva a un cambio de las propiedades físicas y mecánicas.

También es posible producir la degradación o rompimiento de macromoléculas con la emisión de productos volátiles. Estos cortes o rompimientos de cadena (ruptura aleatoria de los enlaces) reducen el peso molecular del polímero y pueden generar gases y enlaces insaturados, ocasionando un desmejoramiento de las propiedades mecánicas del polímero. [Chapiro, (1992)].

Usualmente, estos fenómenos pueden presentarse al mismo tiempo pero sólo uno predomina en un polímero específico. Esto va a depender de la estructura molecular y la morfología del mismo y las condiciones experimentales de irradiación, como la radiación total absorbida, la velocidad de radiación, el ambiente de radiación y el ambiente post-irradiación. [G. Spadaro & A. Valenza, (2000)]

En cuanto a *la estructura química o molecular*, la forma en la que el polímero se degrade va a depender de la energía de los enlaces químicos en la estructura. Sin embargo, la energía requerida para disociar los enlaces individuales puede variar considerablemente, pero la susceptibilidad de los mismos va a depender de las irregularidades moleculares como las ramificaciones y ciertos grupos laterales, los cuales contribuyen a disminuir la energía de los enlaces, como es el caso del polipropileno que presenta un grupo ramificado (CH₃).

Por otro lado, el efecto de la radiación en *la morfología del polímero*, va a estar relacionado con el arreglo de las moléculas, es decir, si son moléculas ordenadas (cristalinas) o si están desordenadas (amorfas). En polímeros como el polipropileno, que tienden a sufrir degradación con la aplicación de radiación, se generan escisiones de cadenas que ocasionan una disminución del espesor lamelar (arreglo de cadenas de polímero dobladas varias veces sobre sí mismas). Por otro lado, si el polímero sufre entrecruzamiento entonces habrá un aumento de la porción amorfa en el mismo.

La absorción de radiación en el material se puede dar por cualquiera de los tres efectos mencionados anteriormente: Efecto Fotoeléctrico, Efecto Compton y Creación de Pares, pero por lo general el que predomina es el segundo [Clark G., (1963)]. Indiferentemente de cual de los efectos sea el predominante, la absorción de radiación siempre va a generar el rompimiento de enlaces químicos primarios (radiólisis), lo cual causará la pérdida de grupos laterales que se puede manifestar como liberación de hidrógeno gaseoso e insaturaciones en la cadena. (Figura 5)



Figura 5. Reacción de formación de gases e insaturaciones.

También, la ruptura del enlace C-H puede ocurrir en moléculas adyacentes con el efecto importante del entrecruzamiento:



Figura 6. Esquema de formación del entrecruzamiento.

Por último, la radiólisis puede involucrar la ruptura de un enlace de la cadena principal (escisión de cadena):

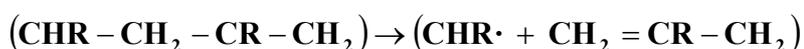


Figura 7. Reacción de escisión de enlaces en la cadena principal.

La velocidad de radiación se refiere a cuan rápido es absorbida la energía y depende de muchos factores como la fuente, la fuerza y el tamaño del campo de radiación, la distancia a la fuente y el tipo de radiación. Sin embargo, tiene un mayor efecto cuando la radiación se lleva a cabo en presencia de oxígeno o de aire que cuando se irradia en una atmósfera inerte. Esto se debe a que promueve la reacción de oxidación del polímero y rompimientos de cadena, especialmente cuando las velocidades de irradiación son bajas.

El ambiente de radiación va a depender de la presencia o ausencia de oxígeno, ya que la presencia de este componente causa la oxidación del polímero, la cual promueve la producción de cortes de cadena. Esto ocurre porque los radicales libres formados durante la irradiación reaccionan con el oxígeno para formar radicales peróxido, los cuales son capaces de sustraer hidrógenos de la cadena principal y de descomponerse, generando más radicales que al combinarse con el oxígeno aumentan la producción de radicales peróxido.

Este proceso autocatalítico, conocido como autooxidación, se repite sucesivamente hasta que ocurre una reacción de terminación, la cual se da lentamente y ocurre por la combinación de los radicales para formar moléculas no reactivas. Un esquema de este proceso se presenta a continuación:

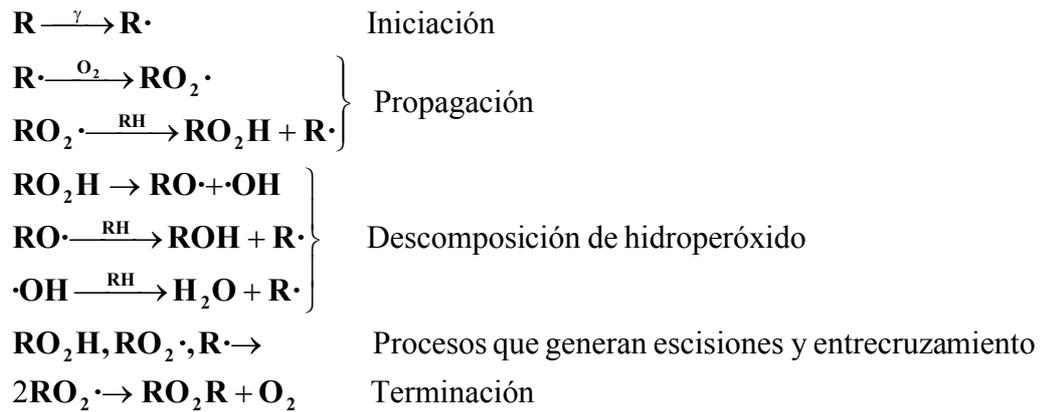


Figura 8. Esquema de la autoxidación de los polímeros. [Al-Maailka (1991)]

Por otra parte, cuando la radiación se lleva a cabo en una atmósfera inerte (nitrógeno o vacío), es más fácil predecir cuales polímeros sufrirán degradación o entrecruzamiento. En este caso, se establece que los polímeros con una alta concentración de átomos de carbonos cuaternarios (poliisobuteno, PVC, polianilina, etc.) sufrirán cortes de cadenas, mientras que aquellos que no presenten esta conformación (polietileno, polipropileno, poliestireno, etc.) manifestarán entrecruzamiento.

Por último, *el ambiente post-radiación* también presenta un efecto importante en la degradación del polímero, debido a que la oxidación continúa durante el almacenamiento o el uso del material. Esto se produce por la migración de radicales pertenecientes a la región cristalina del polímero hacia las regiones amorfas, donde pueden reaccionar con el oxígeno de la atmósfera y comenzar el proceso de autoxidación. Estos efectos pueden manifestarse durante largos períodos de tiempo y pasar desapercibidos, pero generan una degradación más extensa en el material que sólo se detecta cuando éste presenta fallas durante su uso o almacenamiento. [Hawkins L., (Año)].

4. ADITIVOS. [Gosnell R., (1987)]

Los aditivos para plásticos son materiales que son incorporados en el monómero, pre-polímero o el polímero para mejorar el procesamiento o mejorar el rendimiento ambiental del plástico terminado, su tiempo de vida y utilidad en la aplicación para la cual están destinados.

Algunos requerimientos de los aditivos es que tengan un bajo costo, que logren los resultados esperados y que no generen ningún efecto colateral indeseado. Cada clase de polímero tiene su propio comportamiento químico y por lo tanto, el aditivo a usar debe ser específico, ya que su rango de utilidad depende del polímero.

Entre las clases de aditivos existentes se pueden mencionar los siguientes:

- Antioxidantes.
- Estabilizantes a la luz UV.
- Lubricantes.
- Antiestáticos.
- Anticondensables.
- Colorantes.
- Espumantes.
- Plastificantes.
- Biocidas.
- Odorantes y desodorantes.
- Retardantes de llama.
- Surfactantes.
- Modificadores de propiedades mecánicas.

4.1 Modificadores de propiedades mecánicas.

Son aditivos en forma sólida que se incorporan al polímero para modificar sus propiedades físicas (por lo general mecánicas) como las cargas, las cuales además, aumentan el volumen y disminuyen los costos de producción. Las cargas difieren del polímero en composición, estructura y pueden clasificarse según su origen (mineral, sintético, orgánico e inorgánico); según su forma física (esferas, escamas, fibras, filamentos e irregulares) y según su función (reforzantes e inertes). El término reforzante viene asociado con aquellos materiales resistentes que debido a sus propiedades y a su fuerte interacción con el polímero, aumentan la masa polimérica e incrementan en forma considerable las propiedades mecánicas del compuesto [Brydson (1999)]. Algunos ejemplos de cargas utilizadas en polímeros son el SBS y la montmorilonita.

El SBS es un copolímero en bloque (polímero formado por monómeros diferentes en el cual los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el otro tipo de monómeros). Su cadena principal está constituida por tres segmentos. El primero es una larga cadena de poliestireno, el del medio es una cadena de polibutadieno, y el último es otra larga sección de poliestireno. El SBS presenta un comportamiento duro y resistente debido a la cadena de poliestireno, mientras que el polibutadieno le confiere características similares al caucho, por lo que puede ser usado en la fabricación de suelas para zapatos, cubiertas de neumáticos, y otros donde la durabilidad sea un factor importante. [<http://www.pslc.ws/spanish/sbs.htm>]

La montmorilonita es un mineral de arcilla perteneciente al grupo de las bentonitas, las cuales son sustancias que no tienen composición mineralógica definida. Se usan en las refinerías de petróleo como catalizadores y para el tratamiento de los aceites minerales, también se usan como materiales de relleno en la composición de diversos productos manufacturados, a los que le proporciona plasticidad y lustre como papeles, pinturas, hules y otros. [La Rosa, (1963)]

4.2 Antioxidantes. [<http://geocities.yahoo.com.br/universodoplastico/aditivacao/1.html>]

La función de esta clase de aditivo es bloquear los mecanismos de degradación oxidativa por reacción de cadena que acortan la vida funcional de muchos polímeros. Sin embargo, estos compuestos deben cumplir con ciertos requerimientos que contribuyen a lograr un alto rendimiento en el mecanismo de acción de los mismos y son los siguientes:

- Buena solubilidad y compatibilidad con el polímero a estabilizar.
- Baja volatilidad para evitar su evaporación.
- Resistencia a efectos degradativos, producido por calor, luz o irradiación.
- Bajo costo.
- Baja toxicidad.
- No debe reaccionar con las cadenas poliméricas a fin de evitar cambios significativos en las propiedades del polímero original o la generación de nuevos compuestos indeseables como productos finales.

Si no existieran los antioxidantes, los polímeros sufrirían efectos como la decoloración, ruptura, fragilidad y pérdida general de las propiedades mecánicas como consecuencia del ataque oxidativo. La naturaleza de estos mecanismos de degradación es tal que una baja dosis de estos compuestos es suficiente para ser efectivos, ya que pueden inhibir la iniciación de la secuencia de reacciones o terminarlas si éstas ya han empezado.

Para lograr ésto, se emplean dos tipos de antioxidantes: primarios y secundarios. Los primarios funcionan como atrapadores de los radicales libres iniciadores y de los radicales propagadores de la cadena. Los fenoles estéricamente impedidos y las aminas aromáticas secundarias son ejemplos típicos de antioxidantes primarios. A nivel industrial, el butil hidroxitolueno (BHT) es uno de los más usados.

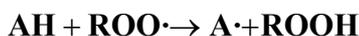


Figura 9. Representación del mecanismo de acción de los antioxidantes primarios.

(AH:antioxidante)

Los fenoles estéricamente impedidos reaccionan rápidamente con los radicales peróxido (ROO·) interrumpiendo la reacción en cadena (Figura 9). Las aminas aromáticas secundarias, aunque su mecanismo de acción es el mismo, son más reactivas con el radical peróxido que el fenol impedido. Un sinergismo entre estos compuestos lleva a una regeneración de la amina cuando reacciona con el fenol (Figura 10).

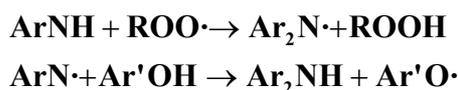


Figura 10. Sinergismo entre la amina secundaria y el fenol impedido

[<http://www.poliuretanos.com>]

Por otra parte, los antioxidantes secundarios o preventivos son capaces de descomponer los hidroperóxidos y convertirlos en productos estables sin la formación de radicales libres, evitando que se reinicie el ciclo oxidativo al prevenir la introducción al medio de nuevos radicales iniciadores (Figura 11). Ejemplo de este tipo de antioxidantes son los fosfitos y los tioésteres.

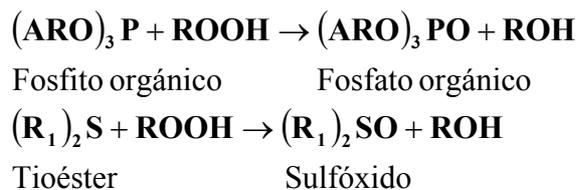


Figura 11. Esquema del mecanismo de acción de los antioxidantes secundarios.

Los antioxidantes secundarios presentan sinergismo con los antioxidantes primarios. Por ejemplo, se ha demostrado que sistemas compuestos de fenol-amina resultan ser más eficientes en la reducción de la cantidad de radicales que inducen la degradación térmica. [Shanina E. et al., (1999)].

Otros compuestos capaces de lograr un alto nivel de estabilización son las aminas estéricamente impedidas (HALS), ya que tienen una gran habilidad de capturar diferentes radicales formados por la radiación UV, de forma tan eficaz como los fenoles impedidos, inhibiendo o retardando la fotoxidación. Esto hace que tengan una gran eficiencia en las poliolefinas.

Una característica importante de este tipo de estabilizantes es su capacidad de regeneración, mientras que los aditivos fenólicos y los fosfitos son sacrificados en la estabilización del polímero. Otro factor relevante, es que los HALS son poderosos donadores de hidrógeno que estabilizan muchos tipos de radicales libres. A su vez, los procesos de autoregeneración y otros mecanismos como las reacciones con los hidroperóxidos parecen ser los principales factores que determinan la alta eficiencia alcanzada por estos aditivos.

Cuando los HALS son expuestos a la radiación UV, forman radicales nitroxilo, los cuales capturan los macroradicales alquilo dando origen a éteres de hidroxilamina (figura N° 12). Estos éteres reaccionan con los radicales peróxido, interrumpiendo el proceso degradativo y regenerando los radicales nitroxilo.

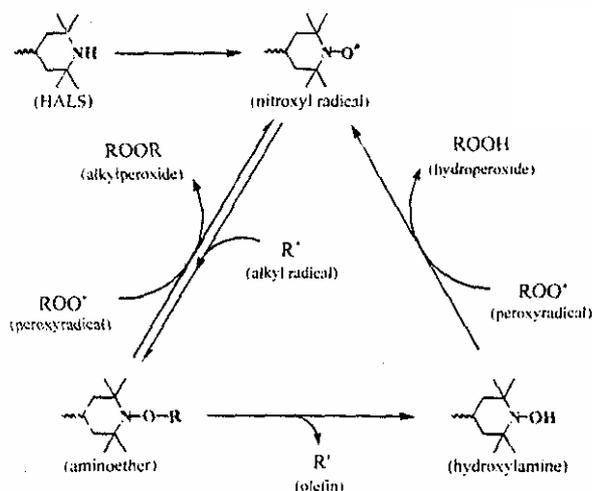


Figura 12. Mecanismo de acción de los estabilizantes de tipo amina estéricamente impedida (HALS). [Taguchi et al., (2004)]

Afortunadamente, se cuenta con una gran cantidad y variedad de antioxidantes comerciales, que pueden ser usados individual o en conjunto, para lograr una estabilización foto-térmica de los utensilios médicos fabricados con polipropileno al momento de ser esterilizados.

5. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS PP / ANTIOXIDANTES.

Existe un gran número de pruebas o ensayos que se realizan a los polímeros, con el fin de obtener información acerca de sus propiedades físicas, químicas y mecánicas. De esta forma, se puede conocer con más precisión en qué tipo de aplicación industrial puede ser usado un determinado polímero.

En el presente proyecto, la realización de ensayos mecánicos, térmicos, morfológicos, reológicos, de espectroscopía infrarrojo y de cromatografía de permeación de geles, permitirá la cuantificación del efecto de la variación de la dosis de radiación aplicada en la muestras de polipropileno sin estabilizar y estabilizado.

5.1 Reología.

La reología es el estudio del comportamiento de los materiales al ser deformados y al fluir bajo la acción de una fuerza o sistema de fuerzas. Entre sus principales objetivos se encuentran:

- Caracterizar el material a fin de indicar la clasificación del mismo, es decir, determinar si es newtoniano, pseudoplástico, dilatante, etc.
- Diseñar equipos para procesar dichos materiales a partir de las características principales de los mismos [Darby (1981)].
- Por estudios comparativos, determinan parámetros moleculares del polímero, como por ejemplo: variaciones en sus pesos moleculares.

La evaluación reológica es muy usada para el cálculo de los requerimientos energéticos de un proceso de transporte, control de variables en algún proceso, control de calidad, desarrollo de nuevos productos e investigación científica [Briceño (1999)].

En polímeros son muy usadas la reometría capilar y la medición del índice de flujo. La reometría capilar es una técnica empleada para determinar la viscosidad a altas velocidades de deformación. Ésta consiste en realizar mediciones de propiedades de flujo por medio de un reómetro, el cual puede medir el esfuerzo que desarrolla un material sometido a una deformación dada o puede medir el progreso de deformación cuando se ha aplicado un esfuerzo conocido. Mediante esta técnica es posible determinar la curva reológica del material la cual puede ser expresada en términos empíricos o en términos de una ecuación reológica. Por medio de esta curva se puede modelar el comportamiento reológico del material para apreciar cómo parámetros como la temperatura y la presión influyen en la viscosidad del material en estado fundido.

5.1.1 Medición del índice de flujo (IF).

El índice de flujo (IF) es la medida del flujo volumétrico de la mezcla fundida que pasa a través de un capilar con una longitud y diámetros específicos, y representa la masa en gramos de un material que fluye en un período de 10 minutos a ciertas condiciones de temperatura y presión predeterminadas.

En la determinación del IF se utiliza un plastómero el cual consta de un reservorio, un capilar al fondo del mismo, un pistón (para impulsar el material a través del capilar) y diferentes cargas o pesos (para impulsar el pistón).

El IF también es un indicativo del peso molecular (siempre y cuando no haya variación en la distribución de pesos moleculares), y por consiguiente una medida de la

viscosidad del material (el peso molecular promedio y el IF son inversamente proporcionales) y del comportamiento del mismo en estado fundido. Un peso molecular promedio elevado, se traduce en índices de flujo bajos, es decir, la masa fundida tiene una viscosidad elevada, como la que se requiere para la extrusión. Un peso molecular promedio bajo, equivale a índices de flujo altos, es decir, la masa fundida presenta una viscosidad baja, ideal para la inyección.

Debido a todo lo anterior, el IF es un parámetro muy utilizado en la industria para determinar la procesabilidad de un material.

5.2 Ensayos Térmicos.

El análisis térmico incluye un grupo de métodos por los cuales se pueden determinar las propiedades físicas y químicas de una sustancia o mezcla de sustancias en función de la temperatura o el tiempo, mientras que la muestra es sometida a un programa controlado de temperatura. Dicho programa puede involucrar el calentamiento o enfriamiento (dinámico), así como el mantener la temperatura constante (isotérmico) o una combinación de los mismos. Esto se debe a que la estructura de los polímeros, su forma, composición, movilidad de sus moléculas, y otros factores, influyen notablemente en las propiedades térmicas de los mismos, como en la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m), y temperatura de cristalización (T_c) [Martínez, P (1972)].

Cada polímero presenta una temperatura de transición vítrea (T_g), en la cual el mismo cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable. Por encima de ésta, los polímeros se vuelven líquidos muy viscosos debido a que las cadenas están constantemente en movimiento cambiando su forma y deslizándose unas sobre las otras. A temperaturas por debajo de T_g , el mismo polímero se vuelve un sólido duro, rígido y frágil.

En muchos casos tiende a pensarse que la transición vítrea es lo mismo que la fusión, sin embargo, esto no es cierto. La transición vítrea es una característica que se manifiesta en los polímeros *amorfos*; es decir, polímeros cuyas cadenas no están dispuestas según un ordenamiento cristalino, sino distribuidas al azar, aunque su consistencia firme dé la sensación de que se trata de sólidos. Por otro lado, la fusión es una característica típica de los polímeros que son cristalinos aunque en la realidad es muy difícil encontrar este tipo

de material, ya que por lo general, abundan polímeros que tienen una porción amorfa y otra cristalina, los cuales son llamados semicristalinos.

Estos polímeros semicristalinos pueden tener una temperatura de transición vítrea así como también una temperatura de cristalización (T_c), temperatura a la cual cristaliza el polímero, y una temperatura fusión (T_m), temperatura a la que empiezan a fundir la mayoría de los cristales. Lo importante es saber que la porción amorfa *sólo* experimentará la transición vítrea, y la porción cristalina *sólo* experimentará la fusión.

La determinación de los productos de descomposición, cristalización y fusión de los polímeros define la aplicación y la optimización de las condiciones de procesamiento del material, así como también permite predecir el rendimiento del mismo por largos períodos de tiempo. Dicha determinación se puede efectuar mediante diversas técnicas, como Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Térmico Diferencial (DTA).

5.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).

La termogravimetría es una técnica que permite evaluar el proceso de descomposición de una sustancia en presencia de calor, el cual origina el rompimiento de los enlaces en las moléculas presentes. Esta técnica consiste en el registro de los cambios en peso de una muestra que sufre una degradación térmica controlada. Esto se logra variando la temperatura o el tiempo mientras se registra la pérdida de masa, lo que ayuda a obtener una curva de la cual se puede obtener información acerca de la composición del material y de su estabilidad.

Usualmente estos análisis son realizados a una velocidad controlada de calentamiento y bajo una serie de condiciones experimentales particulares [Carroll. B, (1972), Enciclopedia Of Polymer Science And Technology, (1971)], con el fin de conocer y analizar parámetros como energía de activación, orden de reacción, mecanismo de reacción, factor de frecuencia, etc.

Existen tres tipos de estudios Termogravimétricos:

- *Isotérmico o estático*: la medición de la masa se hace en función del tiempo a temperatura constante.
- *Cuasiestático*: la muestra es calentada a masa constante para cada serie de incrementos de temperatura.
- *No isotérmica o dinámica*: la medición de la transformación del peso de la muestra se hace en función de la temperatura o el tiempo, o inclusive ambas, durante un incremento lineal de temperatura.

La termogravimetría no isotérmica tiene la ventaja que permite determinar los parámetros cinéticos sobre un amplio rango de temperaturas de manera continua, con un menor número de experimentos en comparación con el método isotérmico. También permite obtener resultados más precisos y exactos si se trabaja a velocidades de calentamiento bajas, ya que de esta forma se evitan gradientes de temperatura dentro del sólido y/o las fases.

El TGA provee un gráfico de masa en función de la temperatura llamado termograma, por medio del cual se hace el estudio de pérdida de componentes volátiles o la estabilidad térmica de la muestra. Por lo general, los ensayos se hacen a velocidad de calentamiento entre 10 y 20 °C/min y pueden ser realizados en atmósfera inerte (nitrógeno), para estudiar la estabilidad térmica o volatilidad, y en atmósfera de oxígeno, para estudiar la descomposición oxidativa. También puede hacerse isotérmicamente, para lo cual se mide la velocidad de pérdida de peso a la temperatura determinada.

5.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La técnica de DSC es muy útil, ya que permite la determinación de la temperatura de transición vítrea, fusión y cristalización, el calor específico y el estudio de métodos de cristalización en materiales poliméricos. Consiste en observar y registrar, mediante termogramas, el fenómeno endotérmico y exotérmico que ocurre en una muestra, ubicada en la celda de prueba de un calorímetro, cuando es sometida a variaciones de temperatura.

En la calorimetría diferencial de barrido, la muestra y una referencia se someten a una temperatura que aumenta en forma continua. En este caso, se mide la diferencia de energía requerida para mantener la temperatura de la muestra igual a la temperatura de

referencia de la muestra patrón. El calor agregado o retirado que se registra, compensa el que se pierde o se gana como consecuencia de reacciones endotérmicas o exotérmicas que tienen lugar en la muestra.

El material de referencia debe cumplir una serie de características para no desvirtuar la medida realizada: no debe experimentar eventos o procesos térmicos en el intervalo de temperatura a estudiar, no debe reaccionar con el crisol que lo contiene o con los termopares y su conductividad térmica debe ser similar a la de la muestra. Generalmente se utiliza como referencia un crisol vacío.

El comportamiento o transiciones del material se registran en un diagrama o termograma (Figura N° 13), en el cual se presentan diferentes picos que indican la transición vítrea, cristalización, y fusión así como el comportamiento de la reacción química, ya sea endotérmica (absorbe calor) o exotérmica (libera calor). El eje de las ordenadas (eje Y), representa una medida directa de la entalpía de cualquier transición que ocasione un flujo diferencial de calor entre la muestra y la referencia, mientras que el eje de las abscisas (eje X), representa la temperatura. La entalpía de cualquier transición es directamente proporcional al área bajo la curva.

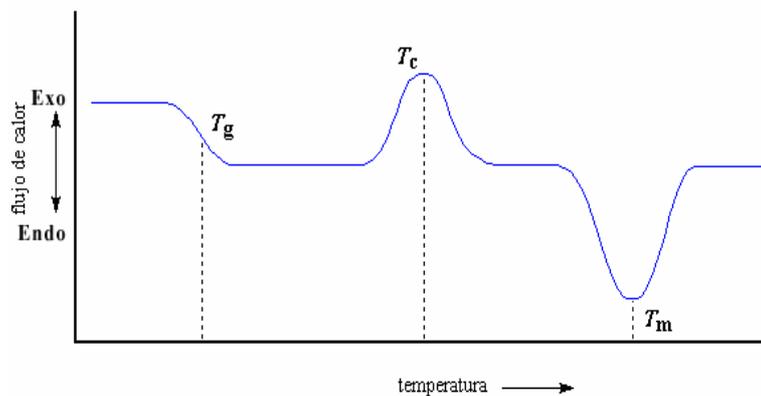


Figura 13. Termograma del Calorímetro Diferencial de Barrido.

En los polímeros amorfos, la T_g es la única transición que se observa y aparece como un cambio abrupto en la línea base. El proceso de cristalización es exotérmico y se aprecia por encima de los valores de T_g en polímeros cristalizables. La fusión es un cambio endotérmico obtenido al aumentar la temperatura por encima de la cristalización. Los procesos de fusión/cristalización dan información sobre la temperatura del pico de

fusión y sobre la cristalinidad del polímero. A mayor cristalinidad, se observa que la curva endotérmica del DSC se vuelve más aguda y sus áreas se pueden utilizar para calcular el grado de cristalinidad del polímero [Dodd, J. (1987)].

5.3 Propiedades Físico-Químicas.

Las propiedades físico-químicas de los polímeros son aquéllas que dependen sustancialmente de su peso molecular, el cual sufre modificaciones cuando ocurren cambios en la cadena polimérica como consecuencia de las reacciones de entrecruzamiento, rompimiento de enlaces en la cadena o inserción de monómeros. Entre las técnicas empleadas para medir estas propiedades, la Cromatografía de Permeación de Geles es una de las que permite analizar y cuantificar eficientemente los cambios ocurridos en el polímero.

5.3.1 Cromatografía de Permeación de Geles (GPC).

Esta técnica consiste en la separación selectiva de las cadenas de polímeros, en su paso por una columna cromatográfica, en función de su peso molecular y lo relaciona con el índice de refracción de dicha fracción. La separación tiene lugar en una columna cromatográfica llena de pequeñas esferas de un “gel” poroso rígido; el poliestireno altamente reticulado y el vidrio poroso son los materiales de relleno de columna preferidos. Los poros de estos geles son del mismo tamaño que las dimensiones de las moléculas de polímero [Billmeyer, 1978].

Una muestra de una solución diluida de polímero se introduce en una corriente de solvente que fluye a través de la columna. Al fluir las moléculas del polímero disueltas a través de las esferas porosas (Figura 14) pueden difundirse por la estructura porosa interna del gel en un grado que depende de su tamaño y de la distribución de tamaños de los poros del gel. Las moléculas más grandes pueden entrar sólo en una pequeña fracción de la porción interna del gel, o son completamente excluidas; las moléculas de polímero más pequeñas penetran en una fracción mayor en el interior del gel [Billmeyer, 1978].

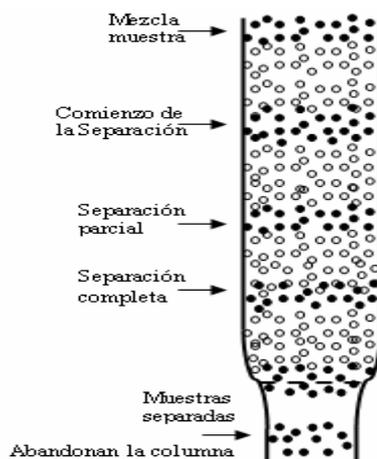


Figura 14. Principio de la separación de moléculas según tamaños por GPC.

[Billmeyer, 1971]

Una columna o un conjunto de columnas se calibran empíricamente (con geles de distinto tamaño de poros) para que dé una relación de modo que, por medio de ella, una representación de cantidad de soluto frente a volumen de retención (el cromatograma, (Figura 15), pueda convertirse en una curva de distribución de tamaños moleculares. Si el calibrado se hace en términos de un parámetro de tamaño molecular, puede aplicarse a una gran variedad de polímeros tanto lineales como ramificados [Billmeyer, 1978].

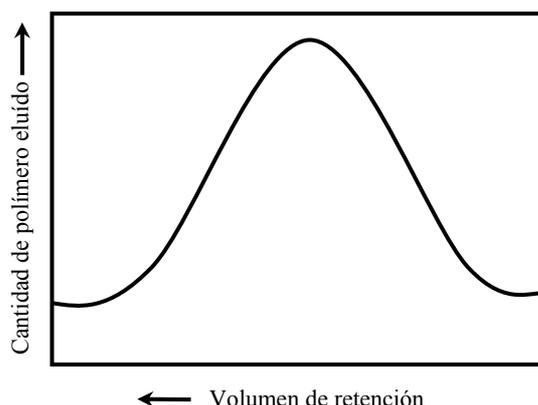


Figura 15. Cromatograma típico por permeabilidad en gel [Billmeyer, 1978].

La cromatografía de permeación de geles ha resultado muy valiosa, tanto para el trabajo analítico como para el preparativo, con sistemas que van de pesos moleculares bajos a muy altos. El método puede aplicarse a una gran variedad de solventes y

polímeros, según el tipo de gel utilizado. Con geles de poliestireno pueden medirse polímeros relativamente no polares en disolventes tales como tetrahidrofurano, tolueno, DCB (a altas temperaturas); con tamices de vidrio poroso pueden usarse sistemas más polares que incluyen disolventes acuosos. Una muestra de algunos miligramos basta para el trabajo analítico y la determinación se completa de 2 a 4 horas en los casos típicos [Billmeyer, 1978].

El tamaño de una molécula de polietileno es descrito en términos de su peso molecular. Todas las resinas de polietileno consisten en una mezcla de moléculas con un rango de pesos moleculares. La distribución del tamaño molecular para una resina de polietileno puede ser referida en términos de varios pesos moleculares promedios. La distribución del peso molecular puede ser definida por la relación entre dos pesos moleculares promedios. El ancho y forma de la curva de distribución del peso molecular puede variar enormemente; la gráfica puede presentar múltiples picos, colas, etc.

Las características del peso molecular tienen un profundo efecto sobre las propiedades físicas de las resinas de polietileno, afectando propiedades como la viscosidad, resistencia al impacto y resistencia al agrietamiento en ambientes tensoactivos. Para calcular el impacto del peso molecular sobre dichas propiedades, se hace a través de los diferentes pesos moleculares promedios que se presentan a continuación [Peacock, 2000]:

- *Peso molecular promedio en número (\bar{M}_n).*

El peso molecular promedio en número es calculado de la siguiente forma:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i \cdot N_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum N_i}$$

donde:

M_i : Peso molecular de las cadenas en la fracción i .

N_i : Número de cadenas en la fracción i .

W_i : Peso de las cadenas en la fracción i .

El peso molecular promedio en número es función de todos los pesos moleculares de las especies presentes, pero es mucho más sensible para fracciones de bajos pesos moleculares, las cuales generalmente contienen grandes números de moléculas.

- *Peso molecular promedio en peso (\bar{M}_w).*

El peso molecular promedio en peso es calculado de la siguiente forma:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M^2_i \cdot N_i}{\sum M_i \cdot N_i} = \frac{\sum M_i \cdot W_i}{\sum W_i}$$

Para una resina típica de polietileno, el peso molecular promedio en peso es sensible a la parte central de la distribución del peso molecular, donde la masa de las fracciones es considerable. Extremos en la distribución del peso molecular, como altos y bajos pesos moleculares, tienen sólo un mínimo efecto sobre el peso molecular promedio en peso.

- *Peso molecular del pico (M_p)*

El peso molecular del pico es simplemente el máximo de los pesos moleculares en una gráfica convencional de distribución de pesos moleculares. En una curva de distribución normal del peso molecular, el peso molecular del pico se encuentra entre los valores del peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso.

- *Peso molecular promedio viscosimétrico (\bar{M}_v)*

El peso molecular promedio viscosimétrico depende de la distribución completa del peso molecular de la resina. Para una distribución normal este valor se halla entre el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso y puede ser medido a partir de las viscosidades de una serie de soluciones muy diluidas de polímero.

- *Extensión de la distribución de los pesos moleculares (polidispersidad)*

El valor más usado para describir la extensión de la distribución del peso molecular, es la relación del peso molecular promedio en peso con el peso molecular promedio en número (\bar{M}_w/\bar{M}_n). Valores de \bar{M}_w/\bar{M}_n para resinas comerciales pueden variar desde 2 hasta 25 o más. Cuando es usado conjuntamente con los pesos moleculares promedios, la polidispersidad puede ser usada para predecir diferentes propiedades de la resina, tanto en estado sólido como en estado fundido.

5.4 Espectroscopía Infrarroja.

Esta técnica se basa en las distintas absorciones de radiación infrarroja que presentan los distintos grupos funcionales que se encuentran en una molécula.

Con el espectro de infrarrojo se puede saber fácilmente el tipo de compuesto presente (alcohol, amina, ácido, etc.), y con un análisis detallado de éste y su comparación con otros espectros catalogados, se puede en muchos casos elucidar completamente la estructura de la molécula.

La técnica se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja, la cual comprende longitudes de onda (λ) entre 4000 – 300 cm^{-1} . Durante la excitación es necesaria una variación del momento bipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el infrarrojo, que puede asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación. En materiales poliméricos, el rango de interés de esta técnica está comprendido entre los 4000 y 625 cm^{-1} o entre 2-15 μ .

Todas estas interacciones tienen lugar en instrumentos denominados espectrómetros, espectrofotómetros o espectroscopios. Los espectros generados en dichos equipos, se graban gráfica o fotográficamente en espectrogramas que permiten el estudio de la longitud de onda y la intensidad de la radiación absorbida o emitida por la muestra analizada (figura 16).

Estos estudios se logran con la ayuda de espectros conocidos para diversos grupos funcionales, con los cuales se confirmaría la presencia o no de grupos funcionales en la molécula, como producto de la formación de nuevos radicales o la ruptura de cadenas mediante un proceso de oxidación o de degradación en la muestra, entre otros.

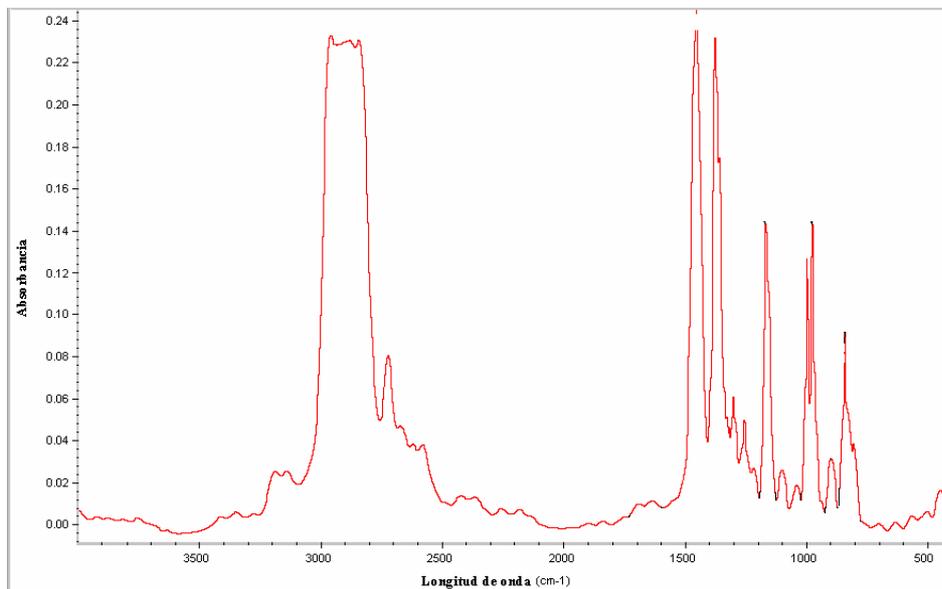


Figura 16. Espectro infrarrojo del PP.

Las bandas de los grupos funcionales que comúnmente se observan en un espectro infrarrojo son las siguientes:

Tabla 1. Bandas de absorción de compuestos típicos en la espectroscopía infrarroja

Grupo	Tipo de enlace	Frecuencia (cm⁻¹)
Hidroxilo	O-H	3610-3640
Aminas	N-H	3300-3500
Aromáticos	C-H	3000-3100
Alquenos	C-H	3020-3080
Nitrilos	C≡N	2210-2260
Carbonilos	C=O	1650-1750

En el caso de la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), la transformación de Fourier se usa como método matemático para el desarrollo en serie de la curva obtenida. La transformada está constituida por la sumatoria de senos y cosenos de las distintas frecuencias ópticas que componen la radiación. Gracias a un programa de computadora este cálculo matemático se simplifica y se obtienen resultados exactos y rápidos de las frecuencias elementales contenidas en el espectrograma.

5.5 Ensayos mecánicos.

La medición de las propiedades mecánicas de los polímeros sirve para determinar su utilidad práctica. Existen dos grandes tipos de ensayos: estáticos y dinámicos. Los primeros incluyen tracción, compresión, flexión en tres o cuatro puntos y fractura, mientras que en los segundos se incluyen fatiga, impacto y fluencia.

Es importante tener en cuenta que se pueden hacer comparaciones entre los distintos tipos de ensayos siempre y cuando los resultados arrojados por los mismos sean obtenidos a las mismas condiciones de operación. En especial se debe tener cuidado con la temperatura, ya que éste es un parámetro que ejerce una gran influencia en los cambios físicos de los polímeros.

5.5.1 Ensayo de Tracción.

Este tipo de ensayos permite obtener, de forma inmediata, información básica sobre la resistencia mecánica del material a bajas velocidades de deformación, una vez que el mismo es sometido a la aplicación de una fuerza tensora unidireccional. Dependiendo de la magnitud de la velocidad y de la fuerza aplicada al material, se producirá un alargamiento o deformación del mismo, lo cual permitirá distinguir si el material es dúctil o frágil.

Consiste en deformar una probeta, a lo largo de su eje mayor, a velocidad constante, mediante la aplicación de una fuerza con la cual se logra estirar la muestra y disminuir su área transversal hasta romperla (figura 17). Las probetas pueden ser moldeadas por inyección, o mecanizadas a partir de placas moldeadas por compresión. Se les da un acondicionamiento normalizado (ASTM D-638) y por lo general su espesor es alrededor de 3 ó 4 mm.

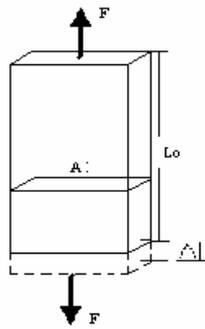


Figura 17. Esquema de la sección transversal de una probeta sometida a un ensayo de tracción.

Las máquinas para realizar este ensayo están provistas de un brazo fijo y otro móvil, ambos dotados de unas mordazas. Los extremos de la probeta se sujetan fuertemente en las mordazas de la máquina. Las mordazas se separan a velocidad constante (velocidad de ensayo) de 1, 2, 5, 10, 10, 50, 100, 200, 500 mm/ min., tirando de la probeta desde ambos extremos. El esfuerzo es registrado gráficamente frente a la deformación (alargamiento).

Al realizar esta clase de ensayos, se obtiene la curva esfuerzo-deformación (figura Nº 18) con la cual se pueden determinar ciertos parámetros que son útiles para formar una mejor visión de las propiedades mecánicas del material. La forma de esta curva va a depender del polímero, su estructura, tratamiento térmico, velocidad de deformación, temperatura y estado de tensión durante el ensayo.

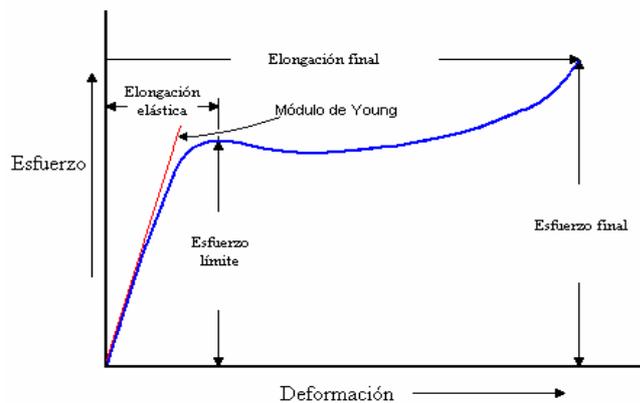


Figura 18. Curva Esfuerzo-Deformación para plásticos. [Billmeyer, 1971]

La pendiente de la región lineal de la curva representa el módulo elástico o de Young. Esta propiedad cuantifica la resistencia de un material hacia su deformación.

El punto máximo de esta sección de la curva, representa el esfuerzo a la fluencia o esfuerzo límite (σ_F) y la elongación a la fluencia o elongación elástica (ϵ_F). La elongación elástica es el porcentaje de deformación que la muestra puede alcanzar sin que ésta se deforme permanentemente. El esfuerzo a la fluencia o resistencia, es la energía generada por un cuerpo orientada en sentido contrario al movimiento, en otras palabras, es la fuerza que se opone a la deformación en un material y se obtiene de la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Ec. I}$$

Donde:

σ : esfuerzo a la fluencia, (MPa).

F: fuerza aplicada, (N).

A: área de la sección transversal o resistente de la probeta, (m^2).

El punto final de la curva, representa la ruptura del material, esfuerzo a la ruptura o esfuerzo final (σ_R) y la elongación final o elongación a la ruptura (ϵ_R). Este último parámetro representa el porcentaje de deformación alcanzado por el material antes del momento de su ruptura, comúnmente se denomina porcentaje de elongación a la ruptura y se define como la relación entre el aumento de la longitud de la distancia entre puntos de la probeta y su longitud original expresada en porcentaje.

$$\%Elongación = \frac{L_f - L_o}{L_o} * 100 \quad \text{Ec. II}$$

Donde:

L_f : longitud final, (cm).

L_o : longitud inicial, (cm).

6. ANTECEDENTES

El problema de degradación térmica o ante la luz que tienen los artículos médicos hechos con polipropileno ha generado numerosos estudios orientados al entendimiento de este fenómeno.

Philippart et al. (1997), investigaron sobre la influencia de la intensidad de la luz en la fotooxidación del polipropileno. Para los experimentos, fabricaron películas de PP las cuales en todo momento se mantuvieron a una temperatura de 60 °C. A su vez, el rango de longitud de onda elegido fue entre 313 – 334 nm y se seleccionaron 4 intensidades de luz para la irradiación de las muestras. Tales valores estaban comprendidos entre 75 y 287 W. La obtención de los resultados la realizan mediante ensayos de FTIR en el rango de 1900-1500 cm^{-1} . También estudiaron las gráficas de período de inducción y velocidad de oxidación estacionaria vs intensidad de luz.

Los resultados mostraron una dependencia de la velocidad de oxidación estacionaria con respecto a la intensidad de la luz, ya que ésta varía con la raíz cuadrada de la intensidad de luz, mientras que las variaciones en el período de inducción son directamente proporcionales al inverso de la intensidad de luz. Sin embargo, enfatizan la necesidad de realizar más experimentos para poder sustentar de forma eficiente los resultados obtenidos.

De La Cruz et al. (1996), realizaron una evaluación de espectroscopía infrarrojo para estudiar los cambios químicos en películas de polipropileno sometidas a un ambiente de fotooxidación. Para ello, se fabricaron películas de PP a partir de gránulos y las sometieron a una temperatura promedio de 37 °C y una humedad de 60 % por período de tiempo entre 9 y 10 horas diarias. Entre los resultados encontraron bandas entre 800 y 1167 cm^{-1} que son características de la estructura helicoidal del polipropileno isotáctico. También se encontraron bandas a 3400 cm^{-1} que aparecieron tres días después de la fotooxidación y que están asociadas al radical OH de los grupos hidroperóxido. Por otra parte, encontraron bandas de 1715 cm^{-1} después de seis días del proceso fotooxidativo. Esto sugiere la presencia de radicales carbonilo (CO), los cuales pueden aparecer después de la descomposición de los grupos hidroperóxido en la superficie del PP. Por último, reportaron bandas a 1642 cm^{-1} que aparecieron al final de la degradación, lo cual sugiere

grupos químicos asociados a la etapa final del proceso como los C=C de los grupos vinilos terminales en el polipropileno.

Basándose en estos estudios degradativos que sufre el polipropileno, se han hecho investigaciones orientadas hacia el campo de la medicina, para averiguar cómo se comporta este material ante un proceso de esterilización con rayos gamma.

Nishimoto et al (1986), estudiaron el efecto del enfriamiento rápido en la degradación oxidativa por radiación y en la morfología del polipropileno isotáctico. Fabricaron películas de PP, las cuales fueron irradiadas con rayos gamma en aire. Las pruebas tensiles las realizaron antes y después de la irradiación, en cuyo caso la resistencia a la radiación se estimó a partir de la dosis crítica de radiación (D_c , aquella en la ocurre una caída brusca de la elongación a la ruptura). Hicieron ensayos de FTIR en la región de 1716 cm^{-1} y pruebas de DSC para analizar la estructura cristalina de las muestras. Como resultado obtuvieron que las propiedades mecánicas de la película, previo a la irradiación, son dependientes de la temperatura de enfriamiento rápido, es decir, una relación lineal. En el caso del PP irradiado, encontraron que la elongación a la ruptura, en las muestras obtenidas por enfriamiento lento, disminuyó rápidamente para dosis de radiación por encima de 25 kGy (D_c). En el caso de las muestras obtenidas por medio de enfriamiento rápido, se reportaron resultados similares a los hallados previo a la irradiación y al mismo tiempo se encontró que la dosis crítica para estas muestras, aumentaba a medida que disminuía la temperatura de enfriamiento rápido (quenching).

En cuanto a la resistencia a la irradiación, determinaron que las muestras sometidas a un enfriamiento lento tienen un menor rendimiento ya que presentan estructuras cristalinas ordenadas cuya fuerza de tensión necesaria para deformarlas es tan elevada, que puede causar la falla de la interfase cristalino-amorfo dañada por la radiación, mientras que en las muestras con enfriamiento rápido esta fuerza es menor que la requerida para causar la falla en la interfase.

Imai et al. (1989), compararon el efecto de la atmósfera de radiación en polipropileno (M_w 300.000; M_n 65.000). Para ello fabricaron probetas y películas por compresión y las irradiaron con un fuente de ^{60}Co por 17 horas variando la velocidad de dosis entre 0,59 – 11,8 kGy / h las cuales midieron con un dosímetro de Fricke. Realizaron

ensayos de FTIR estudiando la banda de 1716 cm^{-1} correspondiente a los grupos carbonilo y a su vez, evaluaron las propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción con una carga de 100 Kg/mm^2 y una velocidad de deformación de 100 mm/min .

Encontraron que la absorbancia de los grupos carbonilo aumenta con la dosis total absorbida en ambas atmósferas de radiación, siendo este incremento mayor para las muestras irradiadas en aire que en las irradiadas en atmósfera inerte. En cuanto a los ensayos de tracción encontraron una disminución de la deformación a la ruptura para dosis mayores a 130 kGy en ambas atmósferas, siendo esta disminución mas pronunciada cuando la radiación se realiza en presencia de aire. Un comportamiento similar fue reportado para el esfuerzo a la ruptura y a la fluencia y atribuyeron ésto a daños severos en la estructura cristalina de las muestras

Dogué et al. (1994), estudiaron la influencia que tiene la morfología de las películas de polipropileno en la formación y evolución de los radicales peróxidos formados por irradiación. Utilizaron dos tipos de películas, una compuesta de polipropileno no orientado (isotacticidad del 95%) y otra compuesta de polipropileno biorientado. Irradiaron con Co^{60} en atmósfera de oxígeno, a una velocidad de dosis de $1,25\text{ kGy/h}$ y a dosis totales comprendidas entre 1 y 80 kGy . Realizaron ensayos térmicos de DSC, a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ bajo atmósfera de nitrógeno para determinar el grado de cristalinidad.

Encontraron que las películas de PP biorientado producían una mayor cantidad de radicales peróxidos que quedaban atrapados en una fase inmóvil muy parecida a la cristalina, incluso a dosis de radiación medianamente bajas (30 kGy). La movilidad significativa de los radicales en las muestras de PP no orientado se debe al bajo orden estructural que presenta la muestra, lo que permite que los radicales puedan difundirse fácilmente para reaccionar y recombinarse. No obstante, cuando la dosis de radiación aumenta por encima de 50 kGy , se produce una disminución en el grado de cristalinidad del PP orientado, lo que lleva a una mayor movilidad de las cadenas y de los radicales, ocasionando una menor plasticidad y pérdida de la cristalinidad.

Kushal & Kumar (1995) estudiaron las propiedades térmicas, físicas y estructurales de filamentos de polipropileno irradiados con rayos gamma. Los hilos de polipropileno (328 denier y $25\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro) fueron irradiados con Co^{60} en aire ambiental a una

velocidad de dosis de 1,2 kGy/h por períodos de 5 a 200 h. El análisis térmico lo llevaron a cabo en un DSC con una velocidad de 10 °C/min para los ciclos de calentamiento y enfriamiento. La densidad la determinaron en una columna de gradientes de densidades preparada con isopropanol y dietilén glicol. También analizan los espectros FTIR, la viscosidad y propiedades tensiles como la tenacidad y elongación a la ruptura, a una velocidad de extensión de 200 mm/min. En el análisis térmico encontraron que el entrecruzamiento, los cortes de cadenas y las ramificaciones formados durante la radiación, causaron que la temperatura pico de fusión, el calor de cristalización (ΔH_c) y la temperatura pico de cristalización descendieran a medida que aumentaba la dosis o tiempo de exposición. Por otra parte, el calor de fusión (ΔH_f) experimentó un ligero descenso aunque después se incrementó, debido a que las rupturas de cadena permiten que las nuevas moléculas se ordenen mejor y formen una estructura cristalina más perfecta. También encontraron que la densidad y el índice carbonil e hidroxil presentaron un ligero aumento, mientras que la viscosidad, la tenacidad y la elongación a la ruptura disminuyeron a medida que aumentaba la dosis de radiación, debido al descenso del peso molecular.

Brostow and Gopalanarayanan (1998), analizaron por DSC el comportamiento isotérmico del polipropileno antes y después de ser expuesto a 25 kGy de radiación gamma. Para ello, calentaron las muestras a una temperatura de 243 °C por encima del punto de fusión para luego enfriarlas a una temperatura de cristalización isotérmica por debajo de T_m , y mantuvieron las mismas en esta temperatura hasta completar la cristalización. Los resultados mostraron que la altura de los picos en las isotermas para ambas muestras, decrece a medida que aumentan la temperatura y el tiempo de inducción. Sin embargo, el pico inicial de PP virgen es mayor que el del PP irradiado.

También determinaron que el tiempo de inducción de cristalización presentó un comportamiento creciente, que en el caso del PP virgen fue mayor. Esto se debía a la presencia de más sitios nucleantes en el PP irradiado, lo que generaba tiempos de inducción más cortos. Estos sitios de nucleación podían ser las ramificaciones, entrecruzamientos y pequeños fragmentos moleculares, los cuales son originados como consecuencia de la degradación sufrida por el PP a dosis de 30 kGy de radiación gamma.

Tollefson (1998), evaluó las propiedades tensiles del polipropileno irradiado a diferentes velocidades de tensión. Las muestras (en total 6) fueron moldeadas por inyección en forma de barras de tensión, las cuales fueron irradiadas a 5 kGy/h y a dosis totales de 20, 40, 60 y 80 kGy. Después de la irradiación, las muestras fueron envejecidas en ausencia de luz y se sometieron a velocidades de extensión de 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 y 1000 mm/min. Se encontró que propiedades como el porcentaje de elongación, esfuerzo tensil y dureza presentan una dependencia de la velocidad de extensión y de la dosis recibida. Las muestras sin irradiar mantuvieron una dureza constante a medida que aumentaba la velocidad de extensión, hasta que se alcanzaba el punto de transición (punto en que ocurre la transición del mecanismo de fallo dúctil al de fallo frágil), en el cual esta propiedad decrece rápidamente a cero. Por otra parte, la dureza disminuyó cuando se aumentaba la dosis de radiación, y en este caso el punto de transición se alcanzaba a bajas velocidades de extensión.

Spadaro y Valenza (2000), evaluaron los efectos de los parámetros de irradiación en las modificaciones moleculares del polipropileno isotáctico en condiciones de vacío. Para los experimentos se prepararon películas de PP (50µm de grosor) las cuales fueron irradiadas en vacío con Co^{60} a 25 °C con una velocidad de dosis entre 0,04 – 8 kGy/h y a dosis total absorbida en el rango de 12 – 900 kGy. Se realizaron estudios de ESR, FTIR, pruebas reológicas y de solubilidad.

Los resultados arrojaron que los parámetros de irradiación tienen influencia sobre las reacciones principales que ocurren durante este proceso como las escisiones β , adición de dobles enlaces y la terminación. A su vez, desarrollaron modelos matemáticos para cada una de estas reacciones y encontraron que son dependientes de especies reactivas producidas y consumidas durante la irradiación, como es el caso de los radicales libres y los dobles enlaces. También determinaron que a bajas dosis absorbidas de radiación, prevalecen las escisiones β , causantes de las rupturas de cadenas, mientras que para altas dosis absorbidas y velocidades de dosis bajas, se manifiesta un dominio de las otras reacciones que generan la formación de ramificaciones y entrecruzamiento.

Reyes et al. (2001), estudiaron los efectos de la radiación gamma en las propiedades mecánicas del polipropileno y mezclas de éste con polietileno. Las muestras fueron irradiadas con rayos gamma (Co^{60}) a dosis de 10, 25, 50, 60 y 70 kGy usando una

velocidad de dosis de 4,8 kGy/h en aire. Se evaluaron propiedades mecánicas como el módulo de Young, elongación a la ruptura y esfuerzo tensil. En el caso del PP solo, se produjo un incremento en el módulo de Young y un descenso en la elongación a la ruptura a medida que aumenta la radiación, teniendo un efecto mayor para dosis por encima a 50 kGy.

Como consecuencia de los problemas presentados por el polipropileno al ser esterilizado con rayos gamma, se empezaron a realizar proyectos para estudiar el efecto de ciertos aditivos, como las cargas y los antioxidantes, para evitar o disminuir los procesos degradativos.

Busfield (1981), investigó la modificación de las propiedades en películas de polipropileno isotáctico causadas por la radiación gamma en presencia de butadieno gaseoso. Se utilizó polipropileno recocido y enfriado (rápido) en películas de 130-150 μm de grosor. Las muestras se irradiaron con Co^{60} a una velocidad de dosis de 20 kGy/h y a dosis total de 50, 150 y 500 kGy. Se realizaron ensayos de DSC a velocidad de calentamiento entre 10 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, espectroscopía infrarroja, contenido de gel, medición de viscosidad y medición de resistencia tensil.

Como resultado se obtuvo que el contenido de gel aumentó para todas las dosis totales, debido a que el butadieno (BD) penetró la estructura del PP y funcionalizó en sitios activos producidos por los rayos gamma formando entrecruzamiento con PP o BD. A causa de esto, la Tg disminuyó a bajas dosis de radiación debido a la disminución de la cristalinidad. El análisis infrarrojo mostró que ambas muestras presentaron un bajo contenido de enlaces dobles por contenido de BD, debido a la formación de un nuevo tipo de entrecruzamiento de los dobles enlaces del BD a altas dosis de radiación.

Hassan Rezk et al. (1992), realizaron la evaluación del polipropileno isotáctico estabilizado con varios aditivos ante la irradiación gamma, mediante análisis de ESR, propiedades mecánicas (esfuerzo tensil y elongación a la ruptura) e índice carbonilo por espectroscopía infrarroja. Los compuestos usados como estabilizantes fueron el PHTD, PHMT, PBN, MDA, MP y DDA¹. En una primera etapa, se mezcló el PP en polvo con soluciones de etanol que contenían 0,2 % en peso de cada uno de los estabilizantes. Luego, se procedió a evaporar el etanol y a secar las muestras, las cuales serían moldeadas

en finas películas. Por último, se realizó la irradiación con Co^{60} en aire a temperatura ambiente y a una velocidad de dosis de 6,5 kGy/h para una dosis total de 25 kGy.

Entre los resultados encontraron que las películas que presentaban el PHMT como estabilizante, presentaban manchas blancas lo cual era indicativo de incompatibilidad del compuesto con la matriz polimérica. Las mediciones de ESR mostraron que todos los estabilizantes disminuyeron la producción de radicales libres en comparación con la muestra control. Sin embargo, el que tuvo mayor rendimiento fue el MP, mientras que el PHTD y el DDA fueron los de menor desempeño. También determinaron que estos compuestos no tenían efecto en la velocidad de descomposición de los radicales presentes después de la irradiación por lo que su actividad se limitaba al proceso que ocurría durante la irradiación.

Respecto a las propiedades mecánicas, el PHTD y la muestra control mostraron las mayores pérdidas en la elongación, mientras que el PP con MP tuvo el mejor rendimiento. Debido a esto, se observó una clara relación entre las propiedades mecánicas y la concentración de radicales libres presentes en las muestras (aquellas con mayor cantidad de radicales libres presentaban las peores propiedades mecánicas). Por otra parte, determinaron que la mayor concentración de estabilizantes ($>1,5\%$) generaron resultados favorables en cuanto al esfuerzo tensil y la elongación en las muestras de PP/MP y PP/DDA. Por último, los análisis de índice de carbonilo mostraron que el MP es el más eficiente, mientras que el resto de los compuestos son parecidos en su efectividad.

Raja et al (1994), estudiaron el desempeño de un grupo de antioxidantes fenólicos sintetizados en el polipropileno, con el fin de comparar los resultados en el cambio del IF con los encontrados por antioxidantes comerciales. Los 3 antioxidantes sintetizados se hicieron mediante la sustitución del átomo de hidrógeno, del grupo metil en la posición “para” del hidróxibutil-tolueno (BHT), por cadenas más largas para evaluar el efecto del peso molecular en la eficiencia de los compuestos. Para hacer las pruebas, se mezcló por extrusión múltiple el polipropileno isotáctico con cada uno de estos compuestos y con antioxidantes comerciales como el BHT, Ultrinox. El orden de pesos moleculares de los compuestos sintetizados fué $\text{AO3} > \text{AO2} > \text{AO1}^2$.

Entre los resultados obtenidos se encontró que para la muestra sin antioxidante, el índice de flujo aumenta rápidamente a medida que se incrementa el número de extrusiones, posiblemente debido a la formación de radicales libres. No obstante, las muestras con

antioxidantes comerciales mostraron un crecimiento más lento del IF en comparación con las que contenían los compuestos sintetizados. En este caso, el orden de crecimiento de eficiencia fue AO2 < AO3 < BHT < Ultrinox. El AO1 resultó ser un compuesto no apropiado ya que su temperatura de fusión era mayor que la temperatura a la cual se realizó la extrusión. El AO2 y AO3 demostraron que un aumento del peso molecular en los antioxidantes fenólicos promueve la eficiencia de los mismos.

Gijsman & Gitton (1999), realizaron un estudio comparativo de la efectividad de los antioxidantes fenólicos (AO's) y los estabilizadores de aminas impedidas (HAS) en la degradación termoxidativa del polipropileno. Para ello, se usaron tres HAS de alto peso molecular como el Cyasorb UV3346, Chimassorb 119 y 944, mientras que los compuestos fenólicos usados fueron el BHT, Irganox 1010 y 1076. Los estabilizantes se disolvieron en diclorometano y se mezclaron con el PP (polvo), para luego removerlos por evaporación. Luego se fabricaron películas de PP estabilizado las cuales se envejecieron a 120 °C para medir sus cambios químicos mediante FTIR.

Entre los resultados obtuvieron que el mecanismo de los antioxidantes fenólicos puede prevenir la oxidación del PP hasta que son consumidos. Después de este período ya no son efectivos y por lo tanto ocurre una rápida degradación. En cambio, la efectividad de las HAS depende del sistema en el cual son incorporadas ya que presentan un mejor rendimiento cuando hay oxidación de aldehídos o cuando éstos son formados reduciendo la velocidad de oxidación. Sin embargo, para el PP ocurre una temprana pero lenta degradación oxidativa.

Teniendo en cuenta los resultados aportados por los trabajos anteriores, los tipos de ensayos realizados y las condiciones experimentales establecidas en los mismos para llegar a dichos resultados, es de interés primordial en este trabajo contribuir al desarrollo de un nuevo sistema binario de antioxidantes (fenólicos y aminas impedidas) que permita lograr la estabilización del polipropileno a la radiación gamma, sin que su desempeño final se vea afectado.

7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para la realización de la parte experimental del proyecto se llevaron a cabo los siguientes puntos que contribuyeron con la eficiencia y optimización de las condiciones experimentales de trabajo:

7.1 Materiales.

Para la realización del presente proyecto se utilizaron los siguientes materiales e insumos:

- Polipropileno, homopolímero J700, suministrado por Polipropileno de Venezuela, Propilven S.A.

Tabla 2: Propiedades del Polipropileno.

<i>Propiedades</i>	<i>Valor típico</i>
Índice de flujo	11 dg/min.
Densidad (23 °C)	0,91 g/cm ³
Resistencia tensil a la fluencia	37 MPa
Resistencia tensil a la ruptura	25 MPa
Elongación a la ruptura	500 %

- *Antioxidantes*

Tabla 3. Propiedades de los antioxidantes.

Propiedades	BHT (fenol impedido)	Chimassorb 944 (HALS)
<i>Peso molecular</i>	220,34	>2500
<i>Punto de fusión (°C)</i>	71	120-150
<i>Apariencia</i>	Polvo o cristales blancos	Pellets o polvo de color amarillo claro
<i>Gravedad específica</i>	1,048	1,01

Adicionalmente se trabajó con un estabilizante conocido comercialmente como Fiberstab L112, que es una combinación de un antioxidante tipo fosfito y una HALS, en forma de polvo blanco. Asimismo se utilizó un copolímero de estireno-butadieno-estireno

(SBS), con 30 % de estireno, índice de flujo menor a 0,5 dg/min (200 °C, 5 Kg) y una densidad de 0,94 g/cm³. También se empleó una nanocarga mineral (Montmorillonita) tipo Aldrich K10 que es un filosilicato o silicato estratificado con un área superficial específica de 220-270 m²/g según el proveedor.

7.2 Equipo.

- ✓ Balanza Analítica (XB 220A, Precisa).
- ✓ Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC/DSC821^e, Mettler Toledo).
- ✓ Espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), (Magna-IR 560, Nicolet).
- ✓ Fuente de Cobalto 60, ubicada en el Centro de Física del IVIC.
- ✓ Máquina de Ensayos Universales (4204, Instron).
- ✓ Máquina para Índice de Flujo (Ray-Ran Advanced Melt Flow System).
- ✓ Mezclador interno tipo Rheomix, marca Haake, modelo 600.
- ✓ Cromatógrafo de Permeación de Gases, marca Alliance, modelo GPCV2000.

7.3 Procedimiento experimental.

En esta etapa se presentan los pasos que se siguieron para la elaboración del procedimiento experimental de la presente investigación.

7.3.1 Preparación de las mezclas de polipropileno comercial con antioxidantes.

A continuación se describe el procedimiento que se llevó a cabo para la preparación de las mezclas de polipropileno con los distintos antioxidantes para diferentes concentraciones de los mismos vía mezclado en fundido en un mezclador interno tipo Rheomix.

1. Se pesaron las cantidades de polímero y antioxidante necesarios para preparar cada una de las muestras.
2. Se activó el mezclador interno tipo Rheomix cuya capacidad es de 50 g y se fijó la temperatura de trabajo con respecto al polipropileno (180 °C).
3. Se encendieron cada uno de los módulos del equipo, estableciendo la misma temperatura de trabajo para cada uno de ellos y se esperó a que se estabilizara el sistema.
4. Se activó el motor de rotación de los tornillos del Rheomix girando la perilla hasta establecer una velocidad de 60 rpm.
5. Se agregó el polipropileno y se esperó 1 min para que fundiera.
6. Se agregó la cantidad de antioxidante pesada y se dejó mezclar por 5 minutos.
7. Se giró la perilla de velocidad de los tornillos hasta cero y se retiró la mezcla final del equipo.
8. Se repitió el mismo procedimiento para cada una de las muestras a preparar.
9. Al finalizar, se limpió y se apagó el equipo.

Las mezclas realizadas se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 4. Mezclas de polipropileno con los estabilizantes.

Polímero	Chimassorb 944 (%)	BHT (%)
PP J700	0,2	0
PP J700	0,5	0
PP J700	0,8	0
PP J700	1,0	0
PP J700	0	0,1
PP J700	0,2	0,1
PP J700	0,5	0,1
PP J700	0,8	0,1

Tabla 5. Mezclas de polipropileno con estabilizantes y cargas.

Polímero	Chimassorb 944	BHT	SBS (%)	Mont (%)	Irg
PP J700	0	0	5	0	0
PP J700	0	0	10	0	0
PP J700	0	0	0	3	0
PP J700	0,2	0,1	5	0	0
PP J700	0,2	0,1	0	0	4,5

7.3.2 Preparación de las películas para el infrarrojo.

Para la realización de las pruebas de infrarrojo se elaboraron películas por compresión de las mezclas, de la siguiente forma:

1. Se encendió el equipo de control de temperatura, la cual se fijó en 190 °C.
2. Se colocó la masa estipulada de la muestra entre dos láminas de moldeo previamente envueltas en papel aluminio.
3. Se colocaron las láminas de moldeo en la prensa y se realizó el siguiente ciclo de moldeo:

Tabla 6. Ciclo de moldeo.

Presión (lb).	Tiempo (min).
0	1
6000	1
0	0.25
10000	1
0	0.25
15000	1

4. Se retiraron las láminas de moldeo de la prensa, las cuales fueron rápidamente sumergidas en un baño con agua a temperatura de 0 °C.
5. Se extrajeron las películas realizadas.

7.3.3 Fabricación de las probetas para el ensayo de propiedades mecánicas.

Antes de realizar las pruebas mecánicas, era necesario elaborar las probetas según la norma ASTM D-638, necesarias para el estudio de tracción. En este caso, se fabricaron láminas de las mezclas siguiendo el mismo procedimiento empleado para hacer películas, sólo que al culminar el ciclo de moldeo, se realizó un enfriamiento lento de las placas (manteniendo la presión de 15000 lb) ajustando el control de temperatura a 25 °C. Una vez alcanzada dicha temperatura se disminuyó la presión, se retiraron los moldes y se apagó el equipo. Luego, se troquelaron las láminas para obtener probetas de 1 mm de espesor de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM D-638.

7.3.4 Radiación Gamma.

Las muestras fueron irradiadas a diferentes dosis mediante el uso de una fuente de ^{60}Co del Centro de Física del IVIC, con el objetivo de estudiar el efecto de la radiación en las propiedades del material. Las dosis de radiación empleadas fueron de 10, 25 y 50 kGy y se trabajó con atmósfera de oxígeno y de nitrógeno empleando la caja seca.

7.3.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se realizó con el fin de identificar los grupos funcionales (enlaces) de los polímeros, los cuales ayudaron a determinar cambios en la estructura química de las muestras. Esta prueba se hizo en el Laboratorio de Espectroscopia del Centro de Química del IVIC, donde se trabajó en un rango de longitud de onda entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ en un espectrómetro de infrarrojo que realizó ocho barridos. Para ello se cumplieron los siguientes pasos:

1. Se ubicó una porción de la película de muestra en un portamuestra.
2. Se realizó un barrido (background) sin colocar el portamuestra en el equipo.
3. Se colocó el portamuestra en el equipo.
4. Se realizó la corrida o barrido del espectro (se realizó una corrida por muestra).

7.3.6 Índice de Flujo (IF).

Para la realización de esta prueba se usó un equipo Ray –Ran Advanced Melt Flor System ubicado en el Laboratorio de Caracterización de Polímeros de PDVSA – INTEVEP, con el que se midió el índice de flujo de las muestras según la norma ASTM D-1238. Para ello se realizaron los siguientes pasos:

1. Se limpió el equipo.
2. Se precalentó el equipo a una temperatura de 230 °C.
3. Se colocó el capilar.
4. Se pesaron 4 gramos de mezcla y se depositaron en la parte superior del equipo.
5. Luego se les colocó un peso de 2,16 Kg.
6. Se precalentó la mezcla por un período de 6 minutos. Luego, se midió la cantidad de material que fluyó a través del capilar en 10 minutos.

7.3.7 Determinación de las Propiedades Mecánicas.

En este caso, se realizó el ensayo de tracción de las probetas irradiadas, en la máquina de ensayos Universales Instron 4204 ubicada en el Laboratorio de Caracterización de PDVSA – INTEVEP, según la Norma ASTM D-638. Para ello, se realizó el siguiente procedimiento:

1. Se midieron las dimensiones del cuello de cada probeta en tres puntos distintos y se promediaron dichos valores.
2. Se colocó la probeta en las mordazas del equipo, las cuales sostenían a la probeta en cada uno de sus extremos.
3. Se estiró la probeta por sus extremos hasta el rompimiento a una velocidad constante de 50 mm/min. Esto se repitió para un total de 10 probetas por muestra.

4. Se reportaron los resultados correspondientes al esfuerzo y la deformación a la fluencia, módulo de Young, esfuerzo y elongación a la ruptura y tenacidad, suministrados por el software del equipo.

7.3.8 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Este estudio se realizó en el Laboratorio de Caracterización de Polímeros del Centro de Química del IVIC, usando un calorímetro diferencial de barrido, marca Mettler Toledo, modelo DCS822. Los ensayos fueron hechos pesando aproximadamente una cantidad de 10 mg de muestra, constituida por pequeños fragmentos de diferentes tamaños de la misma. Estos fragmentos se colocaron dentro de una cápsula de aluminio. El ensayo se hizo en atmósfera de nitrógeno para evitar cualquier reacción colateral, cumpliendo con la norma ASTM D-3417. Los pasos fueron los siguientes:

1. Se colocó la cápsula de aluminio con la muestra en el microhorno del equipo.
2. Se realizó la primera corrida desde 25 °C hasta 200 °C a una velocidad de 10 °C/min.
3. Se mantuvo la temperatura de 200 °C por un lapso de tiempo de 3 minutos, para eliminar la historia térmica del PP.
4. Se disminuyó la temperatura hasta 25 °C a una tasa de 10 °C/min, para la etapa de cristalización del polímero.
5. Se incrementó la temperatura nuevamente desde 25 a 200 °C a una velocidad de 10 °C/min, para la etapa de fusión del polímero.
6. Por último, se enfrió la muestra hasta una temperatura de 25 °C y se retiró la cápsula.

7.3.9 Análisis de Cromatografía de Permeación de Geles (GPC).

Este ensayo se llevó a cabo en un cromatógrafo de permeación de geles marca Water Alliance, modelo GPCV 2000, ubicado en el Laboratorio de Polímeros del Centro de Química del IVIC. La metodología realizada fué la siguiente:

1. Se prepararon en viales soluciones de PP sólo o con los estabilizantes utilizando como solvente 1, 2, 4 Triclorobenceno, en un rango de concentraciones entre 0,05-0,25%.
2. Se colocaron las soluciones en la estufa a 135 °C por un lapso de aproximadamente una hora, hasta que alcanzaron la disolución total.
3. Se cargaron los viales dentro del carrusel del equipo GPCV 2000 y se inyectaron las muestras a las condiciones de operación, las cuales fueron: 135 °C y una velocidad de fase móvil (1, 2, 4 Triclorobenceno) de 1 ml/min; empleando tres columnas cromatográficas de Stiragel.
4. Se procesaron los cromatogramas mediante el Software Millennium, empleando una curva de calibración realizada con estándares de Polipropileno, por medio de la cual se obtuvieron los pesos moleculares promedios (viscosimétrico, en peso y en número) de las muestras, la polidispersidad y sus respectivas curvas de distribución. Cabe destacar que los resultados obtenidos están sujetos a un 10 % de error por concepto del software del equipo.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al caracterizar el polipropileno mediante los distintos ensayos como análisis de espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), medición del índice de flujo (IF), cromatografía de permeación de geles (GPC), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y propiedades mecánicas.

Efecto del procesamiento en el polipropileno.

La finalidad de esta sección es comparar las propiedades del PP en gránulos y las del PP procesado en un mezclador interno tipo Rheomix para poder determinar los cambios ocasionados en el polímero como consecuencia del procesamiento. Con el análisis de FTIR se puede determinar la presencia de distintos grupos funcionales en la molécula de polipropileno. Estos grupos son característicos de la estructura del material o pueden ser nuevos grupos que aparecen como producto del proceso de mezclado.

En la tabla 7 se presentan valores correspondientes al índice de carbonilo (I_c) y al índice de insaturaciones (I_I). Estos parámetros se determinaron a partir de la relación de áreas y alturas entre bandas de longitudes de ondas propias de cada grupo y la banda de 1166 cm^{-1} característica de la estructura helicoidal del polipropileno. Para el índice de carbonilo se utilizaron las bandas de $1750 - 1650\text{ cm}^{-1}$ en las cuales se encuentran grupos como los ácidos carboxílicos (1713 cm^{-1}), cetonas (1718 cm^{-1}) y ésteres (1741 cm^{-1}). La ubicación de dichos grupos se puede visualizar en la figura 1, donde se muestra un espectro FTIR del polipropileno. En cuanto al índice de insaturaciones no se pudieron reportar valores de este parámetro debido a que se encontró un solapamiento entre las bandas de $920-870\text{ cm}^{-1}$ de las insaturaciones con las bandas de 899 y 940 cm^{-1} características de la isotacticidad del polipropileno impidiendo la obtención de valores confiables.

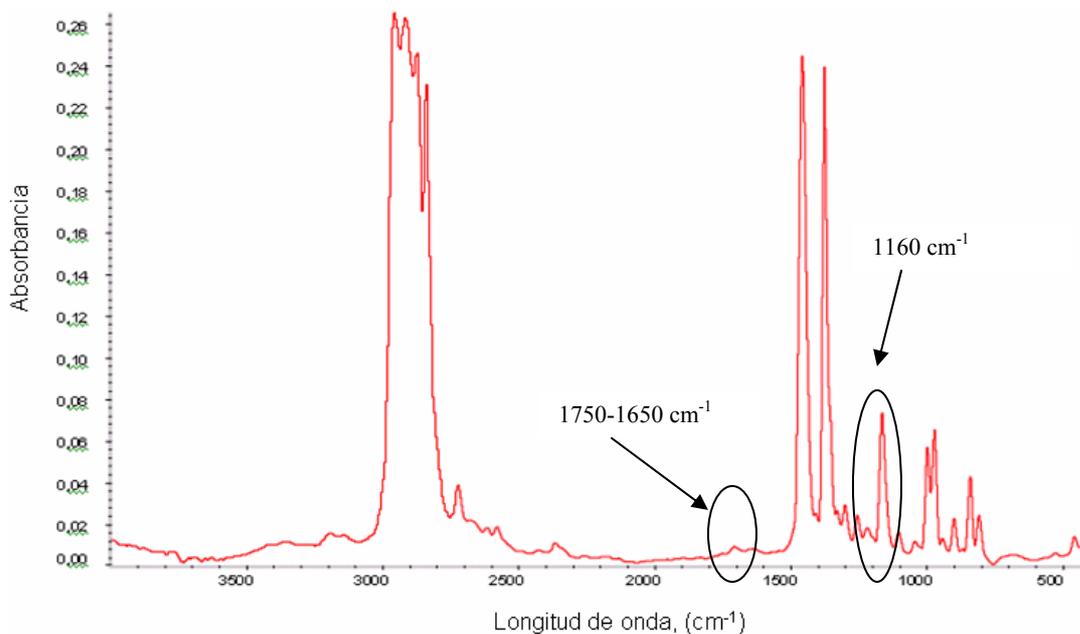


Figura 19. Espectro de FTIR del polipropileno.

Tabla 7. Valores del índice de carbonilo para el polipropileno sin procesar y procesado.

Muestra	Ic ($\pm 0,01$)
PP gránulos	0,03
PP (Rheomix)	0,12

Se puede observar que el polipropileno en gránulos (tabla 7), presenta valores de Ic los cuales pueden ser atribuidos a grupos carbonilo provenientes del proceso de polimerización del material, lo cual fué reportado por Gavrilá (1996). La presencia de los grupos carbonilo se debe a que los mismos son usados para iniciar la reacción de polimerización del propileno, quedando pequeñas cantidades de éstos al finalizar dicha reacción.

Adicionalmente, ocurre un aumento del Ic durante el procesamiento, debido a una leve degradación sufrida por el material ocasionada por el efecto conjunto de la aplicación de esfuerzos de cortes a altas temperaturas y el oxígeno ambiental [Al-Malaika, (1994)]. La presencia del oxígeno ya sea disuelto o atrapado en pequeñas cantidades en el polímero, contribuye a la formación de ciertas especies oxigenadas como son los hidroperóxidos y

los carbonilo los cuales se sabe que promueven la autoxidación del polímero, reflejándose en el aumento del Ic.

Otra manera de observar este comportamiento presentado por el polipropileno es a través de la medición del índice de flujo (tabla 8), el cual es un indicativo del peso molecular y de la viscosidad del material, permitiendo tener una idea acerca de los cambios sufridos por el polímero a causa de las condiciones de procesamiento.

Tabla 8. Valores del índice de flujo para el polipropileno sin procesar y procesado.

Muestra	IF (g / 10 min)
PP gránulos	7,8 ± 0,3
PP (Rheomix)	13,2 ± 0,7

Como se puede apreciar, el valor del IF para el polipropileno procesado es mayor en comparación al mismo en forma de gránulos, lo cual se debe a la degradación térmica sufrida por el material durante la realización del ensayo. Esto se debe a que los radicales formados en el polímero, son capaces de reaccionar con las cadenas poliméricas causando la ruptura de enlaces en las mismas, lo cual origina la disminución de la viscosidad del material que se refleja en el aumento del índice de flujo.

De la misma forma, fue necesario realizar una evaluación cuantitativa del peso molecular del material mediante el análisis de GPC, para así poder determinar cuan severo pudo ser el daño causado en el polímero durante el procesamiento. Los resultados correspondientes a este ensayo se muestran en la figura 20. Sin embargo, es importante aclarar que los mismos están sujetos a un 10 % de error experimental por parte del equipo.

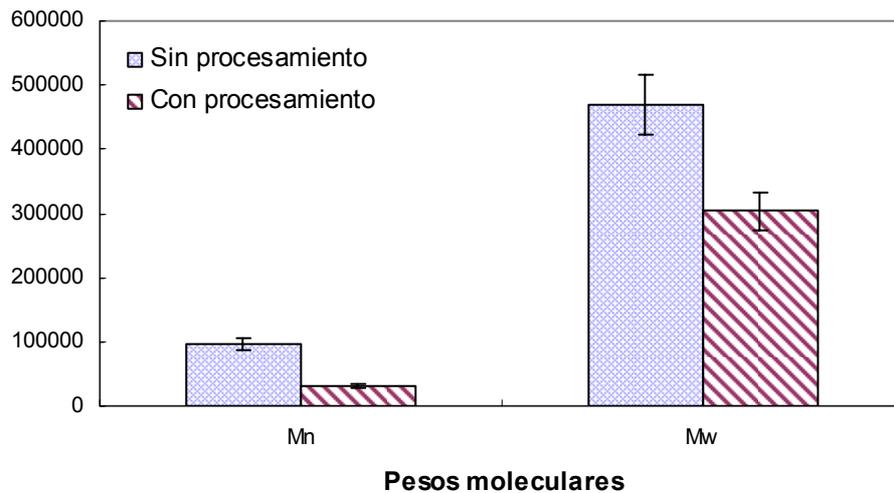


Figura 20. Comportamiento del peso molecular del polipropileno sin procesar y procesado.

Como se observa ocurre una disminución del peso molecular promedio en número (Mn) y en peso (Mw) del polipropileno durante el procesamiento en comparación al PP en gránulo, lo cual se corresponde con la tendencia presentada por el índice de flujo. Esto se debe a que los efectos de corte y temperatura, contribuyen a la formación de cadenas de menor tamaño mediante la escisión de enlaces en las cadenas más largas, causando la disminución del peso molecular promedio del material, lo cual se refleja en el comportamiento del Mn y Mw mostrado anteriormente.

Esto a su vez parece estar en concordancia con lo reportado por González-González et al. (1998), ya que en su trabajo de investigación sometieron el polipropileno a un proceso de extrusión por múltiples ciclos, determinando que a medida que aumentan el número de ciclos y la temperatura de extrusión, se intensifica la degradación generada en el material por la ruptura de enlaces en las cadenas de mayor peso molecular, e incluso se produjo la reducción del peso molecular para un ciclo de extrusión, lo cual sería análogo al procesamiento empleado en este proyecto.

Adicionalmente, el comportamiento anterior se traduce en un aumento del índice de dispersión para el PP procesado en comparación al PP en gránulos (Tabla 9), ya que al

generarse moléculas de variados tamaños y pesos moleculares, se reduce la homogeneidad del polímero.

Tabla 9. Comportamiento del índice de dispersión del polipropileno sin procesar y procesado.

Muestra	ID (adim)
PP gránulo	5
PP (Rheomix)	9

Seguidamente se analizó el comportamiento térmico del polipropileno mediante el ensayo de DSC (tabla 10), ya que esta técnica permite determinar si ocurrieron cambios en la temperatura de fusión y cristalización así como también cambios en la cristalinidad del polímero durante el procesamiento.

Tabla 10. Comportamiento de las propiedades térmicas y de la cristalinidad del polipropileno.

Muestra	Tf (°C)	Tc (°C)	X (%)
PP gránulos	164	112	48
PP (Rheomix)	165	112	46

Los resultados presentados en la tabla 10 no muestran cambios importantes de las propiedades térmicas del material así como tampoco de la cristalinidad del mismo, lo cual conlleva pensar que el procesamiento del polímero no pareciera afectar la estructura cristalina del polipropileno. Posiblemente la degradación mostrada por el ensayo de GPC no es tan crítica como para afectar la cristalización del material, permitiendo inferir que la degradación se puede estar originando en la zona amorfa del polímero.

Por otra parte, se fabricaron probetas de ambas muestras para realizar ensayos de tracción y poder estudiar los efectos del procesamiento en las propiedades mecánicas del polipropileno. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Comportamiento mecánico del polipropileno sin procesar y procesado.

Muestra	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
PP gránulo	683±35	31,8±2,2	13,6±1,2
PP (Rheomix)	725±33	32,3±4,4	12,1±1,8

Al evaluar las propiedades mecánicas del polipropileno sin procesar y procesado no se encontraron diferencias significativas entre ambos, por lo que la degradación mostrada en los ensayos de GPC, IR e IF no pareciera estar afectando parámetros como el Módulo de Young, esfuerzo a la ruptura, los cuales dependen en gran parte de la cristalinidad del material mostrando un comportamiento acorde a lo reportado por las propiedades térmicas.

Asimismo, no se observaron cambios importantes en los valores de deformación a la ruptura, reportados para el PP en gránulos y el polímero procesado, pese a la ligera degradación sufrida por este último durante el procesamiento. Posiblemente esto se debe a que las cadenas originadas como consecuencia de la ruptura de enlaces en el polímero procesado, presentan longitudes moleculares similares a las del PP en gránulo, permitiendo que las mismas puedan orientarse y deformarse en igual proporción que este último.

Finalmente es importante resaltar que la degradación inducida por el procesamiento al polipropileno, no es tan severa como para causar un deterioro en las propiedades mecánicas del mismo, las cuales son de vital importancia para la aplicación práctica que se pretende dar al material como es la fabricación de artículos médicos tales como tapabocas, batas y otros.

Efecto de la radiación en el polipropileno.

Una vez comprobado que el procesamiento de mezclado no afectó de manera severa las propiedades del PP, se decidió someter al mismo a un proceso de radiación con rayos gamma el cual hoy en día es utilizado como técnica de esterilización de los artículos médicos. Publicaciones como la de Martakis y colaboradores (1994), han demostrado que el PP se degrada con dosis de radiación mayores a 25 kGy (dosis mínima de esterilización). Asimismo Gorelik et al. (1993) y Yoshii et al. (1995), reportaron que el principal

mecanismo de degradación del PP por causa de la radiación en presencia de aire, es la ruptura de enlaces en las cadenas poliméricas, lo cual trae como consecuencia la disminución del peso molecular, cambios en las propiedades térmicas y el decaimiento de las propiedades mecánicas del material.

Por consiguiente, es importante determinar cuánto se degeneran las propiedades del polímero con la aplicación de la radiación. En primer lugar, se presentan en la tabla 12 los valores correspondientes al índice de carbonilo para el polipropileno irradiado.

Tabla 12. Valores del índice de carbonilo para el polipropileno irradiado.

Dosis de radiación (kGy)	Ic ($\pm 0,01$)
0	0,12
25	0,16
50	0,50

De la tabla se puede observar que ocurre un aumento en el índice de carbonilo con la dosis de radiación, lo cual está en concordancia con lo reportado por Gavrilá (1996), el cual atribuyó este comportamiento a la descomposición de los radicales hidroperóxido producidos durante la radiación, generando la formación de radicales peróxido y alquilo. Estos últimos son capaces de sustraer átomos de hidrógeno de los carbonos terciarios pertenecientes al PP, causando la ruptura de enlaces en el mismo y la formación de grupos cetona (grupo carbonilo), mientras que los radicales peróxido siguen reaccionando con el oxígeno disuelto, generando más radicales hidroperóxido e iniciando de esta manera, el proceso autoxidativo del polímero.

Posteriormente se realizó la medición del índice de flujo a las muestras, encontrándose que el polipropileno irradiado no pudo ser medido debido a la baja viscosidad del material, lo cual implicaría un pronunciado descenso del peso molecular promedio como producto de la degradación sufrida por el polímero [Perera et al., (2004)]. Esta disminución del peso molecular se puede observar mejor en los resultados obtenidos del análisis de GPC del polipropileno irradiado los cuales se muestran a continuación.

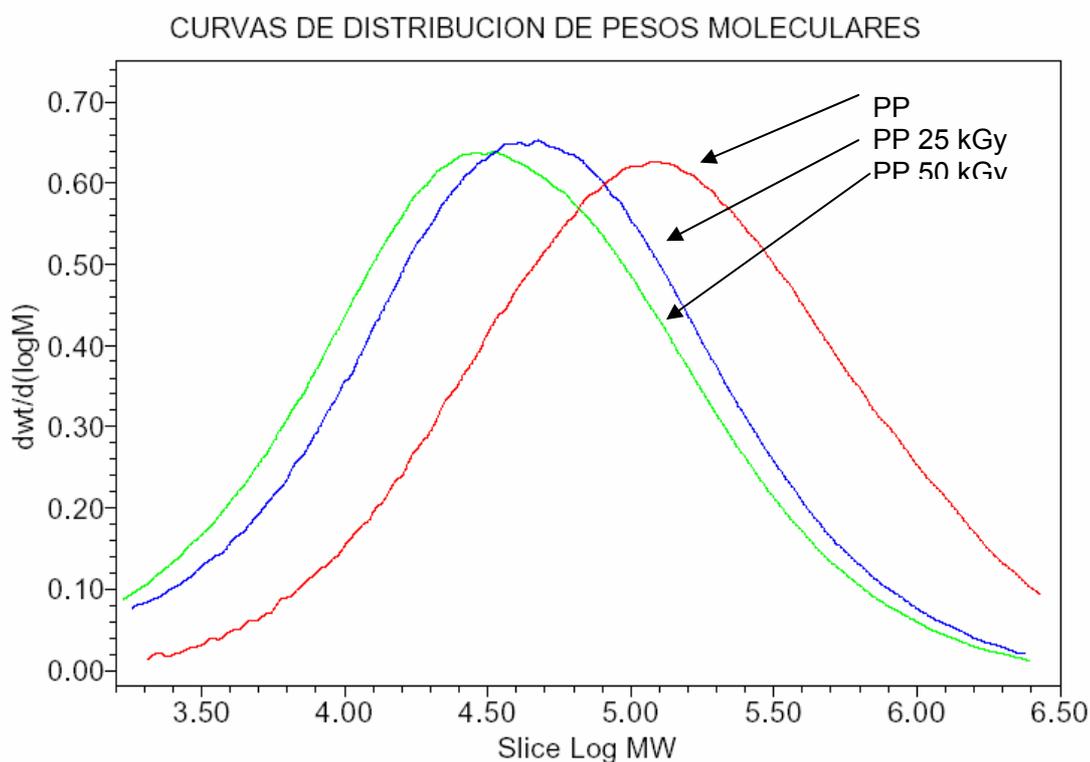


Figura 21. Efecto de la dosis de radiación en la distribución de pesos moleculares del polipropileno.

En la figura 21 se puede observar que las curvas de distribución del polipropileno se desplazan hacia la zona de menor peso molecular a medida que aumenta la dosis de radiación. Esto se debe a las reacciones de escisión de cadena que se producen en el polímero durante la radiación y que en consecuencia, generan la formación de cadenas de variados tamaños y pesos moleculares menores al del polipropileno sin irradiar [Tidjani & Watanabe, (1996)]. Asimismo, la formación de estas moléculas, ocasiona el aumento del índice de dispersión (tabla 13), ya que existe una mayor población heterogénea de moléculas en el material.

Tabla 13. Efecto de la radiación en la distribución de pesos moleculares del polipropileno.

Dosis de radiación (kGy)	ID
0	9
25	10
50	17

Adicionalmente, se realizó el ensayo de DSC para observar los cambios en el comportamiento térmico del material y en la estructura cristalina del material por efecto de la dosis de radiación. Estos resultados se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Efecto de la dosis de radiación en el comportamiento térmico del polipropileno.

Dosis (kGy)	Tf (°C)	Tc (°C)	X (%)
0	165	112	46
25	158	111	39
50	160	111	39

De la tabla 14 se aprecia una disminución del punto de fusión del polipropileno con la dosis de radiación, posiblemente debido a la ruptura de enlaces en las cadenas, las cuales podrían estar formando moléculas cuya longitud es tan reducida que serían incapaces de plegarse sobre sí mismas para formar cristales, ocasionando un incremento de la zona amorfa del material y por ende, una reducción del número de cristales formados, lo cual se refleja en la disminución del porcentaje de cristalinidad.

Por último, se realizaron ensayos de tracción a las muestras irradiadas para evaluar el efecto de la radiación en el comportamiento mecánico del polipropileno.

Tabla 15. Efecto de la dosis de radiación en las propiedades mecánicas del polipropileno.

Dosis de radiación (kGy)	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
0	725±33	32,3±4,4	12,1±1,8
25	588±52	21,8±1,6	9,8±1,8
50	616±34	19,8±2,0	3,2±0,8

El módulo de Young (tabla 15), presenta una disminución de sus valores cuando es sometido a la radiación con rayos gamma aunque este comportamiento pareciera ser indiferente de la dosis empleada. Esto posiblemente se debe a la ruptura de los enlaces entre los bloques cristalinos, lo cual ocasionaría que la fuerza empleada durante el ensayo

se concentre en los cristales, haciendo que los mismos se fracturen con mayor facilidad en lugar de orientarse en la dirección de aplicación de la fuerza [Zhang et al., (1999)].

En cuanto al esfuerzo y deformación a la fluencia, el polipropileno no muestra valores de estos parámetros presentando un comportamiento frágil, lo cual también fue reportado por Soebianto et al. (1995).

Asimismo, se observa que durante la radiación disminuye el esfuerzo a la ruptura indistintamente de la dosis empleada. Este comportamiento también fue encontrado por Sen y Kumar (1995), atribuyendo esto a la disminución en la longitud molecular promedio de las macromoléculas debido a la ruptura de los enlaces en las mismas. Por lo tanto, es de esperarse una disminución en los valores de dicho parámetro ya que al generarse moléculas de menor longitud, la fuerza de unión entre las mismas disminuye y por ende el esfuerzo requerido para separarlas es menor. Asimismo, este comportamiento se refleja en la deformación a la ruptura, la cual disminuye con la dosis de radiación e incluso su tendencia parece ser más crítica ya que para dosis mayores a 25 kGy disminuye cerca de un 75 % de su valor original, haciéndolo un indicador sensible a la degradación [Sen & Kumar, (1995)].

De todo lo anteriormente expuesto se puede corroborar el efecto degradativo ocasionado por la radiación con rayos gamma en el polipropileno, los cuales llegan a generar un decaimiento en las propiedades mecánicas del material. Por lo tanto, la fabricación de artículos médicos elaborados con polipropileno no son aptos para un proceso de esterilización con radiación en presencia de aire, debido a la susceptibilidad de este material a los efectos degradativos, lo cual podría generar falla de dichos materiales durante el período de almacenamiento.

Efecto de la atmósfera de irradiación.

Con la finalidad de disminuir el efecto de la radiación en el polipropileno, se decidió irradiar el material en atmósfera inerte (nitrógeno) ya que trabajos como el de Imai et al. (1989), han comprobado que la degradación sufrida por el material es menor a la causada cuando la radiación se realiza en presencia de aire. De esta forma, al eliminar el

oxígeno durante la radiación del polipropileno, se inhibe la formación de los grupos peróxidos los cuales son causantes de iniciar el proceso de autooxidación del polímero.

En la tabla 16 se presentan los resultados obtenidos del análisis de FTIR para el polipropileno irradiado en atmósferas de oxígeno y nitrógeno.

Tabla 16. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de carbonilo del polipropileno*.

Dosis, (kGy)	Ic ($\pm 0,01$)	
	Nitrógeno	Oxígeno
25	0,16	0,16
50	0,37	0,5

* A 0 kGy el Ic es 0,12.

Los valores obtenidos de Ic en atmósfera de nitrógeno son menores a los correspondientes en presencia de oxígeno para dosis mayores a 25 kGy, lo cual indica que el efecto retardante que aporta la atmósfera inerte en la formación de grupos carbonilo puede ser más efectivo a altas dosis de radiación. Esto se debe a que se inhibe la propagación de los radicales peróxido e hidroperóxido contenidos inicialmente en el polímero por la ausencia del oxígeno. Una tendencia similar también fue reportada por Imai et al. (1989), en donde encontraron que el aumento de la absorbancia correspondiente a los grupos carbonilo era mayor para las muestras irradiadas en aire que en las de atmósfera inerte.

Adicionalmente, en los ensayos de IF se encontró un comportamiento similar al reportado anteriormente, ya que este parámetro no pudo ser medido para ninguna de las atmósferas en estudio. Posiblemente ocurre una degradación térmica del material como consecuencia de la cantidad de radicales formados en la zona cristalina durante la radiación. Por tanto, al realizar el precalentamiento del polímero para la medición del IF, los radicales quedarían en libertad para reaccionar con las cadenas de polímero, causando ruptura de enlaces en las mismas que conllevaría la disminución de la viscosidad, aumentando la fluidez del polipropileno.

Más aún, este comportamiento se puede apreciar mejor al evaluar los resultados del análisis de GPC de las muestras, los cuales se muestran en la tabla 17.

Tabla 17. Efecto de la atmósfera de radiación en la distribución de pesos moleculares del polipropileno*.

Atmósfera	Dosis (kGy)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	ID (adim)
Oxígeno	25	13038	109366	10
	50	8155	44214	17
Nitrógeno	25	22601	132287	6
	50	9818	77234	8

*A 0 kGy : Mn= 32111; Mw= 303429 e ID= 9

Los resultados reportados en la tabla anterior muestran un aumento de los valores de Mn y Mw cuando la radiación se realiza en presencia de nitrógeno, en comparación a los valores obtenidos cuando hay oxígeno presente. Esto se debe a que en atmósfera inerte se logra inhibir la formación y propagación de los radicales peróxido e hidroperóxido causantes de la oxidación del material. En consecuencia, se retarda el proceso degradativo (escisión de cadenas) causante de la disminución del peso molecular promedio del polipropileno. Por consiguiente, en ausencia de oxígeno se logra mantener la homogeneidad del polímero, lo cual se traduce en la disminución del índice de dispersión de las muestras irradiadas en nitrógeno en comparación con las irradiadas en aire.

Tabla 18. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento térmico del polipropileno.

	25 kGy		50 kGy	
	Nitrógeno	Oxígeno	Nitrógeno	Oxígeno
Tf (°C)	160	158	160	160
Tc (°C)	111	111	112	111
X (%)	42	39	40	39

*A 0 kGy : Tf= 165 °C; Tc= 112 °C y X= 46 %

La temperatura pico de fusión y la temperatura de cristalización no muestran variaciones significativas de los valores obtenidos para el polímero irradiado en atmósfera inerte o en presencia de oxígeno. Adicionalmente ocurre un ligero aumento del porcentaje de cristalinidad del polipropileno cuando hay ausencia de oxígeno durante la radiación. Esto puede ser atribuido a que se retarda el proceso autoxidativo del material por lo que la degradación del mismo estará influenciada por las reacciones de desproporción de cadenas las cuales reducen la estructura cristalina del material a un ritmo más lento en comparación a la oxidación.

Por último, se presenta el efecto que tiene la atmósfera de radiación en el comportamiento mecánico del polipropileno.

Tabla 19. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento mecánico del polipropileno*.

Propiedad	0 kGy	25 kGy		50 kGy	
		Oxígeno	Nitrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
E (MPa)	725±33	588±52	680±57	616±34	714±81
σ_r (MPa)	32,3±4,4	21,8±1,6	24,7±1,6	19,8±2,0	23,9±2,4
ϵ_r (%)	12,1±1,8	9,8±1,8	9,8±0,8	3,2±0,8	4,9±1,6

*No presentó valores de esfuerzo y deformación a la fluencia.

El módulo de Young (tabla 19) no presenta cambios importantes de sus valores entre las muestras irradiadas en atmósfera inerte y las correspondientes en presencia de oxígeno, indistintamente de la dosis de radiación empleada. Esto muestra que el efecto de cambiar la atmósfera de radiación no aporta mayores beneficios en la rigidez del material, lo cual se corrobora con el mantenimiento de la cristalinidad del polímero en ambas atmósferas durante el ensayo de DSC. Por tanto, al no haber modificaciones en las estructuras cristalinas del polipropileno con el cambio de la atmósfera, la fuerza necesaria para orientar y separar las cadenas permanece constante, lo cual se está reflejando en la tendencia del módulo. Asimismo, también se observa que el uso de la atmósfera inerte no promueve el mejoramiento de las propiedades elásticas del polímero, ya que durante la

realización del ensayo no se reportaron valores de fluencia, lo cual se corresponde con el mantenimiento de la rigidez del material debido a la fragilidad del mismo.

Adicionalmente, el esfuerzo y la deformación a la ruptura tampoco muestran cambios importantes de sus valores para el polipropileno irradiado en atmósfera de oxígeno o nitrógeno presentando un comportamiento similar al del módulo de Young. Por lo tanto, es de esperarse que al no haber cambios en la cristalinidad del material, el esfuerzo necesario para causar la ruptura de la estructura cristalina del polímero se mantenga.

Finalmente, es importante resaltar que la presencia de nitrógeno durante la radiación genera retardos en el proceso degradativo ocurrido en el material, debido a que inhibe la propagación de los radicales peróxido e hidroperóxido causantes de iniciar la oxidación del material, en su lugar ocurren reacciones de desproporción las cuales generan una degradación mas lenta del polipropileno. Sin embargo, los beneficios aportados por el uso de la atmósfera inerte, no generan mayores cambios en el comportamiento mecánico del polímero, lo cual lleva a pensar que la degradación ocurrida en presencia de oxígeno no es tan severa como para causar el deterioro de las propiedades mecánicas y que amerite el uso de una atmósfera de radiación diferente.

SISTEMAS ESTABILIZADOS.

Polipropileno estabilizado con Chimassorb 944 (HALS).

Debido a la degradación sufrida por el polipropileno ante la radiación con rayos gamma, surge la necesidad de buscar algún método que logre otorgarle resistencia al material ante dicho proceso empleado hoy en día para esterilizar artículos médicos. Para ello se emplearon aditivos tales como los antioxidantes foto-térmicos, los cuales ofrecen estabilidad ante la degradación generada por los rayos UV y los procesos térmicos, ya que a nivel comercial no existen antioxidantes capaces de contrarrestar los efectos causados por la radiación con rayos gamma, pero se parte del hecho que el mecanismo degradativo en la misma es similar al de la degradación foto-térmica.

En base a esto se seleccionó un antioxidante primario, ya que éstos neutralizan los radicales peróxido y evitan la formación de radicales hidroperóxido causantes de iniciar la autoxidación en los polímeros. Uno de los estabilizantes utilizado fué el Chimassorb 944 suministrado por la empresa Ciba Specialty Chemicals. Este compuesto es una amina estéricamente impedida estabilizante a los rayos UV (HALS), que fué empleado por Gijsman & Gitton (1999) en la estabilización térmica del polipropileno, encontrando un retardo en el crecimiento de la absorbancia de carbonilo con el uso de este aditivo.

En la tabla 20 se muestra el efecto del antioxidante en la cuantificación del índice de carbonilo durante el procesamiento de mezclado.

Tabla 20. Efecto de la concentración de Chimassorb 944 en el índice de carbonilo del polipropileno.

PP / Chim (%)	Dosis (kGy)	Ic ($\pm 0,01$)		
		0	25	50
0		0,12	0,16	0,50
0,2		0,02	0,03	0,16
0,5		0,02	0,03	0,06
0,8		0,03	0,06	0,11

Se puede observar que al mezclar el polipropileno con el Chimassorb 944 a cualquier concentración de este último, ocurre una disminución del índice de carbonilo, lo cual puede ser atribuido a la oxidación del estabilizante para formar un radical nitroxilo, el cual es capaz de interactuar con los radicales alquilo formados en las moléculas de polipropileno. El producto de esta reacción es la formación de un amino-éter alquilado, el cual puede disociar para formar hidroxilamina o puede reaccionar con un radical peróxido, para regenerar en ambos casos el radical nitroxilo [Taguchi et al., (2004)]. En consecuencia, al haber una regeneración de este último compuesto, se retarda la formación adicional de grupos carbonilo, promoviendo la estabilización del polipropileno.

De igual forma, los resultados no muestran variaciones significativas del I_c en las muestras estabilizadas e irradiadas a 25 kGy, mientras que al duplicar la dosis, ocurre un incremento de dicho parámetro, el cual se ve influenciado por la concentración del antioxidante encontrándose una mayor reducción del I_c para el PP/ Chim (0,5 %). De lo anterior se puede inferir que concentraciones del aditivo menores a 0,5 % comienzan a ser insuficientes a mayores dosis de radiación, debido a la cantidad de radicales libres formados, mientras que el uso de cantidades superiores a 0,5 % de Chim, podría ocasionar un aumento en la concentración de grupos nitroxilo los cuales posteriormente sufrirían oxidación causando la desactivación del antioxidante [Pospisil., (1991)].

Seguidamente se realizó la evaluación cuantitativa del peso molecular promedio del polipropileno estabilizado mediante el análisis de GPC, para estudiar la influencia del antioxidante en las propiedades físico-químicas del material durante la radiación.

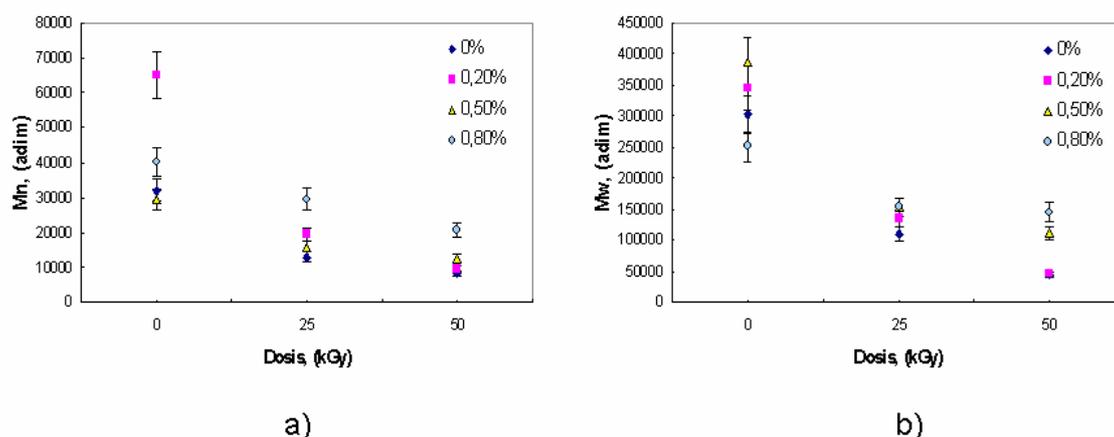


Figura 22. Efecto de la dosis de radiación en el peso molecular promedio del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944. (a) Mn; (b) Mw.

Se aprecia una disminución del peso molecular promedio en número y en peso de las mezclas estabilizadas con la radiación (figuras 22 a y b, respectivamente), mostrando un comportamiento similar al del polipropileno sin antioxidante. Esto puede ser atribuido a una degradación adicional ocurrida en el polímero al momento de realizar el ensayo ya que el polímero es disuelto en triclorobenceno para ser inyectado en la columna cromatográfica del equipo. Durante este tiempo, los radicales atrapados en la zona cristalina formados durante la radiación, tienen mayor movilidad para reaccionar con las cadenas poliméricas causando la ruptura de enlaces en las mismas que conlleva la disminución del peso molecular.

Este descenso del peso molecular promedio del polímero genera al mismo tiempo la disminución de la viscosidad del material lo cual afecta propiedades como el índice de flujo mostrado en la tabla 21.

Tabla 21. Efecto de la dosis de radiación en el índice de flujo del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944.

PP / Chim (%)	Dosis, (kGy)			IF (g / 10 min)		
	0	25	50	0	25	50
0	13,2±0,7	-	-			
0,2	17,4±1,1	154±26	153±20			
0,5	18,9±1,3	159±24	152±24			
0,8	19,9±1,1	165±29	150±21			

(-) No se pudo medir.

El IF de las mezclas estabilizadas sufre un aumento drástico de sus valores con la dosis de radiación, debido a la intensa degradación térmica originada en el material durante la realización del ensayo, parecido a lo reportado en el análisis de GPC. No obstante es importante resaltar que la presencia de Chimassorb 944 en el polímero, permite la medición del IF en las muestras irradiadas independientemente de la concentración de antioxidante empleada, lo cual no sucede con el polipropileno sin estabilizar, mostrando un leve efecto estabilizante por la presencia de este aditivo.

Otra consecuencia de la degradación sufrida por el polímero es la disminución de la temperatura pico de fusión y el porcentaje de cristalinidad mostrados en la tabla 22.

Tabla 22. Efecto de la dosis de radiación en el comportamiento térmico de las muestras de polipropileno estabilizado con Chimassorb 944.

PP / Chim (%)	Dosis, (kGy)			Tf (°C)			Tc (°C)			X (%)		
	0	25	50	0	25	50	0	25	50	0	25	50
0	165	158	160	112	111	112	46	39	39			
0,2	166	159	158	111	112	112	49	39	39			
0,5	165	159	157	112	112	112	48	46	45			
0,8	165	159	157	112	111	111	47	43	42			

Al igual que los resultados reportados por la medición del índice de flujo y el GPC, ocurre una disminución de los valores de T_f y X con la radiación durante la realización del ensayo sin causar grandes cambios en la temperatura de cristalización. Posiblemente debido al borrado de la historia térmica del polímero en la cual se mantiene el material en estado fundido por 3 min, tiempo en el cual los radicales quedan en libertad y reaccionan con las cadenas poliméricas, causando la ruptura de enlaces en las mismas. Por consiguiente, se forman cadenas de menor longitud que no solo reducen el peso molecular sino que también permiten la formación de cristales menos densos e imperfectos los cuales requieren menor temperatura (T_f) para ser fundidos. Asimismo, estas cadenas son incapaces de formar cristales o pueden interferir con el proceso de plegamiento de otras cadenas generando la reducción de la estructura cristalina del polímero. Con respecto a la concentración de Chimassorb 944, se puede observar que la formulación con 0,5 % de este aditivo presenta valores de X superiores a las otras formulaciones, corroborando la tendencia presentada por el índice de carbonilo. Asimismo, se aprecia una leve disminución de T_f a medida que aumenta la cantidad de antioxidante cuando la muestra es irradiada a 50 kGy, posiblemente debido a un mayor degradación.

Adicionalmente, la radiación generó cambios en las propiedades elásticas de las mezclas estabilizadas, las cuales mostraron un comportamiento similar al del polipropileno sin antioxidante, es decir, que no presentaron valores de fluencia. Asimismo, ocurre una disminución de la deformación a la ruptura (figura 23) con la radiación independientemente de la concentración de antioxidante empleada. Por tanto, se puede inferir que la disminución de la longitud molecular de las cadenas como consecuencia de la degradación oxidativa, ocasiona que el material sufra menor elongación al ser sometido a una fuerza de estiramiento generando que el mismo se fragilice y fracture mas rápido.

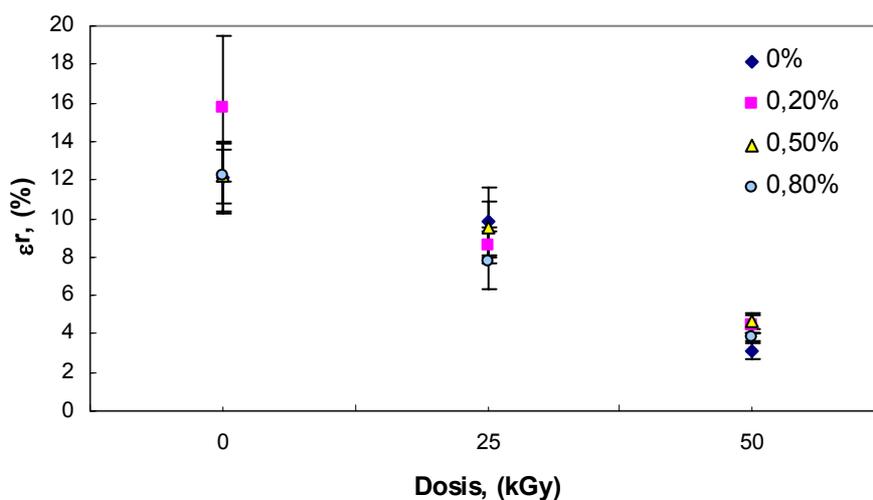


Figura 23. Comportamiento de la deformación a la ruptura del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944.

Respecto al módulo de Young de las muestras estabilizadas (figura 24), pareciera que la degradación ocurrida en el material no es suficiente para causar cambios importantes en los valores de este parámetro. Esto indica que posiblemente la disminución de la cristalinidad reportada en el análisis de DSC en realidad es muy leve como para causar el deterioro de la rigidez o dureza del polímero. Adicionalmente, también se puede apreciar el efecto estabilizante del Chimassorb 944 el cual logra mantener los valores de esta propiedad independientemente de la concentración empleada, en comparación con el decaimiento presentado por el polipropileno sin aditivo.

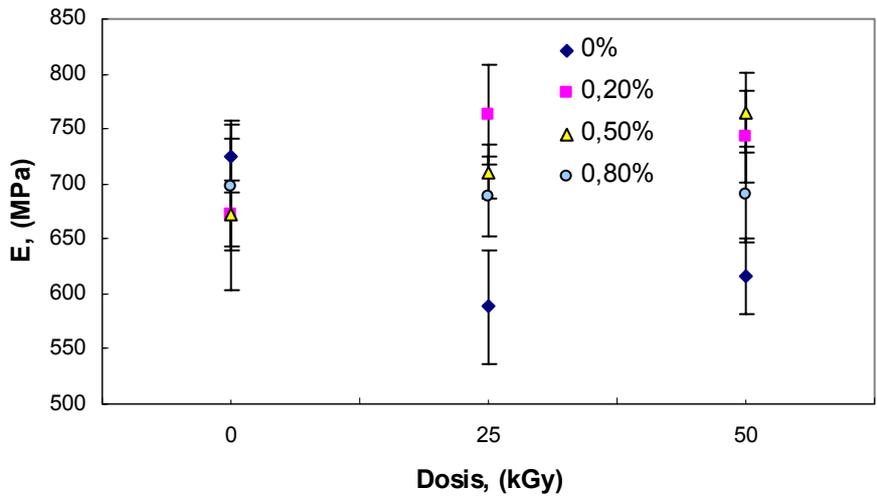


Figura 24. Comportamiento del Módulo de Young del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944.

Un comportamiento similar es observado en el esfuerzo a la ruptura de las muestras estabilizadas cuando son irradiadas a 25 kGy (figura 25), las cuales logran mantener el valor de esta propiedad comparado al polipropileno sin este aditivo, mientras que al incrementar la dosis ocurre una disminución de dicho parámetro. Posiblemente se debe a que a altas dosis de radiación, la cantidad de escisiones de cadenas es mayor y por tanto, éstas se orientan con mayor facilidad al ser sometidas a una fuerza de estiramiento facilitando la ruptura de las mismas.

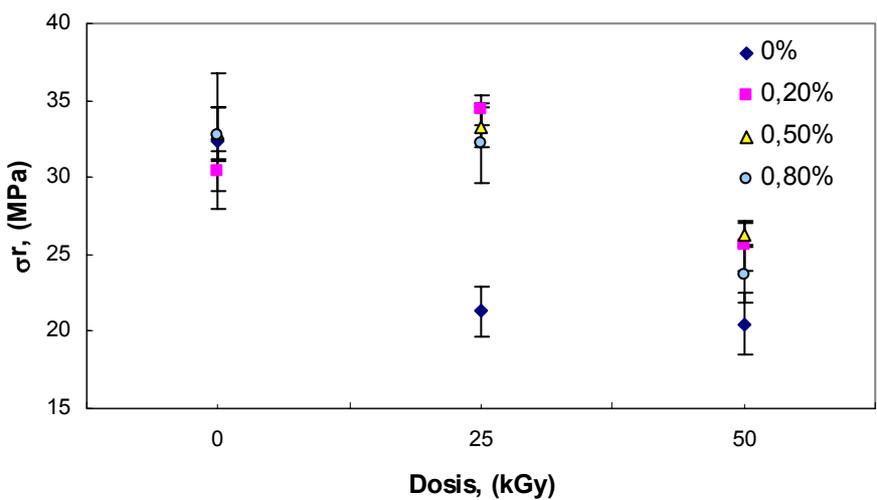


Figura 25. Comportamiento del esfuerzo a la ruptura del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944.

Finalmente, la estabilización del polipropileno con Chimassorb 944 no evita la degradación oxidativa del material durante la radiación en presencia de aire, pero si aminora su efecto sobre las propiedades del material, al retardar la formación adicional de radicales peróxido e hidroperóxido causante de la autoxidación del polímero. Esto a su vez se ve reflejado en el mantenimiento de la rigidez y resistencia del material.

Efecto de la atmósfera de radiación.

A pesar que el Chimassorb 944 ofrece cierto efecto estabilizante ante la radiación, éste no es suficiente como para mantener la mayoría de las propiedades del material. En base a esto y teniendo en cuenta que el polipropileno sufre menor degradación en presencia de atmósfera inerte [Imai et al., (1989)], se decidió irradiar las muestras estabilizadas en ausencia de oxígeno con la finalidad de obtener mejoras en las propiedades del material. Una vez finalizada la irradiación del material, se realizó la caracterización del mismo evaluando en primer lugar los cambios ocurridos en el índice de carbonilo de las muestras, el cual se muestran a continuación.

En la figuras 26 (a y b) se puede apreciar que los valores de I_c en atmósfera inerte para las muestras estabilizadas son menores que el reportado por el PP sin este aditivo. Asimismo, no se aprecian cambios importantes en los valores del I_c entre las mezclas irradiadas en atmósfera de oxígeno o nitrógeno para ambas dosis de radiación en las formulaciones. Esto permite inferir que el empleo de una atmósfera inerte no mejora de manera notable la reducción en la formación de grupos carbonilo durante la radiación en las mezclas estabilizadas y que el comportamiento de este parámetro se ve mas influenciado por el efecto estabilizante del Chimassorb 944.

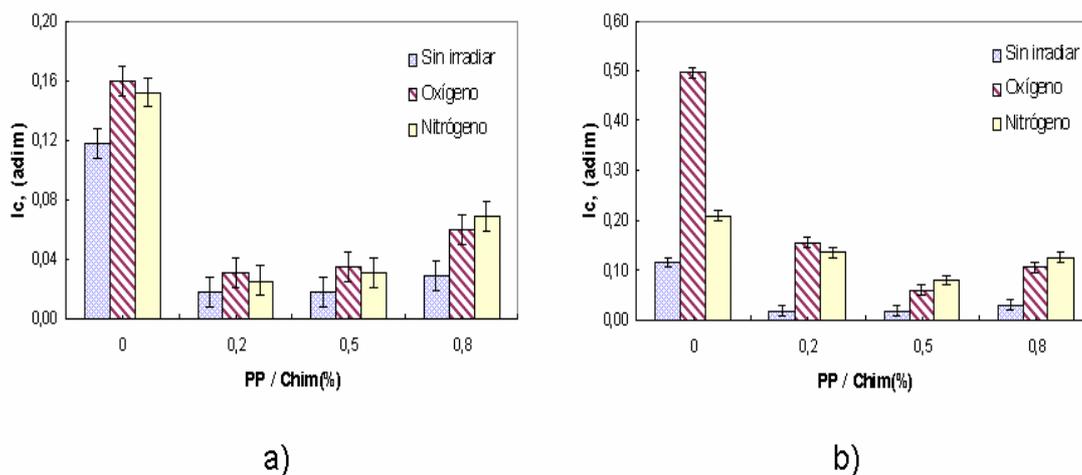


Figura 26. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice carbonilo del polipropileno sin estabilizar y estabilizado con Chimassorb 944. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

Seguidamente, mediante el análisis de GPC se evaluó el efecto de la atmósfera de radiación en el peso molecular promedio del polímero. Los resultados correspondientes a la cuantificación de esta propiedad se muestran a continuación.

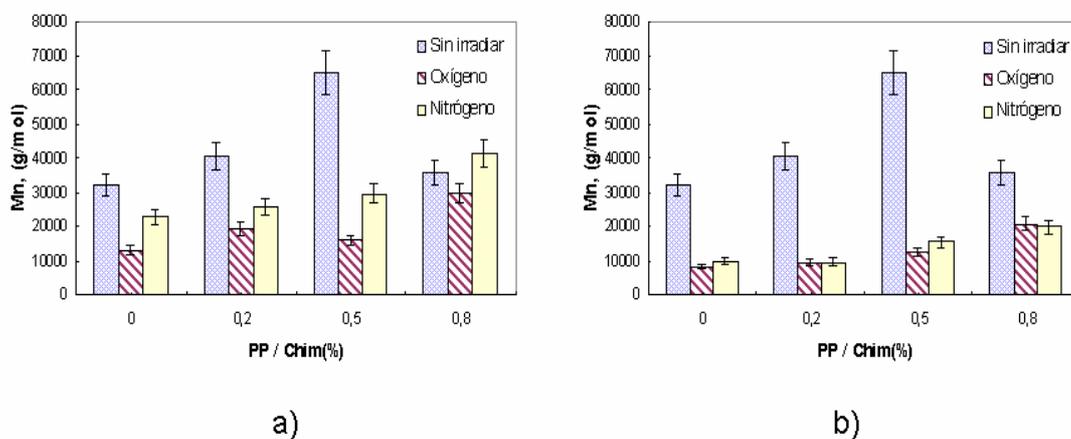


Figura 27. Efecto de la atmósfera de radiación en el peso molecular promedio en número del polipropileno sin estabilizar y estabilizado con Chimassorb 944.

(a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

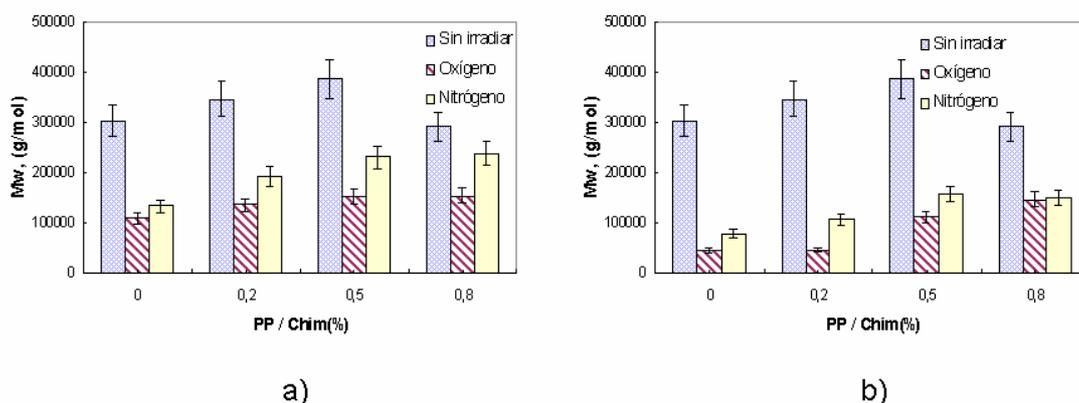


Figura 28. Efecto de la atmósfera de radiación en el peso molecular promedio en peso del polipropileno sin estabilizar y estabilizado con Chimassorb 944. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

En las figuras 27 y 28 se puede apreciar que la atmósfera inerte retarda la disminución de los pesos moleculares promedios Mn y Mw del polipropileno estabilizado a las diferentes concentraciones de Chimassorb, en comparación a los resultados obtenidos en presencia de oxígeno. Esto puede ser atribuido a que se inhibe el ciclo oxidativo del polímero y por tanto, la degradación ocurrida en el mismo puede estar influenciada por reacciones de desproporción de cadenas las cuales también causan la ruptura de enlaces pero a un ritmo mas desacelerado que cuando hay presencia de oxígeno. Ahora bien, este comportamiento es mas visible para las muestras irradiadas a 25 kGy (figuras 27 y 28 a) que en aquéllas irradiadas a dosis mayores (figuras 27 y 28 b), lo cual posiblemente se debe a que a 50 kGy, la degradación sufrida por el material es mayor y por ende, se reduce el beneficio aportado por la atmósfera inerte.

Este comportamiento del peso molecular promedio del polímero influye notablemente en el índice de flujo cuyos resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 23. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de flujo del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944.

PP/Chim (%)	IF (g / 10 min)				
	0 kGy	25 kGy		50 kGy	
		Oxígeno	Nitrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
0	13,2±0,7	-	-	-	-
0,2	17,4±1,1	154±26	71±12	153±20	153±21
0,5	18,9±1,3	158±24	85±20	152±24	156±20
0,8	19,9±1,1	165±29	100±21	150±21	155±21

(-) No se pudo medir.

Obsérvese que el índice de flujo de las muestras estabilizadas e irradiadas a 25 kGy en atmósfera inerte (tabla 23), muestran una disminución importante de sus valores en comparación a sus homónimos en presencia de oxígeno para cualquier concentración de Chimassorb empleada. Esto se corrobora con la tendencia reportada por el peso molecular a las mismas condiciones, permitiendo inferir que además de retardarse la oxidación del polímero, también se facilita la estabilización de los radicales por parte del antioxidante. Ahora bien, tal como era de esperarse, no ocurren mayores cambios al incrementar la dosis debido a la disminución de la viscosidad del material, producto de la degradación térmica ocurrida en el mismo durante la realización del ensayo.

Con respecto a las propiedades térmicas (tabla 24), no se aprecian cambios importantes en la temperatura pico de fusión ni en la temperatura de cristalización entre las muestras irradiadas en atmósfera inerte y las mismas irradiadas en presencia de aire.

Tabla 24. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento térmico del polipropileno estabilizado con Chimassorb irradiado a 25 kGy y 50 kGy.

Propiedad	PP / Chim(%)	0 kGy	25 kGy		50 kGy	
			Oxígeno	Nitrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
Tf (°C)	0	165	158	160	160	160
	0,2	166	159	160	158	160
	0,5	165	159	159	157	157
	0,8	165	159	159	157	157
Tc (°C)	0	112	111	112	112	112
	0,2	111	112	112	112	112
	0,5	112	111	112	112	111
	0,8	112	111	111	111	111
X (%)	0	46	39	39	39	40
	0,2	49	39	45	39	43
	0,5	48	46	47	45	47
	0,8	47	41	43	42	41

Sin embargo, hay menor disminución del porcentaje cristalinidad por efecto del cambio de atmósfera corroborando que existe un leve beneficio al irradiar en ausencia de oxígeno ya que se retarda el proceso degradativo del material. Asimismo, se infiere que 0,5 % de Chimassorb mejora la cristalinidad en ambas atmósferas a cualquiera de las dosis de radiación empleadas, lo cual se corresponde con la tendencia del I_c .

En cuanto a las propiedades mecánicas se puede observar que para cualquiera de las dosis de radiación empleadas, el módulo, esfuerzo y deformación a la ruptura de las muestras no presentan variaciones significativas de sus valores para las atmósferas en estudio. Posiblemente el efecto de la atmósfera inerte no es suficiente para causar cambios notables en estos parámetros en comparación a los beneficios aportados por el antioxidante, el cual permite mantener los valores del módulo y el esfuerzo a la ruptura en valores similares a los del PP sin irradiar

Tabla 25. Efecto de la atmósfera de radiación en el esfuerzo a la ruptura del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944.

Propiedad	Dosis (kGy)	PP/Chim (%)	Atmósfera	
			Oxígeno	Nitrógeno
E (MPa)	25	0	588±52	680±57
		0,2	763±45	703±17
		0,5	711±24	684±16
		0,8	689±36	742±66
	50	0	616±34	714±81
		0,2	743±41	773±47
		0,5	765±36	754±24
		0,8	690±44	722±59
σ_r (MPa)	25	0	21,3±1,6	24,5±1,6
		0,2	34,4±1,0	33,7±0,3
		0,5	33,3±1,3	32,8±2,3
		0,8	32,2±2,6	32,3±1,7
	50	0	20,5±2,0	25,6±1,0
		0,2	25,6±1,7	28,2±1,1
		0,5	26,3±0,7	26,4±1,4
		0,8	23,7±1,8	23,9±1,0
ϵ_r (%)	25	0	9,8±1,8	9,8±0,8
		0,2	8,7±0,9	10,4±1,0
		0,5	9,5±1,4	10,6±0,9
		0,8	7,8±1,5	7,8±1,0
	50	0	3,1±0,4	5,4±1,3
		0,2	4,5±0,5	5,0±0,3
		0,5	4,7±0,4	4,7±0,3
		0,8	3,7±0,2	3,5±0,3

	PP / Chim(%)	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
0 kGy	0	725±73	32,3±4,4	12,1±1,8
	0,2	672±69	30,4±1,3	15,7±2,8
	0,5	673±30	32,9±1,7	12,2±1,8
	0,8	697±57	32,8±1,8	12,2±1,4

En cuanto a las propiedades elásticas, ninguna de las formulaciones estabilizadas presentó esfuerzo y/o deformación a la fluencia, mostrando una tendencia similar a la reportada por el polipropileno sin estabilizar. Esto puede ser atribuido a que en ambas atmósferas el material por conservar su rigidez, presenta un comportamiento frágil al ser sometido a una fuerza de estiramiento, causando la pronta ruptura de las cadenas al no poder deformarse.

Por último, cabe destacar que el irradiar las muestras PP / Chim en atmósfera inerte favorece una mayor retención de propiedades tales como el peso molecular y el índice de flujo para las dosis empleadas en la esterilización. Sin embargo, estos beneficios no repercuten de manera directa en las propiedades mecánicas del material, indicando que el comportamiento de las mismas puede estar más influenciado por la presencia del antioxidante indistintamente de la concentración Chimassorb 944 utilizada.

Polipropileno estabilizado con Butil-Hidroxi-Tolueno (BHT).

El BHT es un antioxidante primario de tipo fenol impedido muy utilizado en la estabilización de polímeros debido a su bajo peso molecular, lo cual le permite tener mayor movilidad entre las moléculas y así estabilizar de forma más rápida los radicales formados en el material durante el procesamiento. En trabajos de investigación como el de Raja y colaboradores (1994), se encontró que después de seis ciclos de extrusión, el crecimiento del índice de flujo del polipropileno estabilizado con BHT no fue tan rápido como el del polipropileno estabilizado con Ultrinox o con antioxidantes sintetizados en su laboratorio. Por tanto y tomando en cuenta lo anterior, se decidió estabilizar el polipropileno con BHT para determinar si éste permite mantener las propiedades del polímero durante la radiación con rayos gamma y así comprobar si el material puede resistir los procesos de esterilización de artículos utilizados en el campo de la medicina. En este caso se trabajará con una concentración de 0,1 % en peso de antioxidante, ya que según la FDA es la máxima cantidad de BHT que puede estar contenida en artículos médicos, cuyo uso final implique el contacto directo con el cuerpo humano, sin que representen un riesgo potencial para la salud.

Una vez mezclados el polipropileno y el BHT, se realizó la radiación de las mezclas para evaluar el efecto del antioxidante en las propiedades del material frente a la radiación. El análisis de FTIR fue la primera técnica de caracterización empleada, con el fin de cuantificar mediante relación de áreas ya establecidas, la formación de grupos carbonilo, cuyos resultados se muestran a continuación.

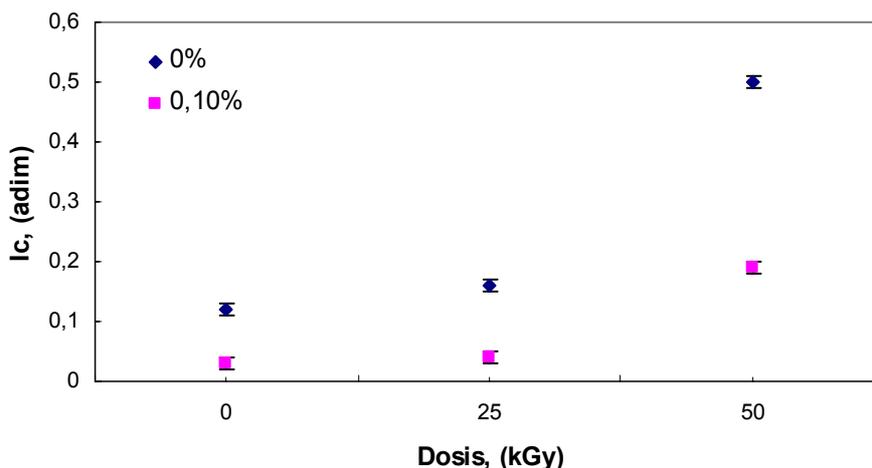


Figura 29. Comportamiento del índice de carbonilo del polipropileno estabilizado con BHT.

En la figura 29 se puede observar que el índice de carbonilo disminuye cuando el polipropileno es mezclado con BHT en comparación a los valores reportados por el PP sin estabilizar tanto en el procesamiento como durante la radiación. Esto se debe a que el antioxidante por su alta movilidad, reacciona rápidamente con los radicales peróxido, estabilizándolos y evitando así la formación adicional de grupos carbonilo en el polímero [Soebianto et al., (1995)].

Asimismo, el PP estabilizado no muestra cambios importantes del Ic cuando es irradiado a 25 kGy, mientras que sí ocurre un aumento de dicho parámetro cuando la dosis se duplica. Un comportamiento similar fue encontrado por Soebianto et al. (1995), al reportar un aumento en el consumo de oxígeno disuelto en el polímero cuando se incrementa la dosis de radiación y alegaron que esto podría estar ocurriendo por un consumo del BHT. En consecuencia, al disminuir la cantidad de antioxidante presente, los radicales tendrían mayor facilidad de combinarse con el oxígeno para formar grupos carbonilo y acelerar la autoxidación del material.

Seguidamente, se realizó un análisis de GPC a la mezcla estabilizada para evaluar cuantitativamente los cambios ocurridos en el peso molecular del material.

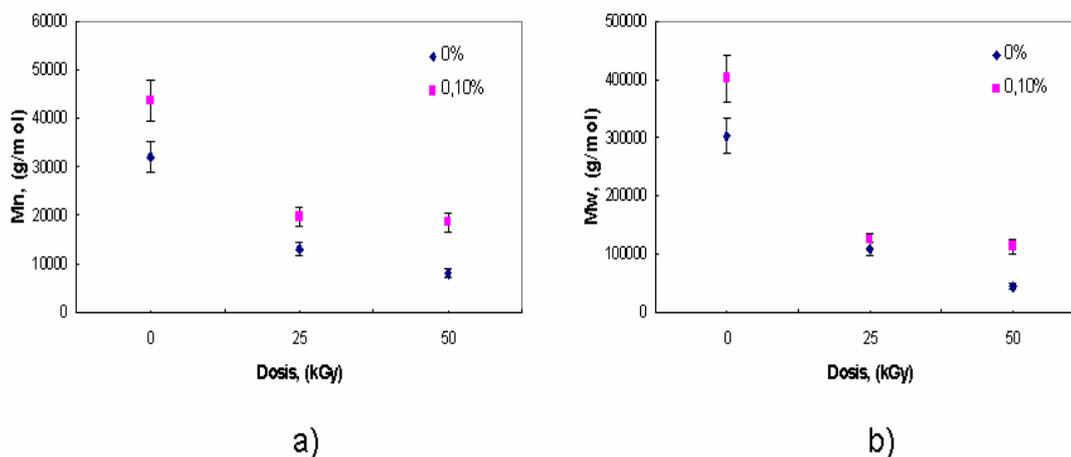


Figura 30. Efecto de las dosis de radiación el peso molecular del polipropileno estabilizado con BHT. (a) Mn; (b) Mw.

El peso molecular promedio Mn y Mw del PP estabilizado (figuras 31 a y b respectivamente), es mayor en comparación los valores presentados por el polipropileno sin BHT tanto en el procesamiento como en la radiación. Esto puede ser atribuido al efecto estabilizante del BHT, el cual al neutralizar los radicales libres retarda las reacciones de escisión de cadenas que ocurren en el material y que disminuyen la masa molar del polímero. Con respecto a las muestras irradiadas, se observa que el Mn y el Mw disminuyen considerablemente con la radiación indistintamente de la dosis empleada, lo cual puede ser atribuido a la ruptura de enlaces en las cadenas poliméricas que contribuyen a la formación de compuestos de bajo peso molecular.

La reducción del peso molecular también trae como consecuencia la disminución de la viscosidad del material lo cual se ve reflejado en los valores del índice de flujo.

Tabla 26. Efecto de la dosis de radiación en el IF del polipropileno estabilizado con BHT.

PP / BHT (%)	Dosis (kGy)		IF (g / 10min)	
	0	25	50	
0	13,2±0,7	-	-	
0,1	14,2±0,7	103±39	157±20	

(-) No se pudo medir.

Los resultados de la tabla 26 no muestran cambios importantes del IF entre la mezcla estabilizada y el polipropileno sin antioxidante durante el procesamiento, mostrando que no ocurre degradación del material por los esfuerzos de corte y temperatura. Un comportamiento parecido fué reportado por Raja et al. (1994), encontrando que el BHT es capaz de mantener los valores de IF del polipropileno después de someterlo a 6 ciclos de extrusión, corroborando que el antioxidante no induce cambios notables en esta propiedad. Una vez que la muestra estabilizada es irradiada se aprecia que el IF aumenta drásticamente, siguiendo la misma tendencia presentada por las formulaciones PP/Chimassorb 944, aunque presentando IF ligeramente menor que este último. Con esto se corrobora que ocurre una extensa degradación en el material como consecuencia de someter las muestras a un proceso térmico después de haber sido irradiadas.

Otros defectos generados en el polipropileno como consecuencia de la degradación pueden ser cambios en las propiedades térmicas las cuales se muestran en la tabla 27.

Tabla 27. Efecto de la dosis de radiación en el comportamiento térmico y en la cristalinidad del polipropileno estabilizado con BHT.

Dosis (kGy)	PP/BHT (%)	Tf(°C)	Tc (°C)	X (%)
0	0	165	112	46
	0,1	166	111	45
25	0	158	111	39
	0,1	160	112	42
50	0	160	112	39
	0,1	160	112	42

Se puede observar que la temperatura de cristalización del polímero no presenta cambios importantes de sus valores con la radiación, mientras que la temperatura pico de fusión y el porcentaje de cristalinidad disminuyen con la aplicación de radiación, debido a la ruptura de enlaces en la cadenas ocurridas en el material durante el borrado de la historia térmica del polímero como consecuencia de la acción de los radicales libres formados en la zona cristalina durante la radiación. Asimismo, los valores de estos parámetros son mayores para el polipropileno estabilizado que para el PP sin BHT, lo que indica que el antioxidante ofrece cierto efecto estabilizante de las propiedades térmicas del material frente a la radiación, permitiendo la formación de estructuras cristalinas densas que requieren de mayor energía para ser fundidas en comparación a los formados en el polímero sin estabilizar.

Adicionalmente, propiedades como la elasticidad del material se ven afectadas por la radiación ya que las muestras irradiadas no presentan valores de fluencia, y al mismo tiempo ocurre una disminución de la deformación a la ruptura (figura 31).

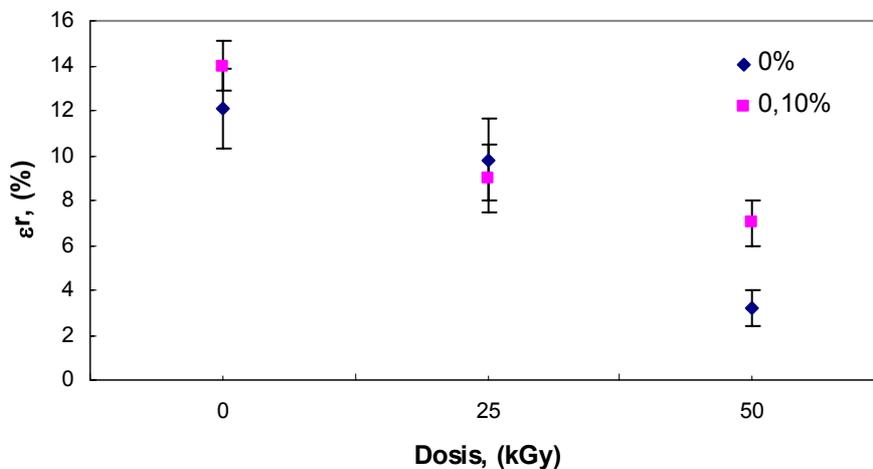


Figura 31. Comportamiento de la deformación a la ruptura del polipropileno estabilizado con BHT.

Estos resultados se corresponden con la tendencia presentada por el peso molecular, lo cual es de esperarse ya que se forman cadenas más cortas cuya deformación frente a un esfuerzo tensil es menor. No obstante, es importante resaltar que en el polipropileno estabilizado, la disminución de ϵ_r a 25 kGy todavía permite mantener el valor de este parámetro similar al del PP sin irradiar, mientras que para dosis mayores la reducción

ocurre en menor grado, lo cual puede ser atribuido al efecto estabilizante del BHT. Por consiguiente, es posible que existan un cierto número de cadenas que todavía no han sufrido ruptura de enlaces gracias a la presencia del antioxidante, las cuales pueden experimentar mayor elongación al ser estiradas.

Finalmente, los valores del módulo de Young (figura 32) y esfuerzo a la ruptura (figura 33) de las muestras estabilizadas con BHT no muestran cambios importantes de sus valores con la radiación en comparación al decaimiento sufrido por el polímero sin antioxidantes en ambos parámetros.

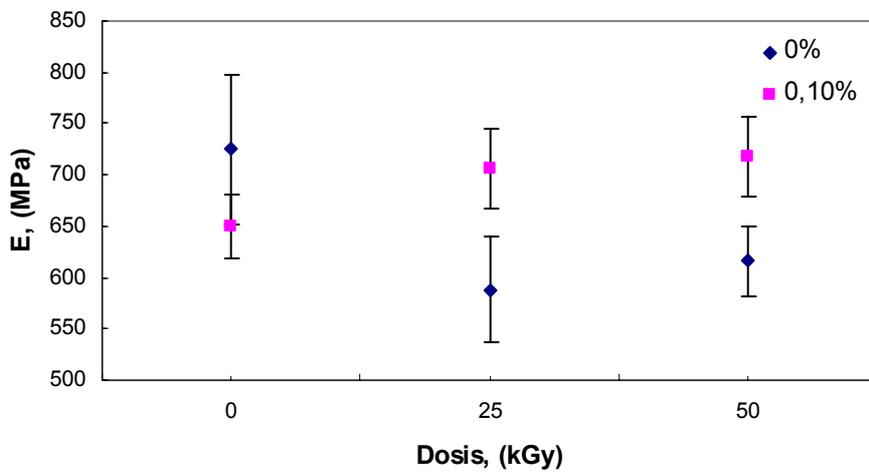


Figura 32. Comportamiento del Módulo de Young del polipropileno estabilizado con BHT.

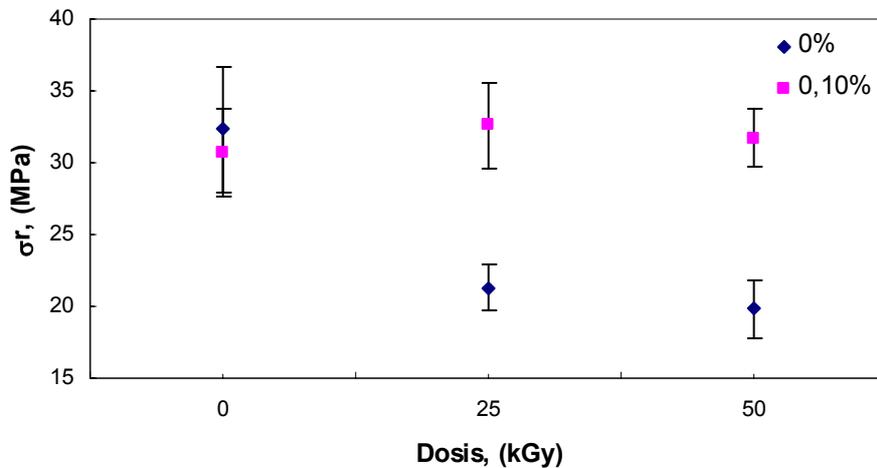


Figura 33. Esfuerzo a la ruptura del polipropileno estabilizado con BHT.

Lo anterior permite inferir que la degradación ocasionada en propiedades como el peso molecular, la cristalinidad y el índice de flujo no son suficientes para causar el deterioro de la rigidez y resistencia del material estabilizado e inclusive la disminución de la estructura cristalina es tan leve que en realidad los cristales formados ofrecen una resistencia al estiramiento y a la deformación plástica similares a las del polipropileno antes de la radiación.

Efecto de la atmósfera de radiación.

Con la finalidad de mejorar las propiedades del polipropileno estabilizado, se irradió el mismo en atmósfera inerte para reducir la posibilidad de que ocurra degradación oxidativa en el material. En los resultados que se muestran a continuación se cuantifica la formación de grupos carbonilo obtenidos mediante el análisis de FTIR.

En la figura 34 se muestra el efecto de la atmósfera de radiación en el I_c de la mezcla estabilizada. Se puede observar que para la dosis de 25 kGy no existe variación significativa entre los valores reportados en atmósfera inerte y los de oxígeno de las mezclas de PP/BHT. Posiblemente a esta dosis de radiación la cantidad de radicales formados durante la radiación es neutralizada por el antioxidante, haciendo que el valor del I_c se vea influenciado por la cantidad de grupos carbonilo contenidos inicialmente en el polímero provenientes del proceso de polimerización.

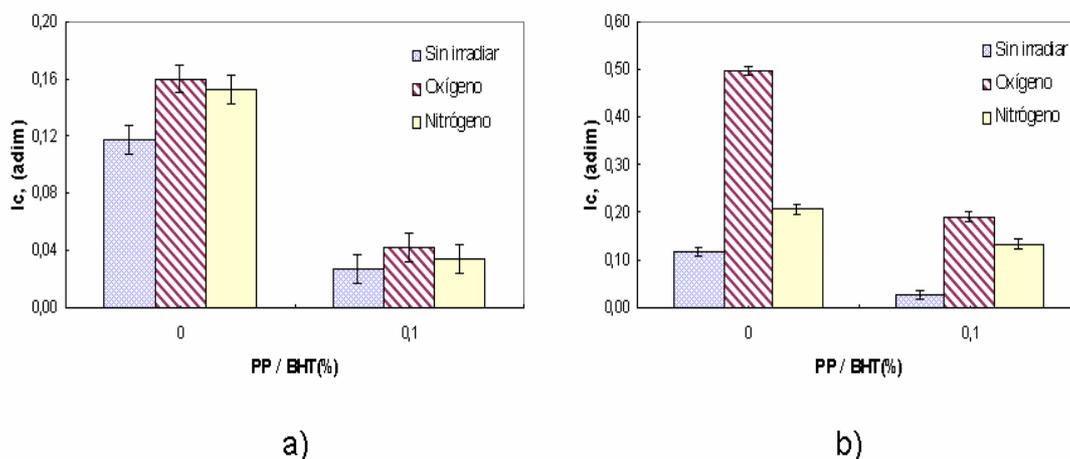


Figura 34. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de carbonilo del polipropileno estabilizado con BHT. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

Asimismo, ocurre una disminución del índice de carbonilo cuando la mezcla es irradiada en nitrógeno en comparación a cuando es irradiada en aire para dosis de 50 kGy. Esto puede ser atribuido al hecho de que a esta dosis, ocurre un mayor consumo del antioxidante debido al aumento en la cantidad de radicales formados, causando una reducción de la estabilización de los mismos [Soebianto et al., (1995)]. Por consiguiente, al irradiar en atmósfera inerte, se retarda el proceso oxidativo del material ya que se inhibe la recombinación de los radicales alquilos con el oxígeno para formar los radicales peróxido, causantes de la formación de grupos carbonilo.

Seguidamente, mediante el análisis de GPC se evaluó el efecto de la atmósfera de radiación en el peso molecular promedio del polímero. Los resultados correspondientes a la cuantificación de esta propiedad se muestran en las figuras 35 y 36.

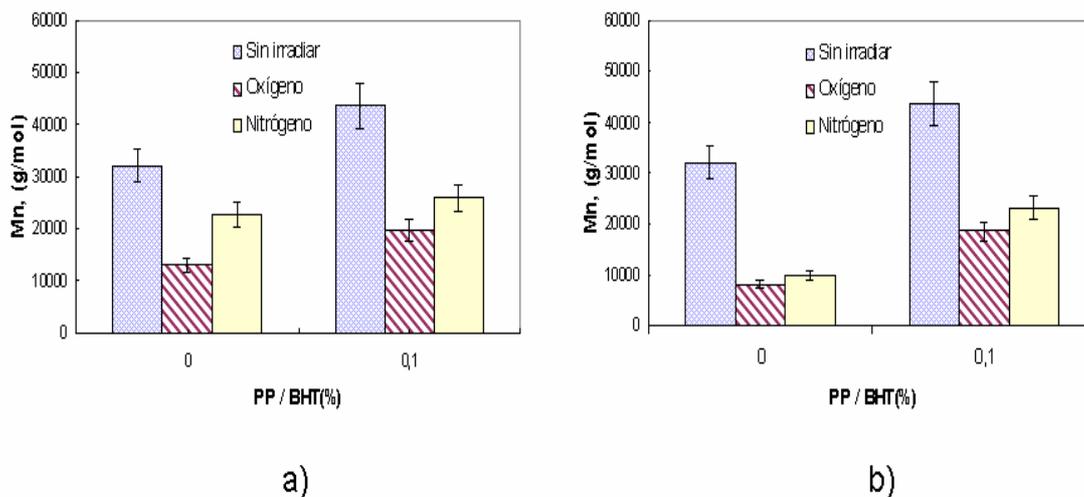


Figura 35. Efecto de la atmósfera de radiación en peso molecular promedio en número del polipropileno estabilizado con BHT. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

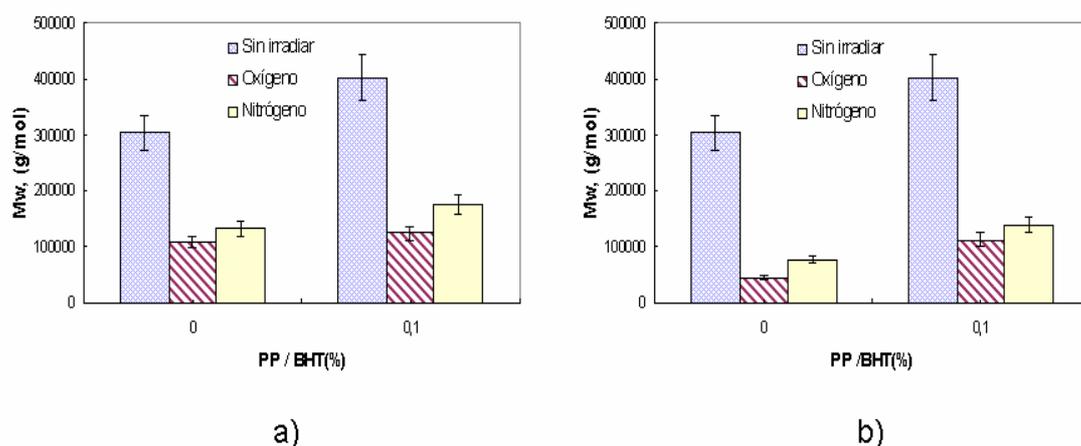


Figura 36. Efecto de la atmósfera de radiación en peso molecular promedio en peso del polipropileno estabilizado con BHT. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

Los valores de M_n y M_w de las muestras estabilizadas irradiadas en atmósfera inerte son ligeramente mayores que los correspondientes a la irradiación en presencia de oxígeno para cualquiera de las dosis de radiación, presentando un comportamiento similar al polipropileno sin BHT e inclusive estos valores son mayores en las muestras estabilizadas en comparación a los reportados por el polipropileno sin el antioxidante. Por tanto se puede inferir que la atmósfera inerte retarda el detrimento del peso molecular del polímero al evitar que ocurra la oxidación del material, y al mismo tiempo facilita la estabilización de los radicales causantes de la ruptura de enlaces por parte del antioxidante. Asimismo, se aprecia una disminución del efecto retardante aportado por la atmósfera inerte cuando aumenta la dosis de radiación, lo cual puede ser atribuido a la formación de un mayor número de radicales los cuales aceleran el proceso degradativo del polímero.

Adicionalmente, estos cambios en el peso molecular del polímero se ven reflejados en el comportamiento del índice de flujo del polímero.

Tabla 28. Efecto de la atmósfera de radiación en el IF del polipropileno estabilizado con BHT.

PP / BHT (%)	IF (g/10min)				
	0 kGy	25 kGy		50 kGy	
		O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
0	13,2±0,7	-	-	-	-
0,1	14,2±0,7	103±39	92±10	157±20	160±19

(-) No se pudo medir.

En la tabla 28 se puede observar que el índice de flujo de las muestras estabilizadas con BHT no mostró diferencia significativa de sus valores entre las atmósferas estudiadas, lo cual puede ser atribuido a la degradación térmica originada en el material durante la realización del ensayo. Sin embargo, ocurre un ligero mejoramiento del IF cuando la radiación se realiza a 25 kGy en atmósfera inerte en comparación al valor obtenido a 50 kGy, lo cual se corresponde con la tendencia presentada por el peso molecular promedio en las mismas condiciones, permitiendo que el polímero fluya con menor rapidez a través del capilar durante la medición del índice de flujo.

Con respecto a las propiedades térmicas (tabla 29), no se aprecian cambios importantes en la cristalinidad entre las muestras estabilizadas en atmósfera inerte o presencia de oxígeno, lo cual permite inferir que la disminución del peso molecular no es tan severa como para causar daños en la estructura cristalina del polímero, esto a su vez se refleja en la estabilidad de la temperatura de cristalización la cual tampoco muestra variaciones significativas.

Tabla 29. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento térmico y en la cristalinidad del polipropileno estabilizado con BHT.

Atmósfera	Dosis (kGy)	PP / BHT(%)	Tf (°C)	Tc (°C)	X (%)
Oxígeno	0	0	165	112	46
		0,1	166	111	45
	25	0	158	111	39
		0,1	160	112	42
	50	0	160	112	39
		0,1	160	112	42
Nitrógeno	25	0	160	111	42
		0,1	163	112	42
	50	0	160	112	40
		0,1	159	111	43

Por otra parte, ocurre un ligero aumento de la temperatura pico de fusión en las muestras estabilizadas cuando son irradiadas a 25 kGy en atmósfera inerte en comparación a su homónima en presencia de aire, lo cual puede ser atribuido a la formación de estructuras cristalinas mas densas o apilamientos de las mismas, las cuales necesitan una mayor cantidad de energía para ser fundidas.

Finalmente se evaluaron las propiedades mecánicas de la muestra estabilizada mediante ensayos de tracción, encontrándose que la deformación a la ruptura retiene su valor cuando la irradiación se lleva a cabo a 25 kGy en atmósfera inerte en comparación a la misma muestra irradiada en presencia de oxígeno. Esto se corresponde con la tendencia presentada por el peso molecular del polímero permitiendo inferir que al haber una menor reducción de la longitud molecular de las cadenas, éstas son capaces de sufrir una mayor deformación ante una fuerza de estiramiento.

Tabla 30. Efecto de la atmósfera de radiación en el esfuerzo a la ruptura del polipropileno estabilizado con BHT.

Atmósfera	Dosis (kGy)	PP / BHT(%)	σ_r , (MPa)	ϵ_r , (%)
Oxígeno	0	0	32,3±4,4	12,1±1,8
		0,1	30,7±3,1	14,0±1,1
	25	0	21,3±1,6	9,8±1,8
		0,1	32,6±3,0	9,0±1,5
	50	0	20,5±2,0	3,1±0,4
		0,1	31,7±1,6	7,0±1,0
Nitrógeno	25	0	24,5±1,6	9,8±0,8
		0,1	30,2±1,7	12,5±1,4
	50	0	25,6±1,0	5,4±1,3
		0,1	31,9±1,3	8,0±0,7

Adicionalmente, parámetros como el esfuerzo a la ruptura y el módulo de Young no presentan variaciones significativas de sus valores para el PP/BHT irradiado en ambas atmósferas a cualquiera de las dosis de radiación. Esto permite suponer que los beneficios aportados por la atmósfera inerte no son relevantes para causar mayores cambios en la resistencia y rigidez del material, los cuales posiblemente se vean mas influenciados por la estabilización otorgada por el antioxidante.

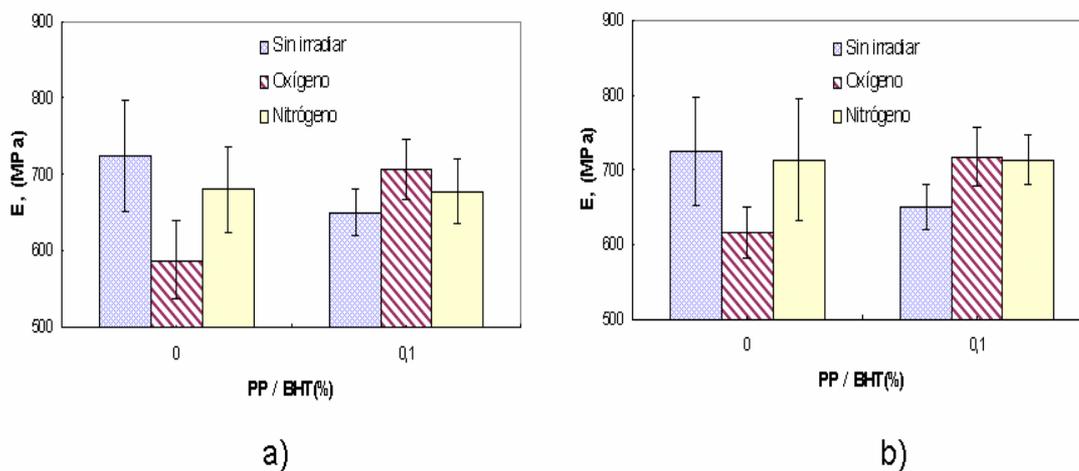


Figura 37. Efecto de la atmósfera de radiación en el Módulo de Young del polipropileno estabilizado.(a) 0 y 25 kGy; (b) 0 y 50 kGy.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que la presencia de nitrógeno durante la radiación permite mantener la deformación a la ruptura del material a 25 kGy. Por consiguiente, si se llegase a emplear este sistema para la fabricación de fibras de uso medicinal, se podría garantizar la calidad de la misma frente al proceso de esterilización.

Polipropileno estabilizado con Chimassorb 944 y BHT.

La estabilización de polímeros con mezclas de estabilizantes tipo aminas estéricamente impedidas (HALS) y antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos, pudiera resultar en un sistema estabilizante que combine las mejores propiedades y características de cada uno de los antioxidantes originales, lo cual es comúnmente llamado efecto sinérgico. Tal es el caso del trabajo de investigación de Allen et al. (1997), los cuales estabilizaron polipropileno con Chimassorb 944 e Irganox 1010 a concentraciones de 0,1% en peso de cada uno, obteniendo un leve retardo en la fragilización de películas elaboradas con esta mezcla durante un proceso de oxidación térmica en comparación con los reportados por cada antioxidante en forma individual. Con base en lo anterior, se decidió estabilizar el polipropileno con una mezcla de BHT (0,1 % en peso) y Chimassorb 944, variando la concentración de este último, para determinar si ocurre un sinérgico entre ambos compuestos que promueva el mantenimiento de las propiedades del PP ante la radiación gamma.

En primer lugar se estudió el efecto de adicionar ambos antioxidantes en las propiedades del polímero durante el procesamiento y la radiación gamma, mediante la cuantificación de los grupos carbonilo a través de espectros obtenidos por el análisis de FTIR.

Tabla 31. Efecto de la dosis de radiación en el índice carbonilo de las formulaciones PP/Chim/BHT.

PP / Chim / BHT	Dosis (kGy)		
	Ic ($\pm 0,01$)		
	0	25	50
0 / 0	0,12	0,16	0,50
0,2 / 0,1	0,02	0,03	0,08
0,5 / 0,1	0,01	0,02	0,06
0,8 / 0,1	0,03	0,02	0,08

En la tabla 31 ocurre una disminución importante del índice de carbonilo en las formulaciones PP/Chim/BHT en comparación al valor presentado por el polipropileno sin antioxidantes, mostrando que las mismas inhiben la formación adicional de grupos carbonilo en el polímero, sin embargo, esta tendencia es independiente de la concentración de Chimassorb 944 empleada. Asimismo se observa un leve aumento de este parámetro con la radiación para 50 kGy, reportando valores similares a los encontrados en las formulaciones de PP /Chimassorb. Esto podría atribuirse a un aumento en la cantidad de radicales libres formados como consecuencia de un mayor consumo del BHT durante la radiación, tal como lo reportaron Soebianto et al. (1995).

Seguidamente se realizó la evaluación cuantitativa de los pesos moleculares de las formulaciones de PP / Chim / BHT mediante análisis de GPC, los cuales se muestran a continuación.

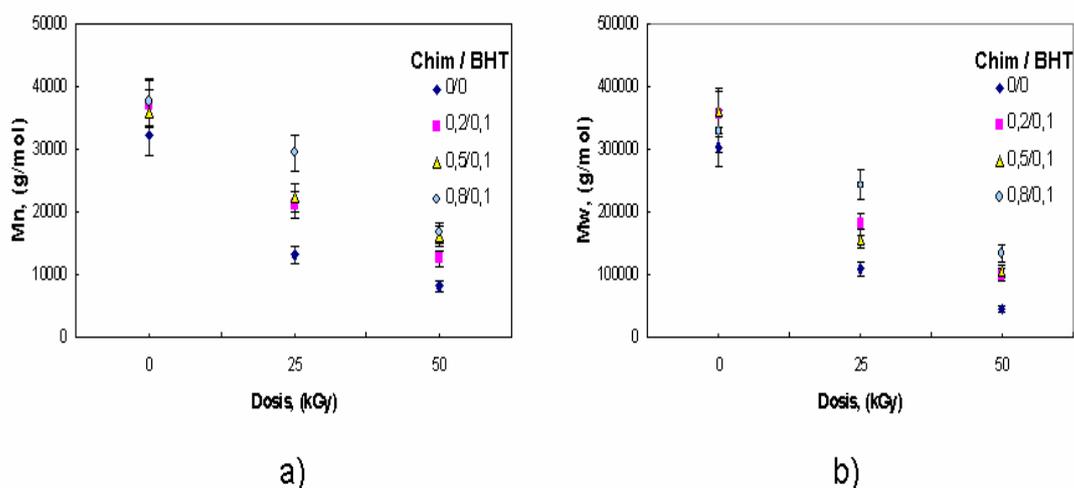


Figura 38. Comportamiento del peso molecular del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944 y BHT. (a) Mn; (b) Mw.

La figura 38 (a) muestra una disminución del peso molecular promedio en número para las distintas formulaciones de PP/Chim/BHT con la dosis de radiación, siendo este comportamiento mas crítico en el decaimiento del peso molecular promedio en peso (figura 38b), mostrando una tendencia similar al del polipropileno sin estabilizar. Esto puede ser atribuido a las reacciones de escisión de cadenas que ocurren en el polímero durante la radiación, las cuales contribuyen a la formación de moléculas de menor tamaño que reducen el peso molecular del polipropileno. Adicionalmente, se puede observar que el PP con 0,8 % de Chimassorb944 y 0,1 % de BHT, mantiene el valor del peso molecular en comparación a las demás formulaciones cuando son irradiadas a 25 kGy. Esto permite inferir que el aumento de la concentración del antioxidante tipo HALS en el sistema, promueve la estabilización de la masa molar del polímero indicando a su vez, la posible conformación de un sinergismo entre ambos aditivos.

Lo anterior se puede corroborar mediante la figura 39 donde se compara el comportamiento del Mw entre el polipropileno estabilizado de manera individual con BHT o Chimassorb al 0,8% y los valores de este parámetro en la formulación de PP combinado con ambos antioxidantes a las mismas concentraciones.

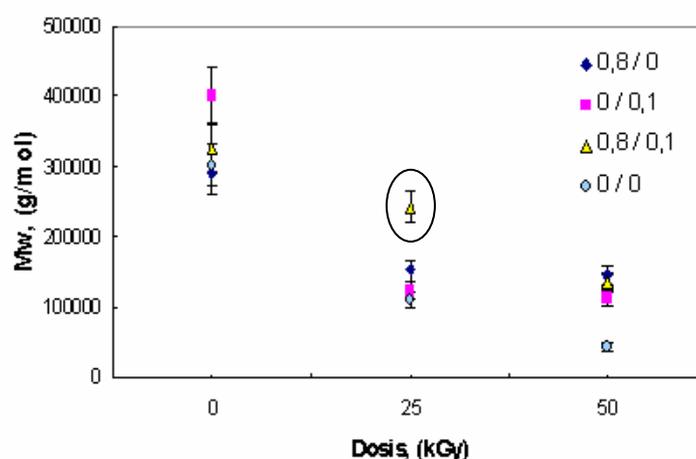


Figura 39. Efecto sinérgico entre el Chimassorb 944 y el BHT en la evaluación cuantitativa del peso molecular promedio en peso del polipropileno.

Claramente se puede apreciar que la formulación con ambos antioxidantes permite la retención del Mw a 25 kGy en comparación a los valores obtenidos para el polímero estabilizado individualmente con cada aditivo, lo cual permite corroborar la conformación de un sinérgismo entre ambos estabilizantes. En cierto modo este comportamiento contradice lo reportado por Pospisil (1991), el cual asevera que la combinación de antioxidantes tipo HALS con fenoles impedidos puede generar un antagonismo caracterizado por la competencia entre ambos compuestos, culminando en la desactivación del fenol impedido. Posiblemente en este caso, los antioxidantes más allá de reaccionar entre sí, pueden estar produciendo una mayor estabilización de los radicales formados durante la radiación como consecuencia de la acción individual de cada uno de ellos en el sistema. Adicionalmente cabe destacar que para esta propiedad, la formulación con Chim (0,8%) / BHT (0,1%) fue la única en presentar un sinérgismo entre ambos antioxidantes (anexo A).

Adicionalmente la medición del índice de flujo (tabla 32) presentó un aumento drástico de sus valores con la radiación independientemente de la dosis empleada, lo cual puede ser atribuido a la disminución del peso molecular del polímero ocasionada por la degradación térmica, como consecuencia de las reacciones de escisión de cadenas ocurridas durante la etapa de precalentamiento del ensayo.

Tabla 32. Efecto de la dosis de radiación en el índice de flujo de las formulaciones PP/Chim/BHT.

PP / Chim / BHT	Dosis (kGy)	IF (g / 10min)		
		0	25	50
0 / 0		13,2 ± 0,7	-	-
0,2 / 0,1		13,9 ± 0,6	118 ± 16	158 ± 23
0,5 / 0,1		12,9 ± 0,4	108 ± 29	156 ± 21
0,8 / 0,1		12,8 ± 0,6	104 ± 33	152 ± 24

(-) No se pudo medir.

Asimismo, no se observan cambios importantes del IF con la variación de concentraciones del Chimassorb en las formulaciones, indicando que la presencia de ambos aditivos sólo permite obtener una medición de dicho parámetro, lo cual no ocurre en el polipropileno sin estabilizar. Por consiguiente, se puede inferir que el sinergismo presentado por el peso molecular puede ser muy leve como para causar cambios en esta propiedad e inclusive el comportamiento de este parámetro, pareciera estar influenciado por la presencia de BHT ya que su tendencia es similar al de la formulación PP/BHT (anexo B). Posiblemente debido al bajo peso molecular de este aditivo que le confiere mayor movilidad para poder reaccionar con los radicales formados durante la radiación.

Respecto a las propiedades térmicas de las diferentes formulaciones PP /Chim/ BHT (tabla 33), no se aprecian cambios importantes en la temperatura de cristalización con la radiación o con la concentración de Chimassorb empleada en dicho sistema. Asimismo ocurre una leve disminución de la temperatura de fusión y en la cristalinidad en todas las formulaciones con la radiación, mostrando un comportamiento similar al polipropileno sin antioxidantes.

Tabla 33. Efecto de la dosis de radiación en el comportamiento térmico de las mezclas PP/Chim/BHT.

Propiedad	PP/Chim/BHT	Dosis (kGy)		
		0	25	50
Tf (°C)	0 / 0	165	158	160
	0,2 / 0,1	165	164	162
	0,5 / 0,1	165	161	158
	0,8 / 0,1	167	160	158
Tc (°C)	0 / 0	112	111	112
	0,2 / 0,1	113	113	112
	0,5 / 0,1	112	111	111
	0,8 / 0,1	112	112	111
X (%)	0 / 0	46	39	39
	0,2 / 0,1	44	45	44
	0,5 / 0,1	47	43	43
	0,8 / 0,1	45	42	41

Sin embargo, entre las muestras estabilizadas e irradiadas ocurre una ligera disminución de estos parámetros a medida que aumenta la concentración de Chimassorb, lo cual permite inferir que el aumento en la cantidad de antioxidante podría estar ocasionando la desactivación del mismo [Pospisil, (1991)], lo cual se estaría reflejando en la reducción del espesor de los cristales formados y por ende, su temperatura de fusión al haber una menor estabilización de los radicales.

Por otra parte, la deformación a la ruptura de las muestras estabilizadas (figura 40), presenta una disminución para dosis mayores a 25 kGy, debido a que ocurre una mayor degradación oxidativa del material, generando cadenas mas cortas que son más fáciles de separar cuando se orientan en la dirección de aplicación de la fuerza de ensayo. No obstante, la presencia de los antioxidantes permite que el decaimiento de este parámetro sea menos crítico en las muestras estabilizadas en comparación con el polipropileno sin aditivos e inclusive la tendencia de este parámetro es similar a la del PP/BHT (anexo C), lo cual indica que posiblemente el efecto sinérgico establecido entre ambos aditivos es tan

leve, que para efectos de este parámetro sería indiferente estabilizar el polipropileno con BHT solo o con la combinación de antioxidantes.

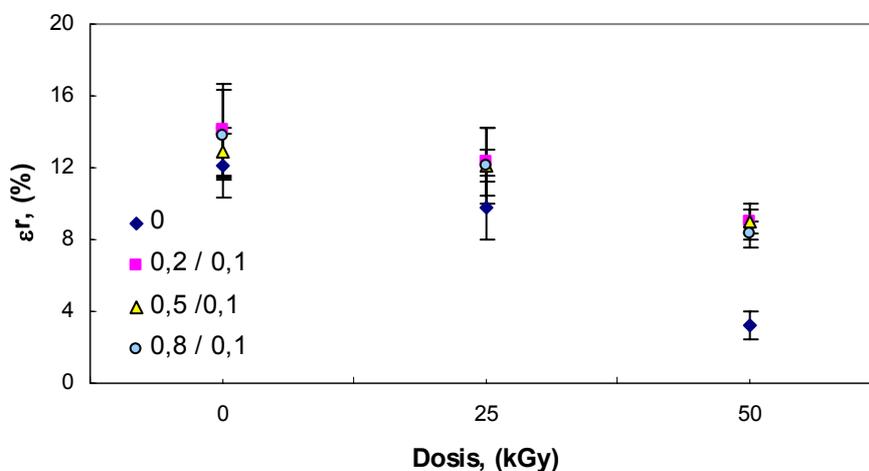


Figura 40. Efecto de la dosis de radiación en la deformación a la ruptura de las mezclas PP/Chim/BHT.

No obstante, lo anterior no se ve reflejado en el comportamiento elástico del polímero el cual debido a la disminución de la longitud de sus cadenas, sufre fragilización impidiendo que sus moléculas se deformen con la aplicación de una fuerza tensora unidireccional.

Tabla 34. Comportamiento elástico de las formulaciones PP/Chim/BHT frente a la radiación.

PP/Chim/BHT	Dosis (kGy)		σ_f (MPa)		ϵ_f (%)	
	0	25	0	25	0	25
0 / 0	34,7±4,8	-	9,1±1,0	-	-	-
0,2 / 0,1	35,5±1,5	-	10,0±0,9	-	-	-
0,5 / 0,1	34,4±1,2	-	10,3±0,4	-	-	-
0,8 / 0,1	33,5±1,1	-	10,1±1,2	-	-	-

(-) No presentó valores de fluencia.

* No se obtuvieron valores de fluencia para dosis de 50 kGy.

Finalmente, las diferentes formulaciones de PP /Chim /BHT no muestran cambios importantes del módulo de Young ni del esfuerzo a la ruptura con la radiación (figuras 41 y

42, respectivamente), lo cual permite suponer que la disminución de la cristalinidad del material no es suficiente como para causar el detrimento de estas propiedades.

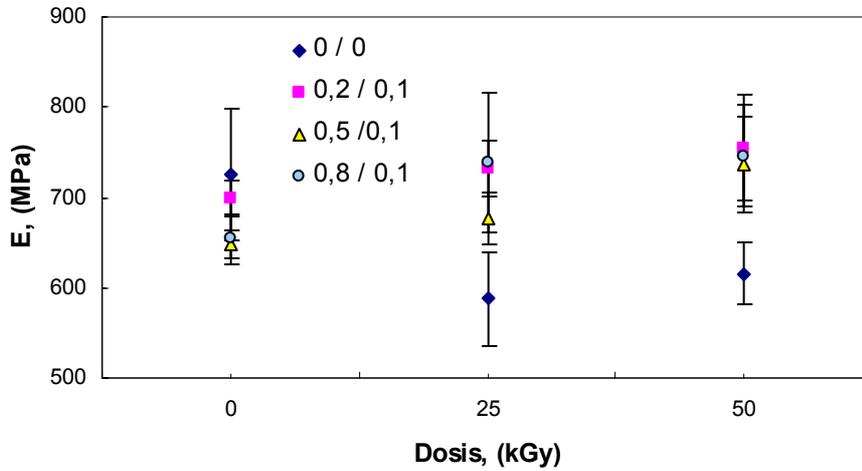


Figura 41. Efecto de la dosis de radiación en el Módulo de Young de formulaciones PP/Chim/BHT.

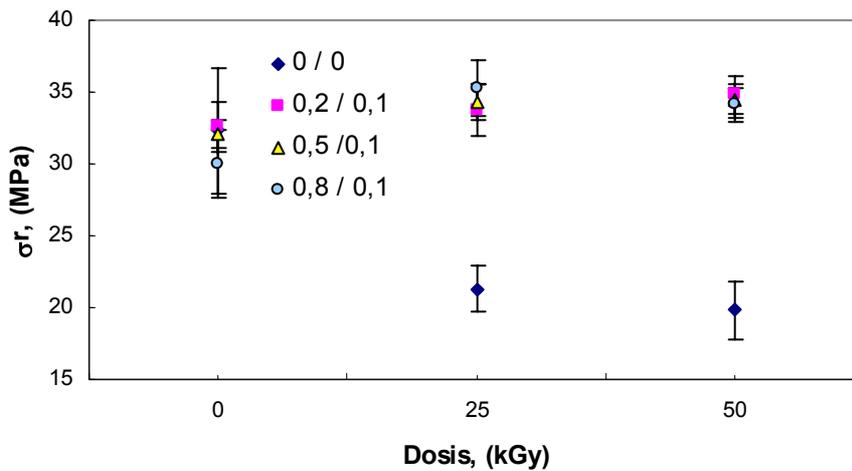


Figura 42. Efecto de la dosis de radiación en esfuerzo a la ruptura de las mezclas PP/Chim/BHT.

Asimismo, las muestras estabilizadas sometidas a radiación presentan valores de E y σ_r superiores a los del polipropileno sin antioxidantes, lo cual puede ser atribuido a la presencia de los aditivos que retardan la oxidación del material, permitiendo que el polímero sufra un menor decaimiento de la cristalinidad y por ende, de su resistencia y

rigidez. Al igual que la deformación a la ruptura, estos parámetros no se ven afectados por el sinergismo establecido entre los antioxidantes.

En resumen, se puede resaltar que la combinación de estos dos antioxidantes permite el mantenimiento de las propiedades mecánicas del polímero durante la radiación, lo cual es satisfactorio ya que se puede emplear el mismo en la fabricación de artículos médicos como batas, tapabocas y otros, lo cuales deben ser capaces de resistir el proceso de esterilización con rayos gamma.

Efecto de la atmósfera de radiación.

Luego de observar los efectos obtenidos al irradiar las formulaciones en presencia de oxígeno y caracterizar sus propiedades, se realizó la irradiación en atmósfera inerte para disminuir los efectos degradativos ocasionados por los rayos gamma en el polipropileno. En primer lugar, se realizó el análisis de FTIR a las muestras para determinar los cambios en los índices de carbonilo.

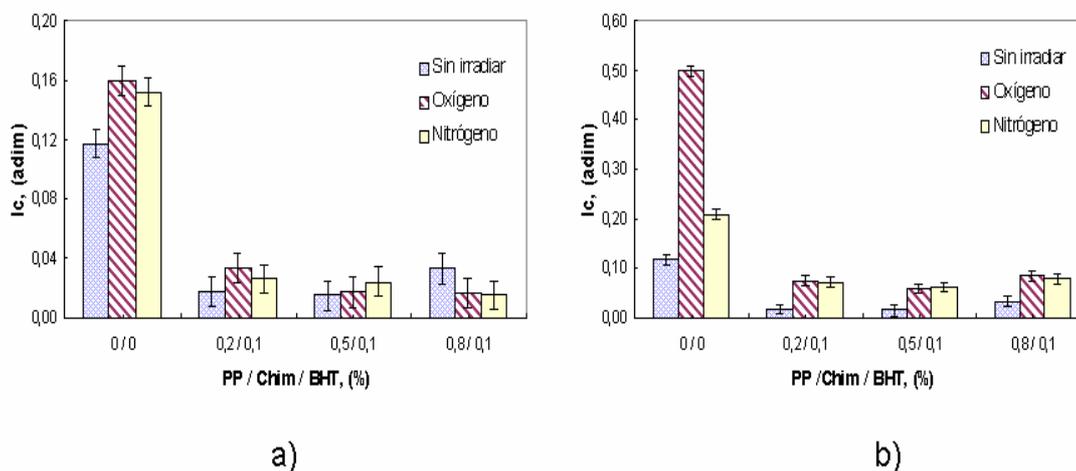


Figura 43. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice carbonilo de las muestras PP/Chim/BHT. (a) 0 y 25 kGy; (b) 0 y 50 kGy.

Las figuras 43 a y b no muestran cambios significativos de los valores del Ic en las muestras irradiadas en atmósfera de oxígeno o nitrógeno cualquiera sea la dosis empleada, lo cual puede ser atribuido al hecho de que no se están generando grupos carbonilo adicionales en ambas atmósferas y que en todo caso, el comportamiento de este parámetro

se ve influenciado por la presencia de los grupos carbonilo contenidos inicialmente en el polímero provenientes del proceso de polimerización.

Seguidamente, mediante el análisis de GPC se evaluó el efecto de la atmósfera de radiación en el peso molecular promedio del polímero. Los resultados correspondientes a la cuantificación de esta propiedad se muestran a continuación.

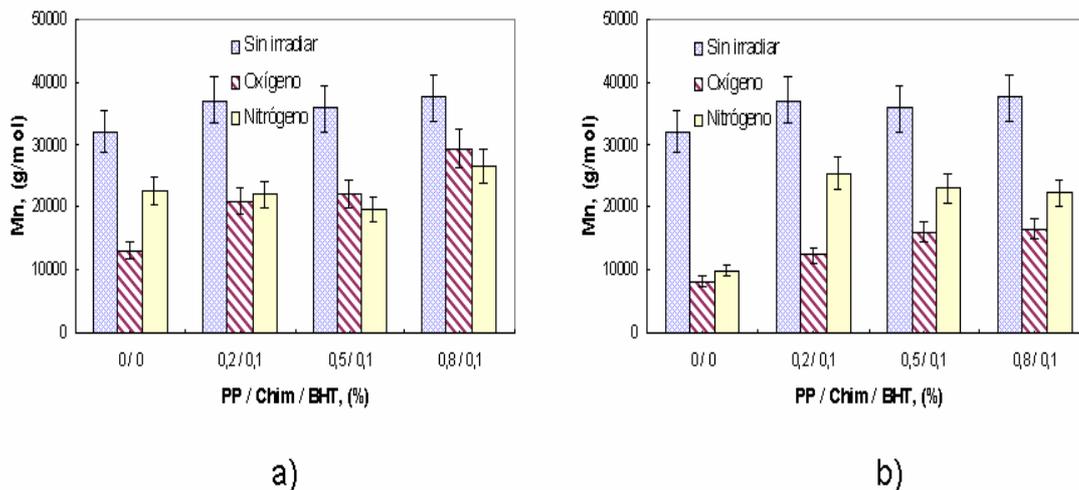


Figura 44. Efecto de la atmósfera de radiación en el peso molecular promedio en número de las muestras PP/Chim/BHT. (a) 0 y 25 kGy; (b) 0 y 50 kGy.

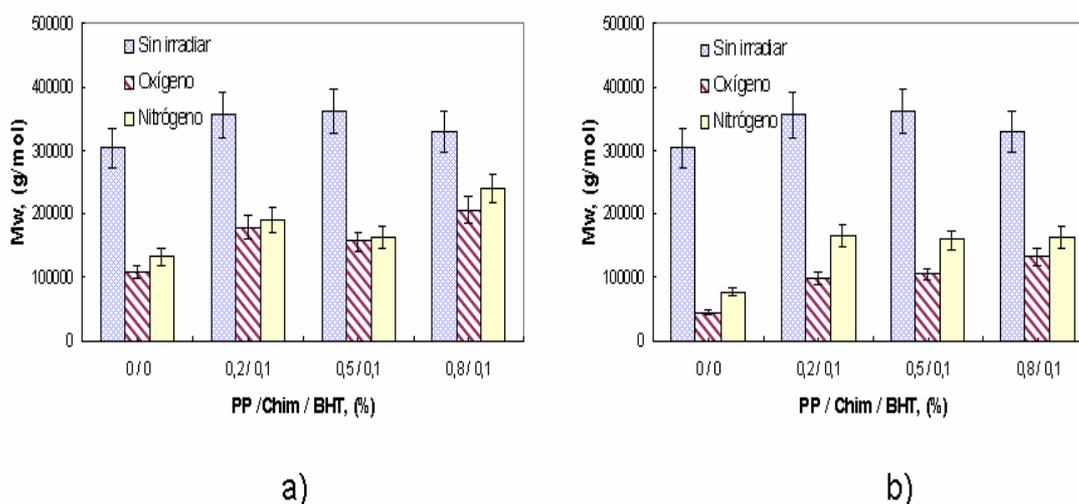


Figura 45. Efecto de la atmósfera de radiación en el peso molecular promedio en peso de las muestras PP/Chim/BHT. (a) 0 y 25 kGy; (b) 0 y 50 kGy.

El peso molecular promedio en número y en peso de las muestras estabilizadas (figura 44 y 45, respectivamente), no muestran cambios importantes entre los valores obtenidos en ambas atmósfera para dosis de 25 kGy, mientras que a dosis mayores si se observa la influencia de la atmósfera inerte en la retención de estos parámetros (figura 44 y 45 b). Posiblemente esto se debe a que ocurre un mayor consumo de alguno de los antioxidantes generando que en presencia de oxígeno, se acelere la formación de radicales peróxido e hidroperóxido causantes de la oxidación del polímero. Por consiguiente, el efecto de la atmósfera inerte sería más significativo al retardar la oxidación del material y por ende, la disminución del peso molecular.

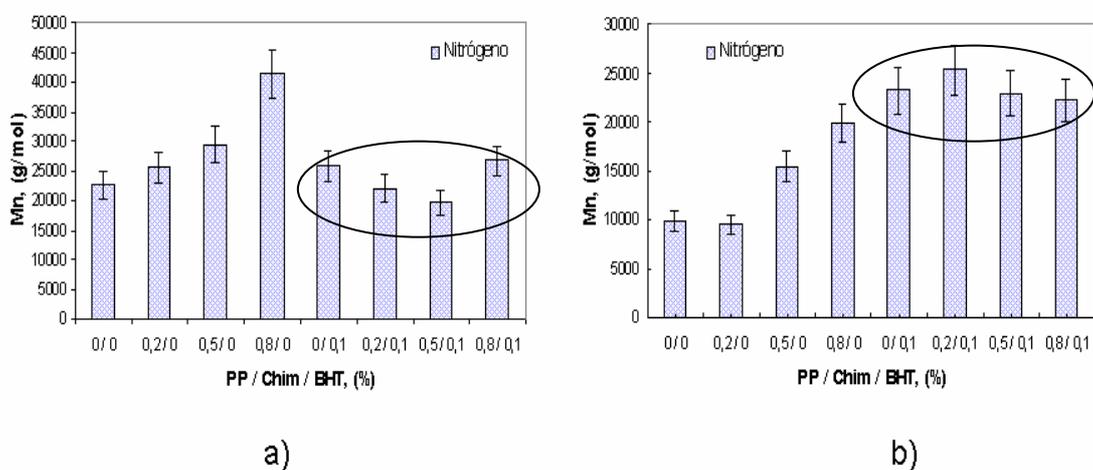


Figura 46. Efecto sinérgico entre el Chimassorb 944 y el BHT en el Mn y Mw del polipropileno irradiado a 25 kGy en atmósfera inerte. (a) Mn; (b) Mw.

Asimismo, en atmósfera inerte no se aprecia el sinérgismo entre los antioxidantes (figura 46) ya que en ambos parámetros, los valores de las muestras estabilizadas con Chim / BHT tienden a seguir un comportamiento similar al del PP/BHT.

Por otra parte, el índice de flujo (tabla 35) presenta una disminución de sus valores para las formulaciones irradiadas en nitrógeno en comparación a las mismas irradiadas en oxígeno para una dosis total de 25 kGy. De esta manera se aprecia el retardo que ofrece la atmósfera inerte en la degradación del polímero al retardar la autooxidación del polímero, permitiendo que el polímero fluya con menor rapidez a través del capilar.

Tabla 35. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento reológico de las muestras PP/Chim/BHT.

PP/Chim/BHT	Dosis (kGy)		IF (g / 10min)			
	0		25		50	
			Oxígeno	Nitrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
0 / 0	13,2 ± 0,7		-	-	-	-
0,2 / 0,1	13,9 ± 0,6		118 ± 16	48±17	158±23	156±22
0,5 / 0,1	12,9 ± 0,4		108 ± 29	49±15	156±21	157±24
0,8 / 0,1	12,8 ± 0,6		104 ± 33	51±14	152±24	156±24

(-)No se pudo medir.

Asimismo, las muestras estabilizadas e irradiadas en nitrógeno a 25 kGy (figura 47), presentan un sinergismo entre los aditivos lo cual se ve reflejado por la obtención de valores de IF menores a los reportados por las muestras de PP/Chim o PP/BHT irradiados a las mismas condiciones. Posiblemente el retardo de la oxidación del material, facilita la estabilización de los radicales formados durante la radiación por parte de los antioxidantes retardando la disminución de la viscosidad del polímero.

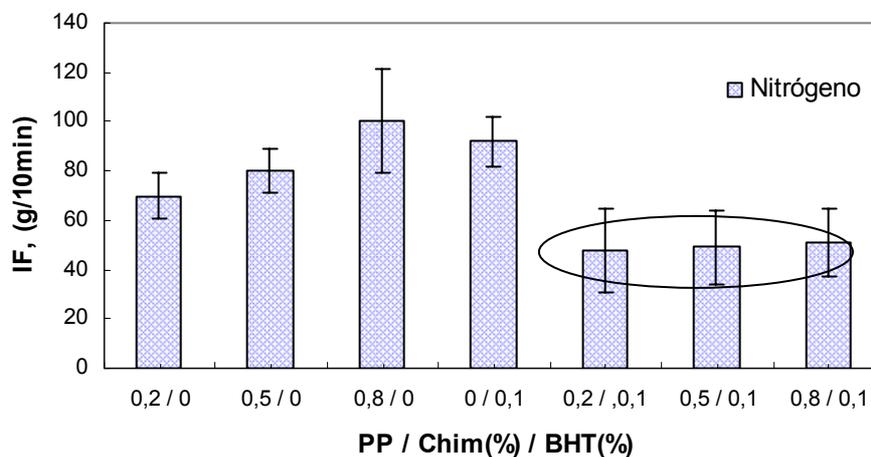


Figura 47. Efecto sinérgico entre el Chimassorb 944 y el BHT en el índice de flujo del polipropileno irradiado a 25 kGy en atmósfera inerte.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos durante la evaluación de los pesos moleculares de las formulaciones y el índice de flujo, se realizó el análisis de DSC a las

formulaciones PP/Chim/BHT para poder determinar la influencia de la atmósfera de radiación en el comportamiento térmico de las mismas.

Tabla 36. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento térmico de las muestras PP/Chim/BHT.

Propiedad	PP / Chim / BHT	Oxígeno			Nitrógeno	
		0 kGy	25 kGy	50 kGy	25 kGy	50 kGy
Tf (°C)	0 / 0	165	158	160	160	160
	0,2 / 0,1	165	164	162	162	160
	0,5 / 0,1	165	161	158	162	158
	0,8 / 0,1	167	160	158	162	159
Tc (°C)	0 / 0	112	111	112	112	112
	0,2 / 0,1	113	113	112	112	112
	0,5 / 0,1	112	111	111	112	112
	0,8 / 0,1	112	112	111	112	111
X (%)	0 / 0	46	39	39	39	40
	0,2 / 0,1	44	45	44	43	42
	0,5 / 0,1	47	43	43	44	45
	0,8 / 0,1	45	42	41	41	43

En la tabla 36 se puede apreciar que las propiedades térmicas en general no presentan variaciones significativas de sus valores respecto a las atmósferas empleadas, mostrando que el mantenimiento de estas propiedades dependería del efecto estabilizante de los antioxidantes más que el de la influencia que pueda ejercer la atmósfera inerte en la radiación.

Un comportamiento similar se presentó en el comportamiento mecánico de las muestras estabilizadas sometidas a radiación en diferentes atmósferas.

Tabla 37. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento mecánico de las muestras PP/Chim/BHT.

Propiedad	PP / Chim / BHT	Oxígeno.		Nitrógeno.		
		0 kGy	25 kGy	50 kGy	25 kGy	50 kGy
E (MPa)	0 / 0	725±73	588±52	616±34	680±57	714±81
	0,2 / 0,1	698±20	732±30	755±58	724±51	750±52
	0,5 / 0,1	648±16	677±28	736±53	667±34	750±51
	0,8 / 0,1	654±28	738±77	746±57	724±46	707±31
σ_r (MPa)	0 / 0	32,3±4,4	21,3±1,6	19,8±2,0	24,5±1,6	23,9±2,4
	0,2 / 0,1	32,6±1,7	33,8±1,8	34,8±1,3	33,4±1,4	35,3±1,4
	0,5 / 0,1	32,1±1,0	34,3±1,2	34,4±1,2	32,3±1,8	34,8±0,8
	0,8 / 0,1	30,0±2,3	35,3±1,9	34,1±1,2	34,4±1,6	34,3±1,0
ϵ_r (%)	0 / 0	12,1±1,8	9,8±1,8	3,1±0,4	9,8±0,8	5,4±1,3
	0,2 / 0,1	14,1±2,6	12,3±1,9	9,0±1,0	11,7±1,6	8,5±1,5
	0,5 / 0,1	12,9±1,3	12,1±0,9	9,0±1,0	10,7±0,7	8,7±0,7
	0,8 / 0,1	13,8±2,5	12,1±2,1	8,3±0,7	10,1±2,0	8,9±0,6

El módulo de Young y el esfuerzo a la ruptura de las formulaciones PP/Chim/BHT no presentan variaciones significativas entre los valores obtenidos para atmósfera de oxígeno y nitrógeno a cualquiera de las dosis de radiación empleadas. Esto se corresponde con el comportamiento reportado en las propiedades térmicas, las cuales no muestran variaciones del porcentaje de cristalinidad con la atmósfera de radiación, por lo que la rigidez y resistencia del material al estiramiento no experimentan cambios importantes. De la misma manera tampoco ocurren variaciones significativas entre los valores de la deformación a la ruptura de las formulaciones irradiadas en atmósferas diferentes, lo que permite inferir que los beneficios aportados por la atmósfera inerte son insuficientes para causar cambios apreciables de este parámetro, por lo que el mantenimiento del mismo va a depender del efecto estabilizante de los antioxidantes.

En resumen, se puede apreciar que la radiación en ausencia de oxígeno mejora el sinergismo establecido entre los antioxidantes influyendo directamente en la disminución

del índice de flujo así como en un leve mejoramiento del peso molecular promedio del polímero para dosis de 50 kGy, sin embargo, no genera mayores cambios en las propiedades térmicas y mecánicas del material.

Polipropileno mezclado con Fiberstab L112.

El Fiberstab L112 es un aditivo creado recientemente por la empresa Ciba Specialty Chemicals que combina un antioxidante primario y un antioxidante secundario. El primero es una amina impedida de alto peso molecular comercialmente conocida como Tinuvin 622 y el segundo es un estabilizante de tipo fosfito conocido comercialmente como Irgafos 168. Un estudio sobre estos antioxidante fue realizado por N.S. Allen et al. (1997), donde encontraron que de manera individual el Tinuvin 622 lograba una mayor reducción del índice de carbonilo en el polipropileno en comparación con el Irgafos 168, pero al combinarlos con otros antioxidantes se lograba un efecto sinérgico para ambos aditivos obteniendo una mayor reducción del Ic que en las formulaciones individuales del PP con los antioxidantes.

En base a esto se espera que al mezclar el polipropileno con este nuevo compuesto, se logren mejoras en las propiedades del polímero durante la radiación con rayos gamma. Con esta finalidad se prepararon muestras de PP/Fiberstab a dos concentraciones en las cuales se tomó en cuenta la máxima concentración recomendada por el fabricante para lograr la estabilización térmica y una cantidad superior para observar el comportamiento de ambas frente a la radiación. En primer lugar se realizó el análisis de FTIR a partir del cual se determinó el índice de carbonilo mostrado en la figura 48.

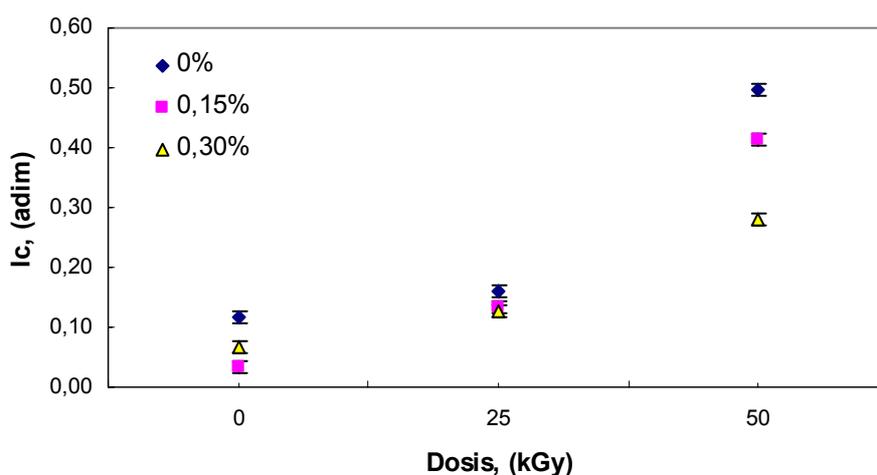


Figura 48. Comportamiento del índice de carbonilo del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112.

Se puede observar que los valores del Ic de las muestras estabilizadas son menores a los del polipropileno sin estabilizar debido a la estabilización de los radicales por parte del antioxidante lo cual retarda la formación adicional de grupos carbonilo. Asimismo, en las formulaciones sin irradiar, el valor del Ic aumenta con el incremento de la concentración de Fiberstab, esto se corrobora con las indicaciones dadas por la empresa fabricante del aditivo, la cual recomienda el uso de concentraciones no mayores al 0,15 % de este producto, para lograr la estabilización foto-térmica de poliolefinas durante el procesamiento. Sin embargo, cuando las muestras son irradiadas se invierte el comportamiento del Ic y en este caso, la disminución del mismo ocurre al aumentar la concentración de antioxidante. Esto permite inferir que ante la radiación con rayos gamma, posiblemente sea necesario emplear cantidades mayores del aditivo a las recomendadas por los fabricantes para estabilizar los radicales formados y así evitar que se acelere la oxidación del polímero, ya que las mismas solo están destinadas para evitar la degradación foto-térmica del polímero durante el procesamiento. Asimismo, no se puede atribuir este comportamiento a un efecto sinérgico entre el Tinuvin 622 y el Irgafos 168 puesto que no se han evaluado las propiedades del polipropileno estabilizado de forma individual con los mismos.

De la misma manera se puede apreciar un aumento de los valores del índice de carbonilo de las muestras estabilizadas con la dosis de radiación, lo cual puede ser

atribuido a un incremento en el número de radicales formados, los cuales al reaccionar con el oxígeno, promueven la propagación de radicales peróxido e hidroperóxido causantes de la formación de grupos carbonilo.

Posteriormente se realizó la medición del índice de flujo de las muestras para estudiar los cambios en el comportamiento reológico del material, los cuales se muestran en la tabla 38.

Tabla 38. Comportamiento del índice de flujo del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112.

PP / Fib (%)	Dosis (kGy)		IF (g / 10min)	
	0	25	50	
0	13,2±0,7	-	-	
0,15	12,0±0,4	157±21	155±20	
0,30	11,6±0,3	152±26	156±23	

(-) No se pudo medir.

El índice de flujo (tabla 38) para las muestras estabilizadas presentó una disminución respecto al polipropileno sin estabilizar, mostrando un menor grado de degradación térmica generada por las condiciones del mezclado.

Por otra parte, al igual que en los sistemas anteriores se observó un aumento drástico del IF en las muestras estabilizadas indiferentemente de la dosis de radiación empleada, lo cual como ya se ha explicado, se debe a los radicales libres formados en la zona cristalina del polímero durante el proceso de radiación, los cuales al quedar en libertad en la etapa de precalentamiento del ensayo, generan reacciones de escisión de cadena que disminuyen el peso molecular del material y por ende la viscosidad del polímero haciéndolo más fluido. No obstante, es importante destacar que la presencia del Fiberstab L112 permitió la medición de este parámetro lo cual no ocurrió con el polipropileno sin estabilizar, denotando un leve efecto estabilizante por parte del antioxidante.

Otra consecuencia de la degradación es que la temperatura de fusión y la cristalinidad de las muestras estabilizadas (tabla 39), muestran una leve disminución de sus

valores con la radiación, posiblemente debido a la escisión de enlaces en las cadenas poliméricas. Esto trae como consecuencia la formación de moléculas de menor tamaño las cuales pueden no cristalizar o interferir en el plegamiento de las cadenas sobre sí mismas para formas cristales defectuosos que fundirían a menor temperatura.

Tabla 39. Comportamiento de las propiedades térmicas y en la cristalinidad del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112.

Propiedad	PP/Chim/BHT	Dosis (kGy)		
		0	25	50
Tf (°C)	0	165	158	160
	0,15	166	160	157
	0,30	167	159	157
Tc (°C)	0	112	111	112
	0,15	114	112	111
	0,30	111	112	111
X (%)	0	46	39	39
	0,15	44	39	38
	0,30	43	44	39

Con respecto a la concentración del Fiberstab en las muestras irradiadas, los valores de X son ligeramente mayores cuando aumenta la concentración de este aditivo, lo cual permite inferir que el número de escisiones de cadenas disminuyen con el aumento de la cantidad del antioxidante, logrando una mayor estabilidad de la cristalinidad del polímero.

Con respecto a las propiedades mecánicas, pareciera que los efectos degradativos de la radiación gamma sólo generan cambios importantes en parámetros como el esfuerzo y deformación a la ruptura para dosis superiores a 25 kGy (figuras 49 y 50).

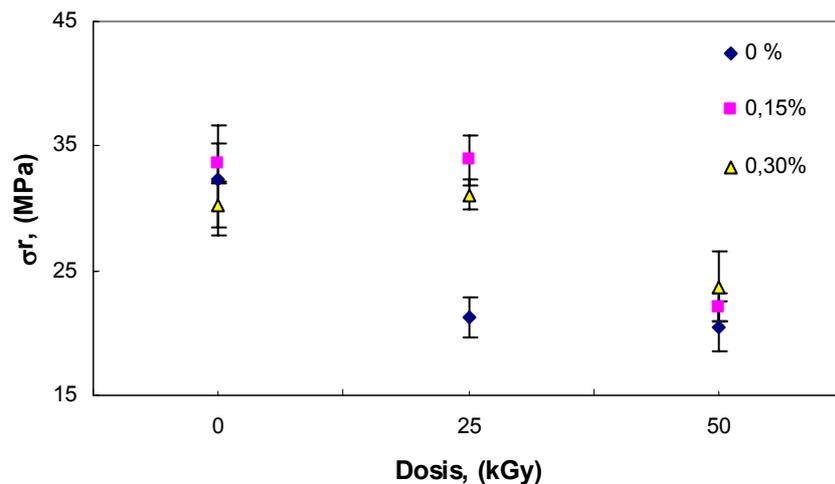


Figura 49. Esfuerzo a la ruptura del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112.

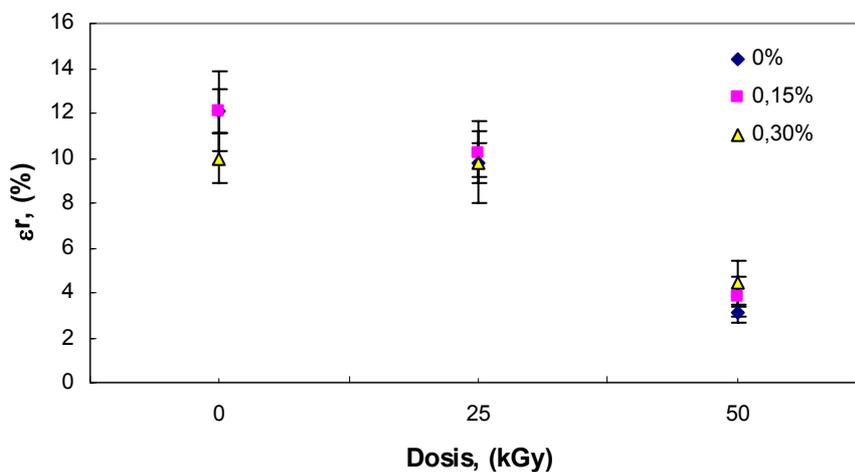


Figura 50. Deformación a la ruptura del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112.

Nótese que los valores de σ_r y ϵ_r en las muestras estabilizadas se mantienen para la dosis de esterilización independientemente de la concentración de antioxidante empleado, lo cual denota un cierto grado de estabilización de dichos parámetros por parte del aditivo. Sin embargo, cuando la dosis se incrementa tanto el esfuerzo como la deformación a la ruptura sufren un decaimiento de sus valores en la misma proporción que el polipropileno sin estabilizar, lo cual puede ser atribuido a un aumento de las reacciones de escisión de las cadenas que disminuyen la longitud y por ende la fuerza de unión entre las mismas, generando que el material se fragilice y se fracture más rápido al ser sometido a un esfuerzo tensil [Sen & Kumar, (1995)]. Esta fragilización también se ve reflejada en la

pérdida de elasticidad del material el cual deja de reportar valores de fluencia incluso para la mínima dosis de radiación empleada.

Lo contrario sucede con el módulo de Young de las muestras estabilizadas (figura 51), el cual no muestra cambios importantes de sus valores con la radiación ni con la concentración de Fiberstab empleada. Esto permite inferir que la degradación mostrada por los ensayos anteriores no ha afectado de manera considerable la estructura cristalina del polímero permitiendo que éste conserve su rigidez y su resistencia a la deformación plástica.

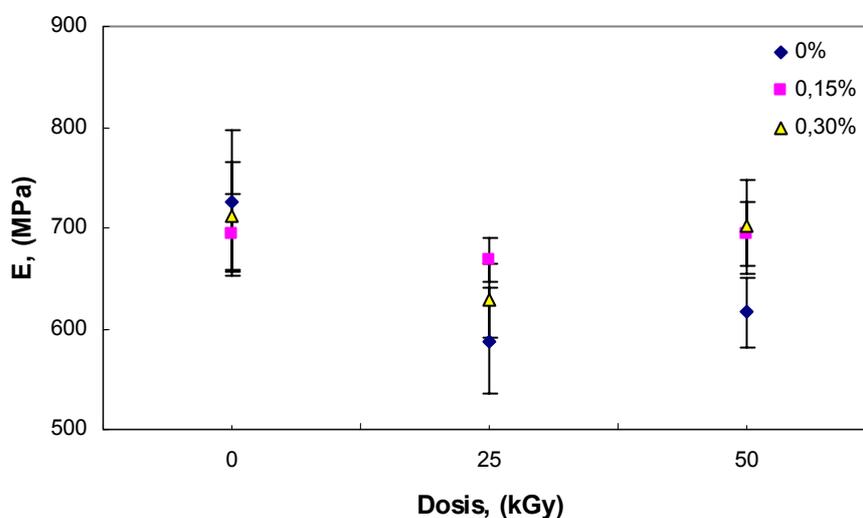


Figura 51. Módulo de Young del PP estabilizado con Fiberstab L112.

En general, se puede destacar que el Fiberstab L112 retarda el proceso oxidativo del polipropileno cuando es irradiado a dosis no mayores a 25 kGy, sin embargo, se podría promover la estabilización del material a dosis superiores siempre y cuando se incremente la concentración de antioxidante empleado. Ahora bien, esto será posible siempre y cuando las especificaciones del producto final no se vean afectadas o que la cantidad del aditivo empleada se encuentre dentro de las regulaciones establecidas por los organismos de la salud si el polímero está destinado a la fabricación de artículos médicos que estén en contacto directo con el cuerpo humano.

Efecto de la atmósfera de radiación.

Luego de observar los efectos obtenidos al irradiar las mezclas en presencia de oxígeno y caracterizar sus propiedades, se irradiaron las muestras en atmósfera inerte con el propósito de disminuir la formación de radicales y por ende los efectos degradativos ocasionados por los rayos gamma en el polipropileno. En primer lugar se realizó el análisis de FTIR a las muestras para determinar los cambios en el índice de carbonilo, el cual se muestra en la figuras 52.

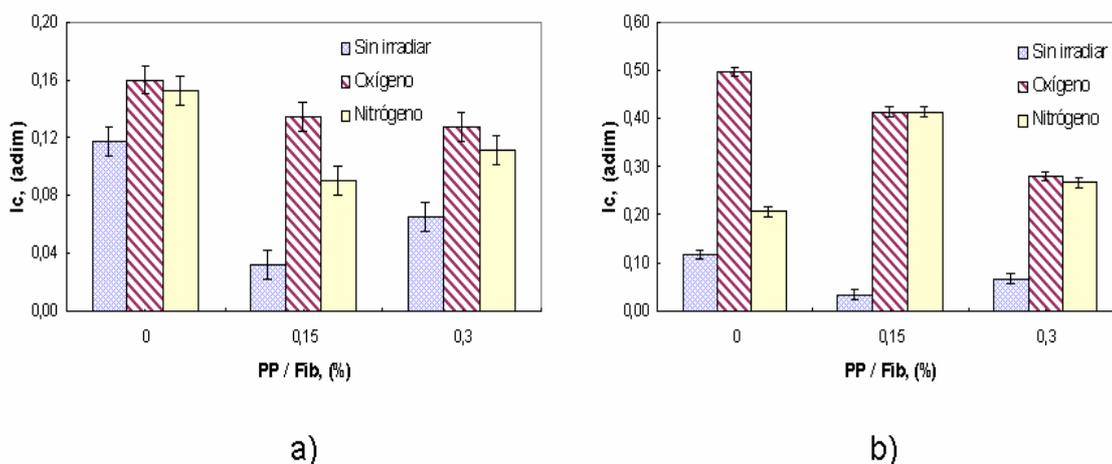


Figura 52. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de carbonilo de polipropileno estabilizado con Fiberstab L112. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

En la figura 52 se puede observar que para una dosis de 25 kGy los valores de Ic de las muestras irradiadas en aire son mayores a los de las mismas en presencia de nitrógeno ya que al no haber oxígeno durante la radiación, se inhiben las reacciones de propagación de los radicales peróxidos e hidropéroxidos causantes de la autoxidación del material, predominando las reacciones de desproporción de cadenas las cuales ocurren de forma menos acelerada, lo cual se ve reflejado en el Ic. Adicionalmente se aprecia que el efecto retardante que ofrece la atmósfera de nitrógeno disminuye con el aumento de la dosis de radiación, posiblemente debido a que hay un aumento en la formación de radicales libres por la cantidad de dosis absorbida.

En cuanto al índice de flujo de las muestras estabilizadas (tabla 40), no presentó cambios apreciables de los valores obtenidos a las distintas atmósferas de radiación, lo cual indica que la presencia de nitrógeno durante la radiación no ofrece una protección

adicional al material o mejora el mecanismo de acción del antioxidante frente a la degradación térmica que sufre la muestra durante la realización del ensayo.

Tabla 40. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de flujo del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112.

PP/Fib (%)	Dosis (kGy)		IF (g / 10min)			
	0		25		50	
			Oxígeno	Nitrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
0	13,2±0,7					
0,15	12,0±0,4		157±21	155±26	155±20	153±23
0,30	11,6±0,3		152±26	151±38	156±23	154±22

Con respecto a las propiedades térmicas del polímero, solo se observan leves cambios en el porcentaje de cristalinidad de la muestra estabilizada con 0,15 % de Fiberstab, cuando es irradiada a 25 kGy en atmósfera inerte en comparación a su homónimo en presencia de aire (tabla 41).

Tabla 41. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento térmico del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112.

Propiedad	PP / Fib (%)	0 kGy	25 kGy		50 kGy	
			Oxígeno	Nitrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
Tf (°C)	0	165	158	160	160	160
	0,15	166	160	160	157	156
	0,30	167	159	160	160	158
Tc (°C)	0	112	111	112	112	112
	0,15	114	112	112	111	111
	0,30	111	112	112	112	111
X (%)	0	46	39	39	39	40
	0,15	44	39	45	38	39
	0,30	43	44	44	39	40

Posiblemente a bajas concentraciones de Fiberstab el beneficio aportado por la atmósfera inerte es más significativo, ya que la cantidad de antioxidante podría no ser suficiente para retardar la oxidación del polímero. Por tanto, el reducir la presencia del oxígeno en la radiación, facilitaría la estabilización de los radicales formados durante este proceso.

Por otra parte, la atmósfera inerte no generó mayores cambios en el comportamiento del esfuerzo y deformación a la ruptura durante la radiación a 25 kGy (figuras 53 y 54, respectivamente).

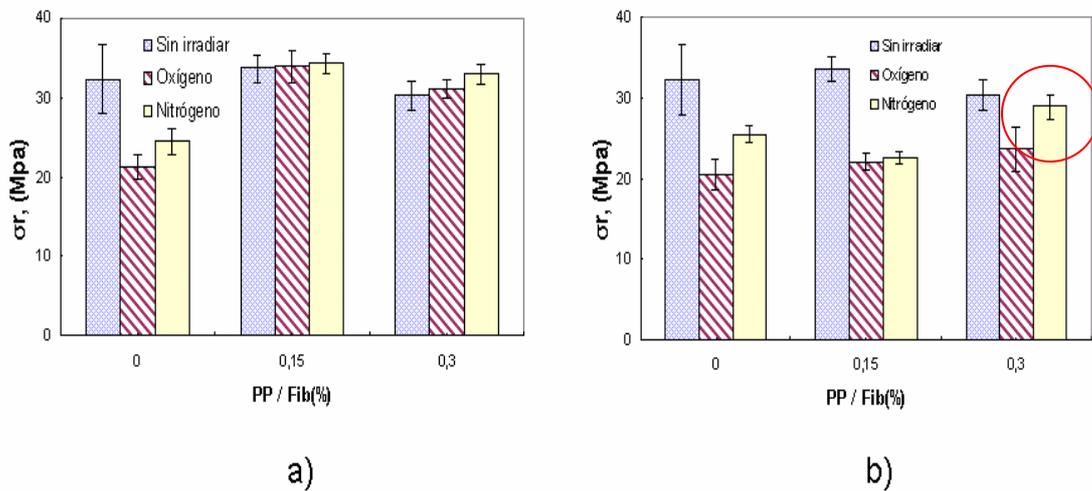


Figura 53. Efecto de la atmósfera de radiación en el esfuerzo a la ruptura del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

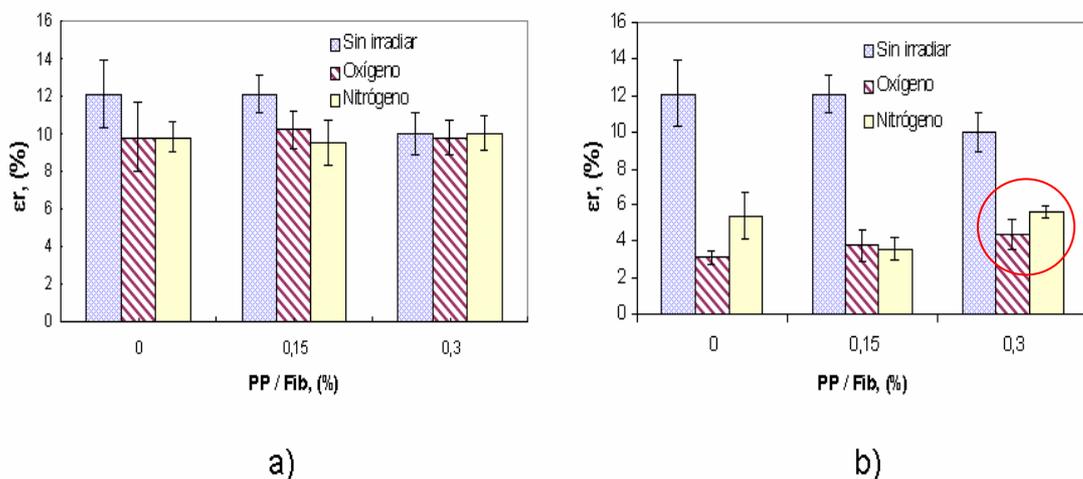


Figura 54. Efecto de la atmósfera de radiación en la deformación a la ruptura del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

En cambio para dosis superiores (figuras 49 y 50 b), la atmósfera inerte promueve una mayor estabilización tanto del esfuerzo como de la deformación a la ruptura del PP con 0,3 % en peso de Fiberstab, gracias a que al inhibir la oxidación del material, permite que el antioxidante neutralice una mayor cantidad de radicales retardando el detrimento acelerado de estas propiedades tal como ocurre en presencia de oxígeno.

Con respecto al módulo de Young (figura 55), éste no muestra cambios importantes de sus valores para las distintas atmósferas de radiación a cualquiera de las dosis empleadas. Posiblemente los cambios ocurridos en la cristalinidad del material no son suficientes para causar modificaciones apreciables en este parámetro.

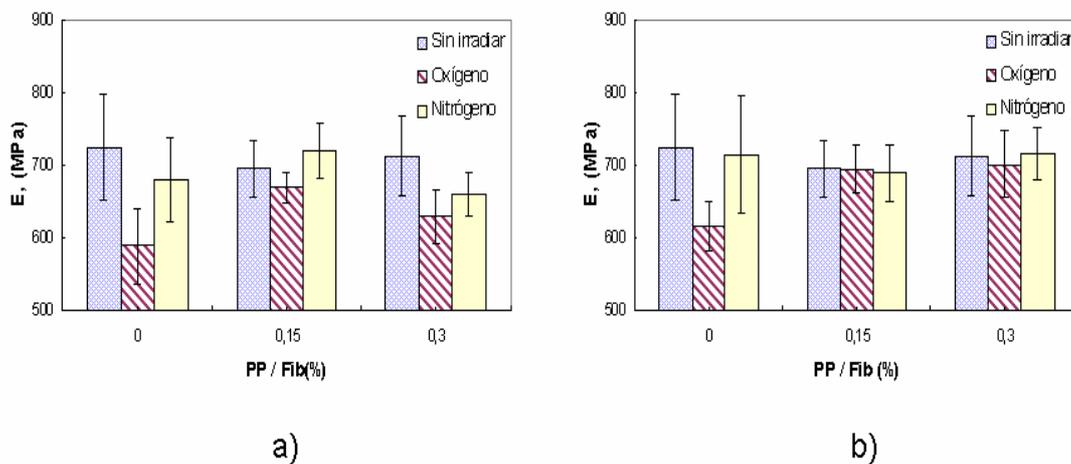


Figura 55. Efecto de la atmósfera de radiación en el Módulo de Young del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

En general, se puede apreciar que las propiedades mecánicas no se alteran o modifican cuando la radiación se realiza en ausencia de oxígeno, ratificando en este caso que el mantenimiento de dichas propiedades va a depender en su mayoría de la estabilización del polipropileno con el antioxidante.

SISTEMAS CARGADOS.

Polipropileno cargado con Copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS).

En numerosos trabajos de investigación, entre ellos el de Perera y colaboradores (2004), han encontrado una disminución del índice de flujo en mezclas de PP/SBS ($\geq 40\%$) cuando son sometidas a radiación con rayos gamma, debido a un predominio de las reacciones de entrecruzamiento sobre las de escisión de cadenas como consecuencia de la incorporación del elastómero. Asimismo, Saroop y colaboradores (1997), reportaron que la incorporación de SBS al polipropileno isotáctico en concentraciones mayores al 20 % en peso, promueve el mejoramiento de ciertas propiedades del material como la resistencia al impacto aunque puede causar la reducción de otras como el esfuerzo a la fluencia del polímero.

En base a lo anterior, se plantea realizar la radiación de mezclas de PP/SBS, variando este último a concentraciones de 5 y 10 %, con el fin de evaluar la resistencia del polímero ante la radiación sin que ello implique el deterioro de sus propiedades tensiles por la incorporación del SBS. En primer lugar, se realizó el análisis de FTIR a las muestras, a partir del cual se cuantificaron los cambios ocurridos en el índice de carbonilo.

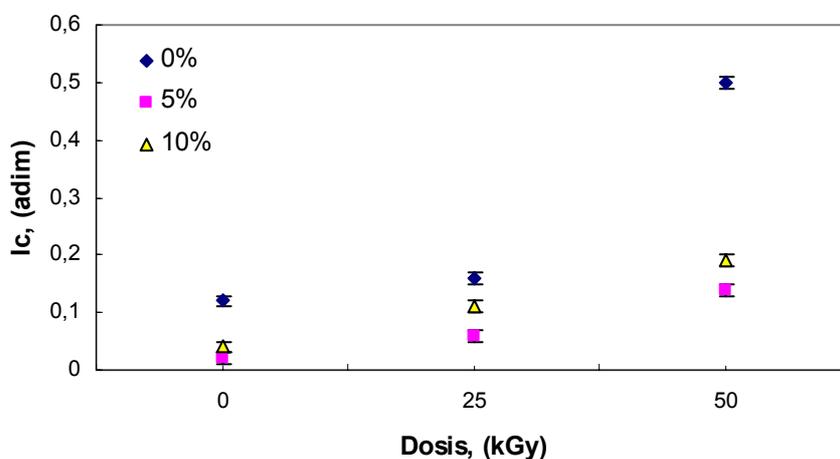


Figura 56. Comportamiento del índice de carbonilo de las formulaciones PP/SBS.

En la figura 56 se puede observar que la presencia de SBS en el polímero conlleva la disminución del Ic en comparación al polipropileno sin este aditivo, lo cual puede ser atribuido a la estabilidad e impedimento estérico del anillo bencénico del SBS, el cual inhibe la difusión del oxígeno en el polímero y por ende su reacción con los radicales. Por

consiguiente, se logra reducir la cantidad de grupos peróxido formados en el polipropileno para concentraciones menores o igual a 10 % de SBS lo cual fue reportado por Silva y colaboradores (2004).

Asimismo, esta tendencia se ve influenciada por la cantidad de elastómero, presentando valores de I_c más altos para la muestra con mayor concentración de SBS. Posiblemente se debe a la cantidad de dobles enlaces en el bloque compuesto por butadieno del elastómero, que facilita la formación de radicales libres durante la radiación [Silva et al., (2004)].

De la misma manera, se puede apreciar cómo la concentración de SBS influye en el comportamiento reológico del polipropileno al causar la disminución del índice de flujo durante el procesamiento (tabla 42). Esto puede ser atribuido a la presencia de SBS en el material, el cual por ser un material mas viscoso le confiere propiedades elastoméricas al PP a medida que se incrementa la concentración de SBS, causando un aumento en la viscosidad del polímero fundido lo cual se ve reflejado en el comportamiento del IF.

Tabla 42. Comportamiento del índice de flujo de las formulaciones PP/SBS.

PP/SBS (%)	Dosis (kGy)		IF (g / 10min)	
	0	25	50	
0	13,2±0,7	-	-	
5	11,3±0,5	159±22	150±20	
10	9,1±0,4	125±42	156±21	

(-) No se pudo medir.

Por otra parte, al irradiar las mezclas se encontró un aumento significativo del IF independientemente de la dosis de radiación empleada y de la concentración de elastómero. Esto puede ser atribuido a la degradación térmica sufrida por el polímero durante la realización del ensayo, causada por los radicales atrapados en la zona cristalina, que son liberados al fundir el material en la etapa de precalentamiento. Sin embargo, se esperaba que la capacidad de entrecruzar del SBS con la radiación [Perera et al., (2004)], evitara el aumento de la rapidez de flujo del polímero y permitiera obtener valores de IF

menores. Posiblemente la concentración empleada de elastómero es tan baja que si llegaran a existir entrecruzamientos en los bloques butadiénicos del SBS, éstos no serían suficientes en comparación a las reacciones de escisión de cadenas en el PP, las cuales predominarían y serían las responsables de la tendencia presentada por el material.

Otra consecuencia de la degradación ocurrida en el material es la disminución de la temperatura pico de fusión y el porcentaje de cristalinidad de las distintas muestras con la dosis de radiación. Como ya se ha explicado, la ruptura de enlaces en las cadenas conlleva la formación de moléculas de menor tamaño, las cuales formarían estructuras cristalinas menos densas que fundirían a menor temperatura (T_f).

Tabla 43. Comportamiento de las propiedades térmicas de las formulaciones PP/SBS.

Propiedad	PP/SBS	Dosis (kGy)		
		0	25	50
T_f (°C)	0	165	158	160
	5	165	160	158
	10	164	157	157
T_c (°C)	0	112	111	112
	5	111	112	111
	10	113	111	112
X (%)	0	46	39	39
	5	41	38	34
	10	40	36	34

Asimismo, el aumento en la concentración de SBS en las muestras irradiadas también influye en el comportamiento presentado por estos parámetros e inclusive se llegan a obtener valores de X menores a los del PP sin elastómero. Esto puede ser atribuido a la formación de entrecruzamientos en el SBS, que estarían favoreciendo la formación de cristales defectuosos o imperfectos que funden a menor temperatura. Mas aún, la presencia de estos entrecruzamientos generaría un leve aumento de la zona amorfa del polímero, que al mismo tiempo se traduce en una leve reducción de la zona cristalina del material. Respecto a la temperatura de cristalización, ésta mantiene una tendencia

similar a la de otros sistemas anteriores y no reporta cambios importantes con la radiación o con la concentración de aditivo presente.

En cuanto al comportamiento mecánico de los compuestos PP/SBS, ocurre un detrimento de la elasticidad con la dosis de radiación (tabla 44), lo cual se atribuye a las escisiones de cadenas ocurridas en el PP que fragilizan el material e impiden la obtención de valores de fluencia.

Tabla 44. Comportamiento del esfuerzo y deformación a la fluencia del polipropileno cargado con SBS.

Dosis, (kGy) \ PP/SBS (%)	σ_f (MPa)			ϵ_f (%)		
	0	25	50	0	25	50
0	34,7±4,8	-	-	9,1±1,0	-	-
5	31,9±1,1	-	-	9,3±0,9	-	-
10	27,4±2,1	-	-	8,6±0,9	-	-

(-) No se obtuvieron valores durante la realización del ensayo.

Asimismo el aumento en la concentración de SBS durante el procesamiento causa una disminución del esfuerzo a la fluencia, debido al comportamiento elastomérico del SBS el cual requiere de la aplicación de un menor esfuerzo para ser deformado [Saroop et al., (1997)]. Respecto a los compuestos irradiados se puede observar que a pesar de incrementar la concentración de elastómero, el material no presenta valores de σ_f y ϵ_f , lo cual puede ser atribuido a la fragilización ocurrida en el mismo como consecuencia de la degradación.

Por otra parte, la deformación a la ruptura (figura 57), presenta una disminución de sus valores con la dosis de radiación mostrando un comportamiento similar al PP sin elastómero, atribuido a la degradación del PP por reacciones de escisión de cadenas, las cuales reducen la longitud molecular ocasionando que las cadenas se fracturen con mayor facilidad al ser sometidas a un esfuerzo tensil.

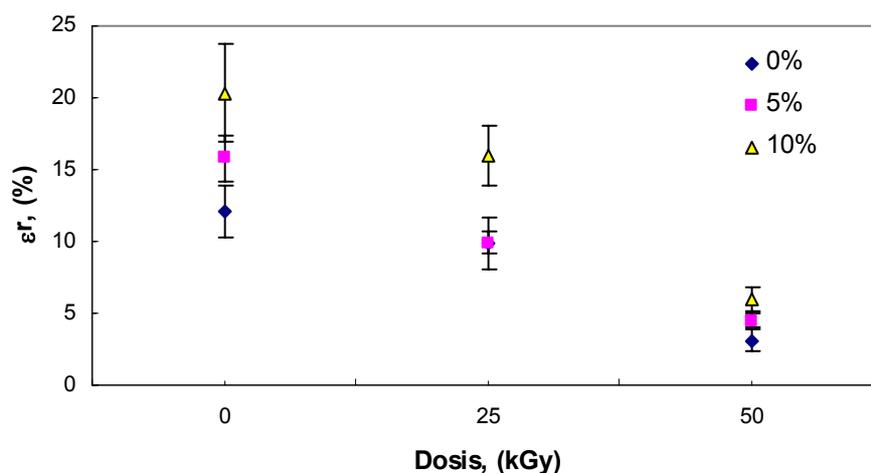


Figura 57. Deformación a la ruptura del compuesto PP/SBS.

Adicionalmente, en los compuestos irradiados se observa que esta propiedad muestra valores superiores a los del PP sin SBS a medida que aumenta la concentración de este último. Posiblemente por la presencia de entrecruzamientos, los cuales son capaces de sufrir una mayor deformación al disipar la energía entre las numerosas cadenas desordenadas que conforman la zona entrecruzada.

Del mismo modo, estos entrecruzamientos también son capaces de conferirle cierto grado de rigidez a los compuestos PP/SBS irradiados, tal como se puede apreciar en el comportamiento del módulo de Young y del esfuerzo a la ruptura en las figuras 58 y 59 respectivamente.

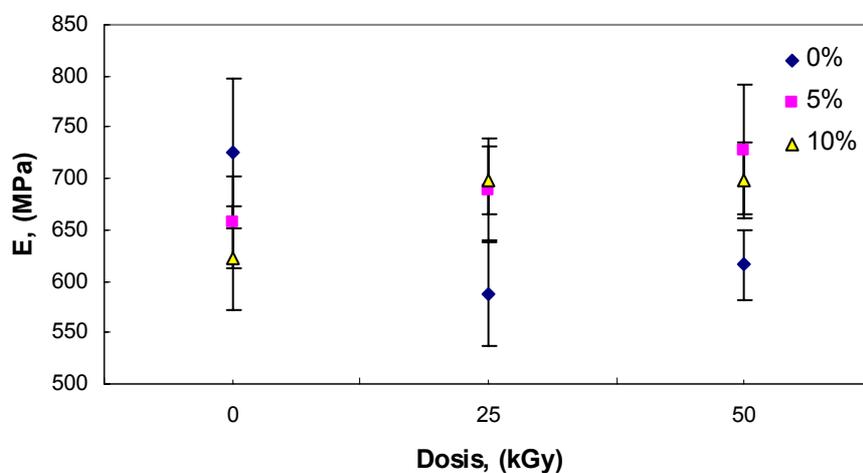


Figura 58. Módulo de Young del polipropileno cargado con SBS.

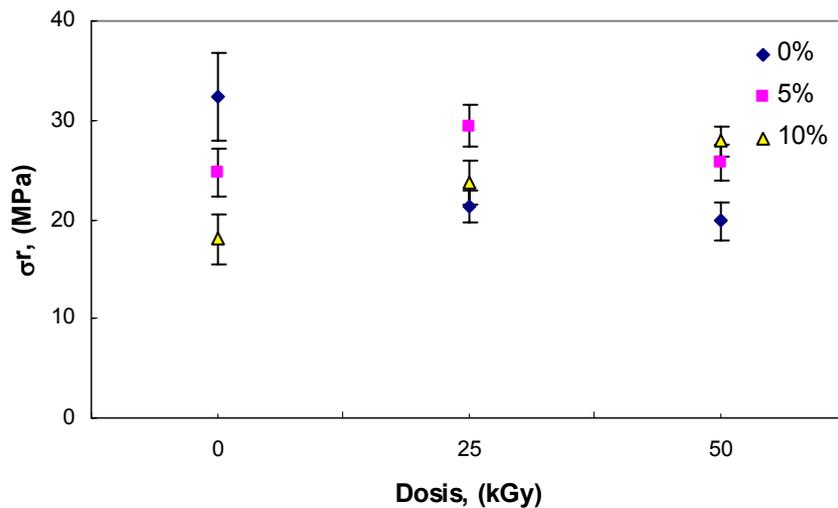


Figura 59. Esfuerzo a la ruptura del compuesto PP/SBS.

Se puede observar que tanto E como σ_r no muestran cambios importantes de sus valores con la radiación lo cual permite inferir por una parte, que el leve decaimiento en la cristalinidad del compuesto no es tan severo como para afectar de manera considerable el comportamiento de estos parámetros. Por el otro lado, la posible presencia de entrecruzamientos podría otorgarle un cierto grado de rigidez adicional al PP/SBS ocasionando que el esfuerzo necesario para orientar las cadenas entrecruzadas y causar su deformación plástica se mantenga.

Con respecto al efecto de la concentración de elastómero, el esfuerzo a la ruptura parece ser más sensible a estos cambios que el módulo, encontrándose una disminución del σ_r de los compuestos en comparación al presentado por el polipropileno sin SBS durante el procesamiento. Posiblemente la formación de puntos de fallas en las probetas sea la causa de este comportamiento, ya que hay que tener en cuenta la existencia de zonas en las cuales coexistan dos fases separadas de PP y SBS. En consecuencia, al concentrarse parte de la fuerza de tensión en estas zonas, se provoca un rápido deslizamiento de las cadenas ocasionando la pronta ruptura del material con la aplicación de un menor esfuerzo. Otra posible explicación es que el SBS le confiere características elastoméricas al PP ocasionando que el esfuerzo necesario para causar la ruptura de las probetas se reduzca.

Finalmente, cabe resaltar que el uso de concentraciones superiores al 5 % de SBS promueve un leve mejoramiento de las propiedades mecánicas del polímero frente a la radiación, al lograr que éste retenga su elasticidad al menos para dosis de 25 kGy.

Efecto de la atmósfera de radiación.

Luego de observar los efectos obtenidos al irradiar las mezclas en presencia de oxígeno y caracterizar sus propiedades, se irradiaron las muestras en atmósfera inerte con el propósito disminuir la formación de radicales peróxidos y por ende los efectos degradativos ocasionados por los rayos gamma en el polipropileno. En primer lugar se realizó el análisis de FTIR a las muestras para determinar los cambios en el índice de carbonilo el cual es mostrado en la figura 60.

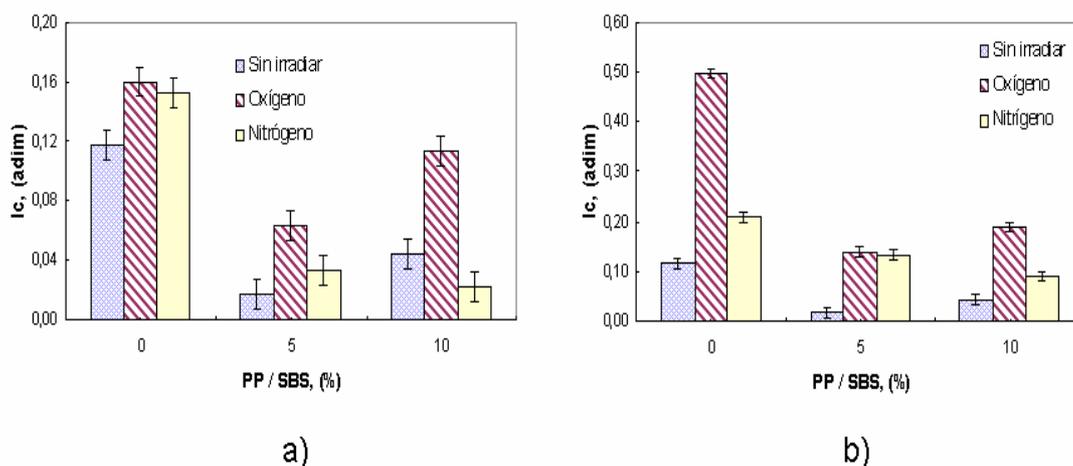


Figura 61. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de carbonilo del compuesto PP/SBS. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

En la figura 61 se aprecia una disminución del Ic para las formulaciones PP/SBS irradiadas en atmósfera inerte con respecto a las irradiadas en atmósfera de oxígeno, lo cual es atribuido a que en ausencia de oxígeno se inhibe la formación de grupos carbonilo y por ende la autooxidación del material. Asimismo, este comportamiento es más significativo en las muestras con 10 % de SBS, mostrando una clara dependencia con la concentración de este último. Posiblemente se debe a que el SBS conlleva a un ligero aumento de la zona amorfa del polímero, permitiendo que los radicales libres se

recombinen rápidamente para formar moléculas estables, lo cual fue reportado por Silva et al., (2004). Asimismo se obtendría un beneficio adicional en atmósfera inerte, ya que se inhibirían las posibles reacciones entre el oxígeno y los radicales. Lo anterior también se ve reflejado en el comportamiento del índice de flujo de los compuestos cuando son irradiados en atmósferas diferentes (tabla 45).

Tabla 45. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de flujo del polipropileno cargado con SBS.

PP/Fib (%)	Dosis (kGy)	IF (g / 10min)			
	0	25		50	
		Oxígeno	Nitrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
0	13,2±0,7	-	-	-	-
5	11,3±0,5	159±22	78±9	150±20	155±27
10	9,1±0,4	125±42	54±7	156±21	156±22

De la tabla anterior se puede apreciar el notable mejoramiento en los valores del IF para los compuestos irradiados en atmósfera inerte a 25 kGy debido a la recombinación de los radicales mostrada por el Ic y el efecto retardante que ofrece la atmósfera inerte retardando la oxidación. Por consiguiente, el principal mecanismo degradativo presente durante la radiación en atmósfera inerte pudieran ser las reacciones de desproporción de cadena o las de recombinación de los radicales alquilo, las cuales ocurren con menor rapidez que la oxidación del polímero. Adicionalmente, el incremento en la concentración de SBS le confiere mayor viscosidad a la muestra promoviendo el mejoramiento de este parámetro. No obstante, esto no está relacionado con la formación de entrecruzamientos en los bloques de butadieno del SBS, los cuales se cree que pueden ser insignificantes debido a que las concentraciones empleadas de elastómero son bajas, lo cual también fue reportado por Perera y colaboradores (2004).

Una vez que se incrementa la dosis a 50 kGy, el índice de flujo aumenta de manera considerable en ambas atmósferas, lo cual puede ser atribuido a la ruptura de enlaces en el polipropileno que aceleran la disminución de la viscosidad en el mismo.

Un comportamiento similar también puede ser observado en la temperatura de fusión de los compuestos (tabla 46), ya que para el PP con 10 % en peso de SBS se logra un mejor comportamiento del valor de Tf cuando la radiación es realizada bajo atmósfera inerte en comparación a la de oxígeno. En cierto modo esto se corresponde con la tendencia presentada por el IF a las mismas condiciones, corroborando que la presencia de nitrógeno permitiría reforzar el efecto apantallante ofrecido por el SBS en cuanto a la difusión de oxígeno en el polímero. Por lo tanto, la degradación del compuesto ocurriría en forma más lenta, permitiendo que un mayor número de cadenas puedan plegarse sobre sí mismas para formar cristales densos capaces de fundir a la misma temperatura que los cristales de PP sin irradiar.

Tabla 46. Efecto de la atmósfera de radiación en las propiedades térmicas y en la cristalinidad del polipropileno estabilizado con SBS.

Propiedad	PP / SBS (%)	0 kGy	25 kGy		50 kGy	
			Oxígeno	Nitrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
Tf (°C)	0	165	158	160	160	160
	5	165	160	159	158	156
	10	164	157	161	157	157
Tc (°C)	0	112	111	112	112	112
	5	111	112	111	112	112
	10	113	111	111	111	112
X (%)	0	46	39	39	39	40
	5	41	38	43	34	39
	10	40	36	38	34	37

Lo anterior también influye en el comportamiento del porcentaje de cristalinidad, ya que el mismo presenta valores ligeramente mayores para los compuestos irradiados en atmósfera inerte que aquéllos en presencia de oxígeno. Se puede inferir que este comportamiento se debe a la presencia de posibles entrecruzamientos en el SBS los cuales interferiría con el plegamiento de las cadenas de PP generando una disminución de su estructura cristalina.

Adicionalmente el módulo de Young de los compuestos irradiados (figura 62), tampoco muestra cambios importantes de sus valores con la atmósfera de radiación. Esto permite suponer que el mejoramiento reportado por la cristalinidad del polímero en ausencia de oxígeno, no es suficiente para promover cambios considerables en la resistencia del material a sufrir deformación plástica por la aplicación de un esfuerzo tensil, por tanto el comportamiento de este parámetro depende en mayor parte del apantallamiento y los posibles entrecruzamientos ocurridos en el SBS, los cuales lo otorgarían cierto grado de rigidez al compuesto. Esto a su vez se refleja en la elasticidad del polímero el cual sigue sin reportar valores de fluencia debido al mantenimiento de la rigidez del mismo.

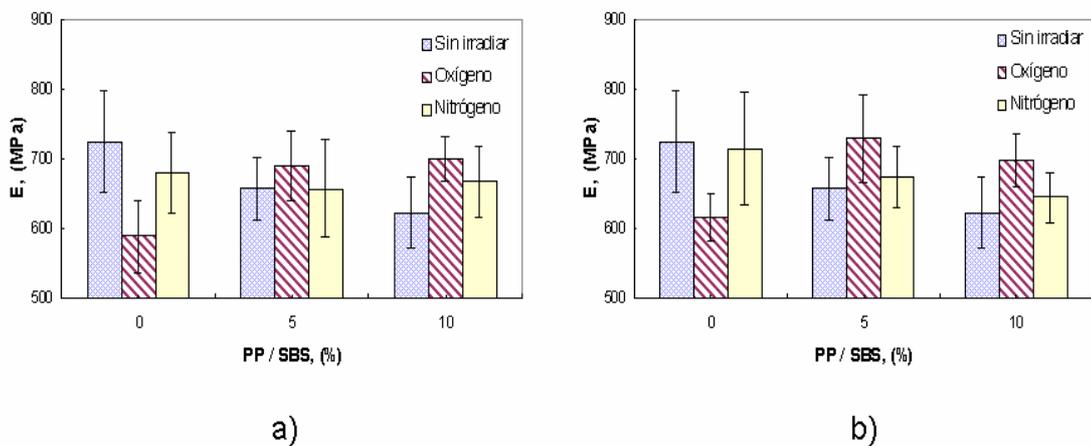


Figura 62. Efecto de la atmósfera de radiación en el módulo de Young del compuesto PP / SBS. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

Del mismo modo ocurre con el esfuerzo a la ruptura (figura 63), el cual no muestra variaciones significativas entre los valores obtenidos cuando el compuesto es irradiado en atmósfera inerte a los correspondientes en presencia de aire, presentando un comportamiento similar al módulo de Young.

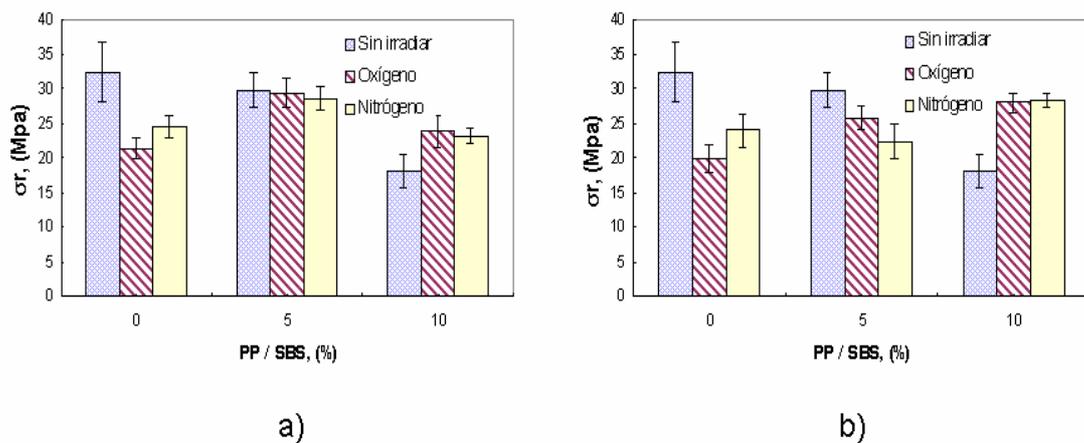


Figura 63. Efecto de la atmósfera de radiación en el esfuerzo a la ruptura del compuesto PP / SBS. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

Finalmente, la deformación a la ruptura no muestra cambios importantes entre los valores obtenidos en atmósfera inerte en comparación a los correspondientes en presencia de aire (figura 64). Esto permite suponer que el empleo de una atmósfera inerte durante la radiación no ejerce mayor influencia en la deformación por lo que el comportamiento de este parámetro posiblemente dependerá de la presencia de elastómero en el compuesto.

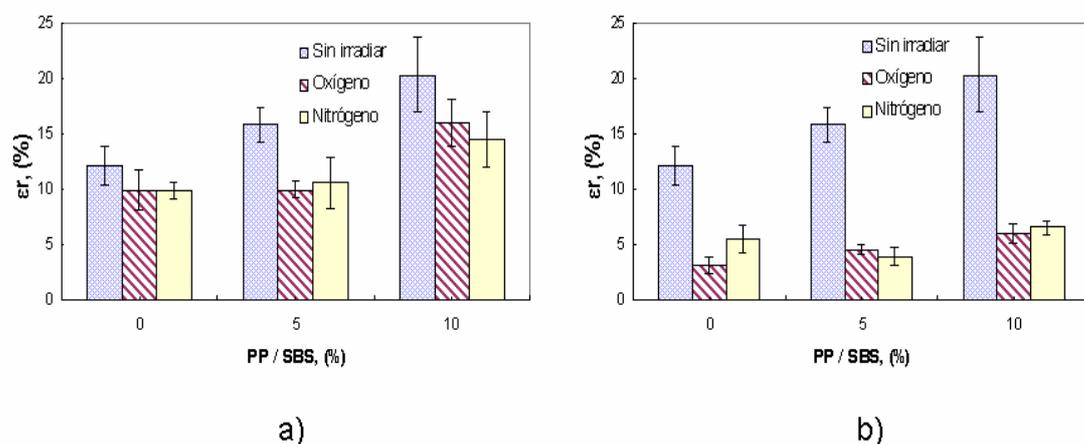


Figura 64. Efecto de la atmósfera de radiación en la deformación a la ruptura del compuesto PP / SBS. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

En general, el empleo de una atmósfera inerte en la irradiación de los compuestos de polipropileno con SBS, promueve mejoras en ciertas propiedades del material como el índice de flujo y el índice de carbonilo, ya que refuerza el efecto apantallante ofrecido por el bloque estirénico del elastómero. Sin embargo, estos beneficios no son suficientes para

generar cambios notables en la estructura cristalina del polímero y por ende, en la rigidez y resistencia mecánica del compuesto. Adicionalmente cabe destacar que el uso de concentraciones superiores al 5 % en peso de SBS, promueve el mantenimiento de la elasticidad del compuesto a dosis de esterilización sin importar la atmósfera empleada.

Polipropileno cargado con Montmorillonita.

Las mezclas de polipropileno con montmorillonita es una clase de materiales compuestos comúnmente denominado nanocomposites o nanocompuestos, en los cuales, placas del mineral a escala nanométrica son dispersadas en la matriz polimérica. De esta forma se logra el mejoramiento de propiedades tales como el aumento del Módulo de Young, resistencia y aumento de la estabilidad dimensional, entre otras, con la adición de pequeñas cantidades de carga que por lo general no exceden al 5 % en peso [Morlat-Therias et al., (2005)]. En base a esto se realizó la mezcla de polipropileno con montmorillonita (3 %,) para evaluar su comportamiento ante la radiación con rayos gamma. En primer lugar se estudió el comportamiento del índice de carbonilo el cual se muestra a continuación.

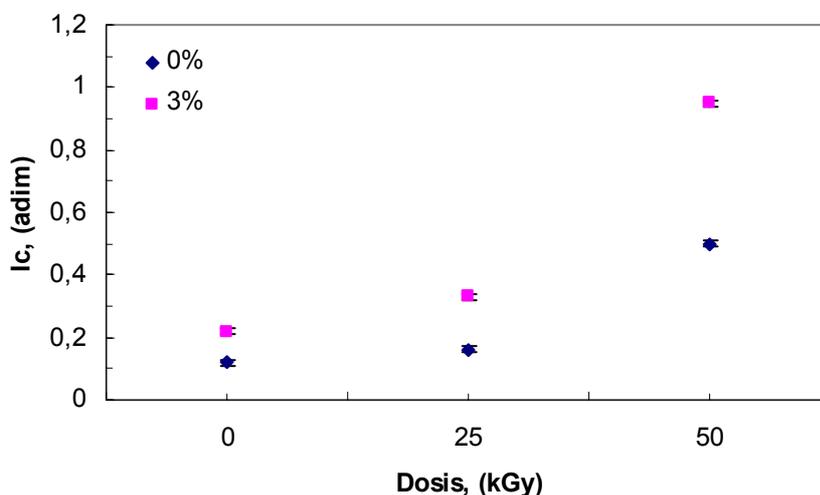


Figura 65. Comportamiento del índice de carbonilo del polipropileno cargado con Montmorillonita.

En la figura 65 se puede observar que hubo un aumento del índice de carbonilo para el nanocompuesto respecto al polipropileno sin carga, tanto en el procesamiento como

durante la radiación. Posiblemente la incorporación de la montmorillonita al polímero genera la formación de sitios activos catalíticos en las capas de silicatos de la arcilla. Esto corresponde a sitios ácidos que son capaces de aceptar electrones simples de moléculas donadoras de electrones y así formar radicales libres, que junto con el oxígeno disuelto en el polímero aceleran el proceso autoxidativo del material [Qin et al., (2005)].

Lo anterior influye directamente en el comportamiento del índice de flujo (tabla 48), ya que dicha propiedad experimenta un aumento durante el mezclado al incorporar la montmorillonita indicando que hubo una leve degradación del polímero durante el mezclado como consecuencia de la presencia estos sitios activos catalíticos mostrados en el Ic.

Tabla 48. Comportamiento del índice de flujo del polipropileno cargado con Montmorillonita.

PP / Mont (%)	Dosis (kGy)		
	IF (g / 10min)		
	0	25	50
0	13,2±0,7	-	-
3	16,9±1,0	153,0±23,7	158,8±22,3

(-) No se pudo medir.

Asimismo, este comportamiento se vuelve más crítico cuando el nanocompuesto es irradiado ya que experimenta un aumento significativo del IF independientemente de la dosis de radiación empleada. Esto se debe a la degradación térmica originada por radicales libres contenidos en la zona cristalina del material, que causan la ruptura de enlaces en las cadenas de polímero al quedar en libertad durante la etapa de fundido del ensayo.

De igual forma se aprecia como la degradación ocurrida en el nanocompuesto afecta parámetros térmicos como la temperatura pico de fusión y el porcentaje de cristalinidad del PP/Mont (tabla 49).

Tabla 49. Comportamiento de las propiedades térmicas del nanocompuesto PP/Mont.

Dosis (kGy) \ PP/Mont (%)	Tf (°C)			Tc (°C)			X (%)		
	0	25	50	0	25	50	0	25	50
0	165	158	160	112	111	111	46	39	39
3	163	157	154	112	112	111	40	41	43

La temperatura de fusión y el porcentaje de cristalinidad del nanocompuesto disminuyen durante el procesamiento con respecto al polipropileno sin carga. Según Ma et al. (2001), puede ser atribuido a que las nanocapas de arcilla pudieran estar impidiendo el movimiento de las cadenas de PP, trayendo como consecuencia que aquellas cadenas de polímero intercaladas pudieran no cristalizar. Sin embargo, este comportamiento parece no generar mayores cambios en el proceso de formación de los cristales (Tc). Asimismo podrían estarse generando cristales más imperfectos debido a esta restricción de movilidad de las cadenas, lo cual conllevaría la disminución de la temperatura pico de fusión.

Con respecto al nanocompuesto irradiado, ocurre una disminución de Tf con la radiación y un ligero aumento de X. Esto puede ser atribuido a las reacciones de escisión de cadenas ocurridas en el polímero, las cuales al acortar la longitud molecular del PP, permiten que las cadenas tengan mayor movilidad a través de las capas de mineral. De esta forma se facilitaría la formación de cristales, los cuales por ser menos densos requieren de un menor suministro energético para ser fundidos.

Lo anterior también puede influir en el comportamiento de ciertos parámetros mecánicos como el módulo de Young y el esfuerzo a la ruptura, mostrados en las figuras 66 y 67, respectivamente.

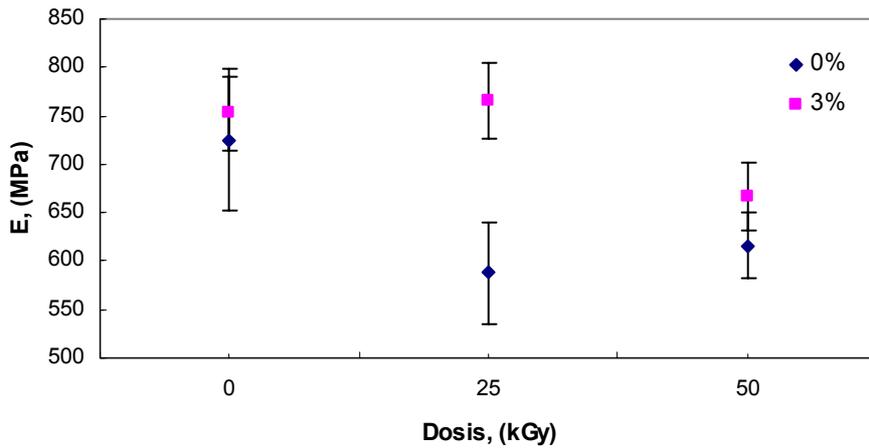


Figura 66. Módulo de Young del nanocompuesto PP / Mont.

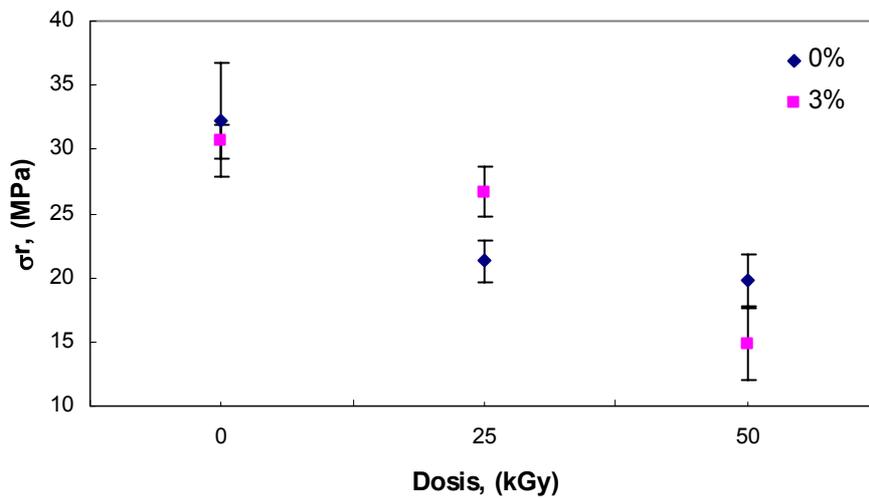


Figura 67. Esfuerzo a la ruptura del nanocompuesto PP / Mont.

Se puede apreciar que tanto el módulo como el esfuerzo a la ruptura presentan un mantenimiento de sus valores para dosis no mayores a 25 kGy en comparación al decaimiento presentado por el PP sin Montmorillonita. Esto puede ser atribuido a que las cadenas de PP posiblemente se intercalan entre las partículas de montmorillonita, las cuales limitarían el movimiento de las moléculas de polímero generando una resistencia adicional al estiramiento que permite retener la rigidez del material [Ding et al., (2005)].

Por otra parte, cuando aumenta la dosis disminuyen ambos parámetros en la misma proporción que el PP sin carga, posiblemente debido a la formación de puntos de fallas en

las probetas de ensayos ya que pueden existir zonas con conglomerados de mineral. Por consiguiente, en estas regiones se tendría una separación de dos fases sólidas PP – Montmorillonita, que serían fácilmente separables al ser sometidas a un esfuerzo tensil, causando la pronta ruptura de la probeta antes de que el nanocompuesto alcance su máxima resistencia al estiramiento sin sufrir deformación permanente.

Con respecto a la deformación a la ruptura (figura 68), la restricción de movilidad de las moléculas de PP impartida por la presencia de montmorillonita genera una disminución de este parámetro en comparación al polipropileno sin carga durante la radiación y este comportamiento se vuelve mas crítico cuando se incrementa la dosis.

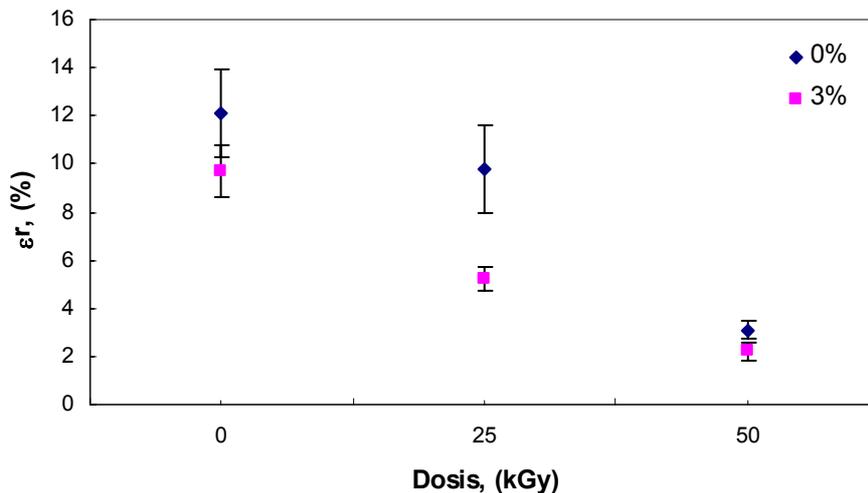


Figura 68. Deformación a la ruptura del nanocompuesto PP / Mont.

Por tanto, se puede inferir que los efectos conjuntos de restricción de movimiento impartido por la presencia de mineral y ruptura de enlaces en las cadenas sufridas en el polímero como consecuencia de la degradación oxidativa, incrementan el grado de fragilización en el nanocompuesto en comparación al presentado por el PP sin carga, e inclusive este aumento es tan crítico que las probetas de PP/Mont irradiadas a 50 kGy sufrían fragmentación de su estructura al ser soltadas en caída libre, desde una altura no mayor a 15 cm.

En resumen, se puede resaltar que la presencia de montmorillonita más allá de promover la resistencia del polímero frente a la radiación, acelera el proceso de fragilización del material al impedir el movimiento de las cadenas poliméricas. Esto trae como consecuencia la formación de cristales menos densos así como el deterioro de ciertos parámetros mecánicos como la deformación a la ruptura. Por tanto, pareciera que este sistema no es conveniente para la fabricación de fibras cuyo uso final es la confección de indumentaria médica que debe ser sometida a procesos de esterilización.

Efecto de la atmósfera de radiación.

Luego de observar los cambios originados en las propiedades del material al ser irradiado en presencia de oxígeno, se llevó a cabo la radiación en atmósfera inerte para disminuir los efectos degradativos ocasionados por los rayos gamma en el polipropileno. En primer lugar se realizó el análisis de FTIR a las muestras para determinar los cambios en los índices de carbonilo e insaturaciones.

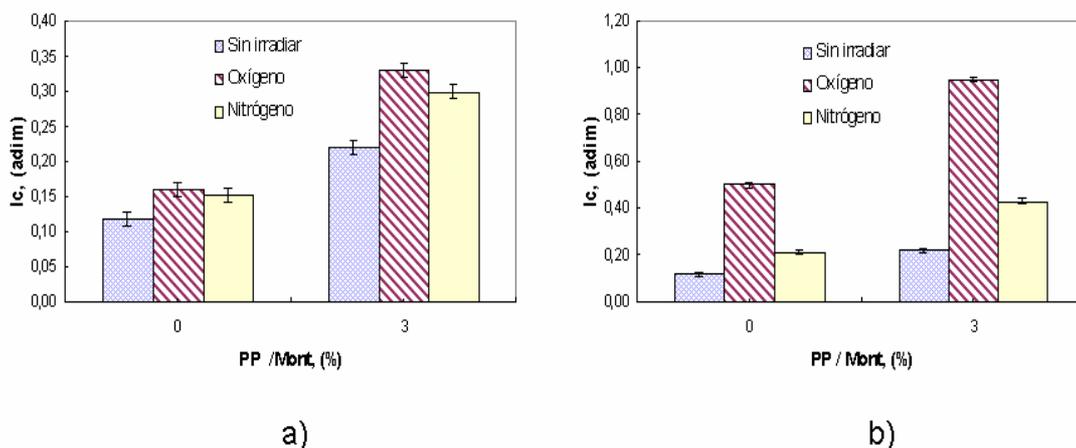


Figura 69. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de carbonilo de polipropileno cargado con Montmorillonita. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

En la figura 69 (a y b) se observa una disminución del Ic para el nanocompuesto irradiado en presencia de nitrógeno en comparación al irradiado en aire en cualquiera de las dosis de radiación empleadas, lo cual demuestra el efecto retardante que ofrece la atmósfera inerte en la formación de grupos carbonilos durante la radiación, retardando la autoxidación del material. Por lo tanto, al haber ausencia de oxígeno, los radicales libres formados por la incorporación de montmorillonita al polímero (sitios activos catalíticos)

pueden recombinarse para formar moléculas estables sin el riesgo de iniciar la oxidación del polipropileno. Sin embargo, aún en atmósfera inerte la incorporación de la montmorillonita acelera la formación de radicales libres causantes de los procesos degradativos del polímero, por lo que se corrobora que este aditivo no es conveniente para la estabilización del PP.

Asimismo, el índice de flujo también corrobora que la presencia de montmorillonita acelera la degradación del material (tabla 50), puesto que para las distintas dosis de radiación no se producen cambios importantes entre los valores obtenidos para el nanocompuesto irradiado en nitrógeno u oxígeno. Esto permite suponer que los beneficios aportados por la atmósfera inerte en retardar la oxidación del polímero, se ven disminuidos por la presencia de un mayor número de radicales formados como consecuencia de los sitios activos presentes en el mineral arcilloso.

Tabla 50. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de flujo de polipropileno cargado con Montmorillonita.

PP/Mont (%)	IF (g / 10 min)				
	0 kGy	25 kGy		50 kGy	
		Oxígeno	Nitrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
0	13,2±0,7	-	-	-	-
3	16,9±1,0	153±24	159±22	159±22	157±21

(-) No se pudo medir.

Por lo tanto, al momento de realizar el ensayo, la degradación térmica ocurrida en el polímero se intensifica debido a que una mayor cantidad de radicales son liberados al fundir los cristales en la etapa de precalentamiento disminuyendo el peso molecular del polímero y por ende su viscosidad, lo cual se refleja en un incremento importante de la fluidez del mismo.

Igualmente ocurre en el comportamiento térmico del PP/Mont (tabla 51), el cual no muestra variaciones significativas entre los valores de Tf, Tc y X irradiados en atmósfera inerte o en presencia de oxígeno para cualquiera de las dosis de radiación empleadas.

Tabla 51. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento térmico y en la cristalinidad de polipropileno cargado con Montmorillonita.

Propiedad	PP / Mont(%)	0 kGy	25 kGy		50 kGy	
			Oxígeno	Nitrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
Tf (°C)	0	165	158	160	160	160
	3	163	157	157	154	155
Tc (°C)	0	112	111	112	112	112
	3	112	112	112	111	111
X (%)	0	46	39	39	39	40
	3	40	41	40	43	42

Posiblemente esto se debe a las restricciones de movimiento de las cadenas de PP por parte de las capas de montmorillonita, las cuales indiferentemente de la atmósfera empleada, favorecen la formación de cristales defectuosos capaces de fundir a temperatura inferiores comparado con el PP, sin generar mayores cambios en la temperatura de cristalización.

En cuanto a las propiedades mecánicas, el esfuerzo a la ruptura mostró un mejor comportamiento al ser irradiado en atmósfera inerte que en presencia de aire (figura 70), puesto que logra retener los valores de este parámetro al aumentar la dosis de radiación, lo cual no ocurre en atmósfera de oxígeno donde ocurre un decaimiento para dosis de 50 kGy.

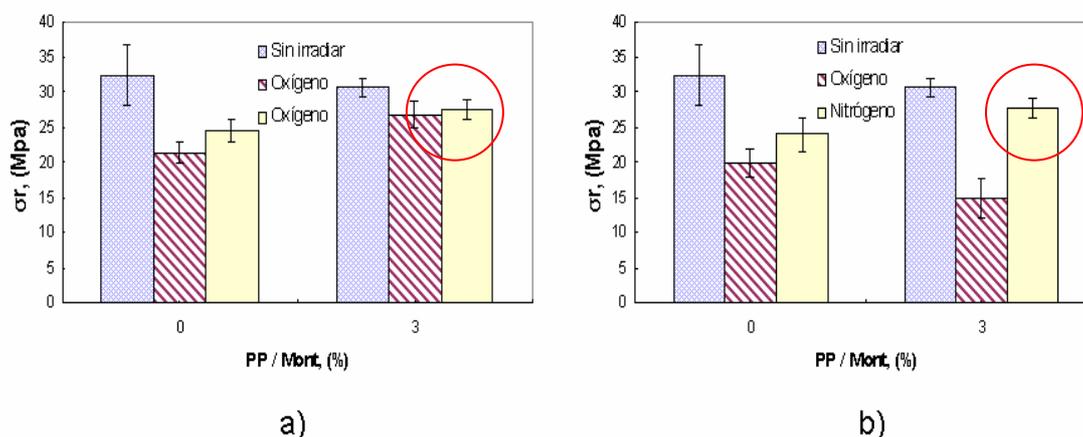


Figura 70. Efecto de la atmósfera de radiación en el esfuerzo a la ruptura del nanocompuesto PP/Mont. (a) a 0 y 25 kGy; (b) a 0 y 50 kGy.

Esto puede ser atribuido al efecto conjunto de retardar la oxidación del polímero por parte de la atmósfera inerte y la restricción de movilidad de las cadenas poliméricas por parte de la montmorillonita, los cuales aportarían cierto grado de resistencia a las moléculas a ser orientadas y separadas por la aplicación de una fuerza de tensión.

Sin embargo, parámetros como el módulo de Young y la deformación a la ruptura (tabla 52), muestran menor sensibilidad a los cambios inducidos por el uso de una atmósfera inerte, ya que no presentan variaciones significativas de sus valores para las distintas atmósferas empleadas en cualquiera de las dosis de radiación.

Tabla 52. Efecto de la atmósfera de radiación en el módulo de Young y en la deformación a la ruptura del nanocompuesto PP/Mont.

Propiedad	Dosis (kGy)	PP/Mont (%)	Atmósfera	
			Oxígeno	Nitrógeno
E (MPa)	0	0	725±73	
		3	753±38	
	25	0	588±52	680±57
		3	766±39	758±45
	50	0	616±34	714±81
		3	667±35	638±37
ε _r (%)	0	0	12,1±1,8	
		3	9,7±1,1	
	25	0	9,8±1,8	9,8±0,8
		3	5,2±0,5	5,4±0,6
	50	0	3,1±0,4	5,4±1,3
		3	2,2±0,4	1,8±0,3

Esto permite suponer que el comportamiento de ambos parámetros se ve mayormente influenciado por la presencia del mineral arcilloso en el polímero, el cual logra retener la rigidez y al mismo tiempo contribuye a la fragilización del material. Esto último a su vez trae como consecuencia la pérdida de elasticidad en el nanocompuesto, lo cual impide la obtención de resultados respecto al esfuerzo y deformación a la fluencia durante la realización del ensayo.

Finalmente el irradiar en atmósfera inerte no generó mayores cambios en el comportamiento del nanocompuesto frente a la radiación salvo una leve mejora en el esfuerzo a la ruptura. Sin embargo, el beneficio aportado por la presencia de nitrógeno durante la radiación se ve opacado por la presencia de la montmorillonita, ya que la misma tiende a favorecer la degradación del material en ambos ambientes de radiación.

NUEVAS PROPUESTAS.

Polipropileno mezclado con Chimassorb 944, BHT y SBS.

Al realizar la evaluación de los distintos sistemas estabilizadores empleados hasta el momento, se pensó en formular mezclas de aquellos sistemas que obtuvieron un mejor comportamiento frente a los efectos degradativos originados por la radiación con rayos gamma. En primer lugar, se compararon los sistemas estabilizados con antioxidantes, encontrándose que los que abarcan las formulaciones de PP/Chim/BHT a las distintas concentraciones de Chimassorb 944, presentaron el mejor desempeño estabilizador en comparación con las mezclas individuales de PP con Chimassorb, BHT o FiberstabL112.

Asimismo se encontró que el desempeño de estas muestras fue muy similar para todas las concentraciones de Chimassorb empleado. En base a esto y tomando en cuenta los excesivos costos que implica el uso de aditivos en el procesamiento de polímeros, se seleccionó el PP con Chimassorb al 0,2 % y BHT al 0,1% como la formulación óptima de los sistemas estabilizados con antioxidantes ya que implicaría una reducción de costos. Posteriormente se realizó el estudio de los sistemas cargados, encontrándose que las mezclas de polipropileno con SBS mostraban un mejor desempeño en el mantenimiento de las propiedades del material ante la radiación.

De igual modo, se determinó que el uso de dicho elastómero a las concentraciones empleadas no proporcionaba grandes cambios entre una u otra concentración. Por lo tanto, y manteniendo presente el factor económico, se decidió tomar la mezcla de PP/SBS (5 %) como la muestra óptima para los sistemas cargados. Una vez finalizada la escogencia de las muestras óptimas de cada sistema, se realizó la mezcla ternaria de PP / Chim(0,2 %) / BHT(0,1 %) / SBS(5 %) la cual para efectos de comodidad en nomenclatura se denominó PP / Chim / BHT / SBS, con la esperanza de que la misma promueva el mejoramiento de las propiedades del material mediante el sinergismo entre los antioxidantes y el SBS ante la radiación. Una vez irradiada la mezcla se realizó el análisis de IR para observar el comportamiento del índice de carbonilo.

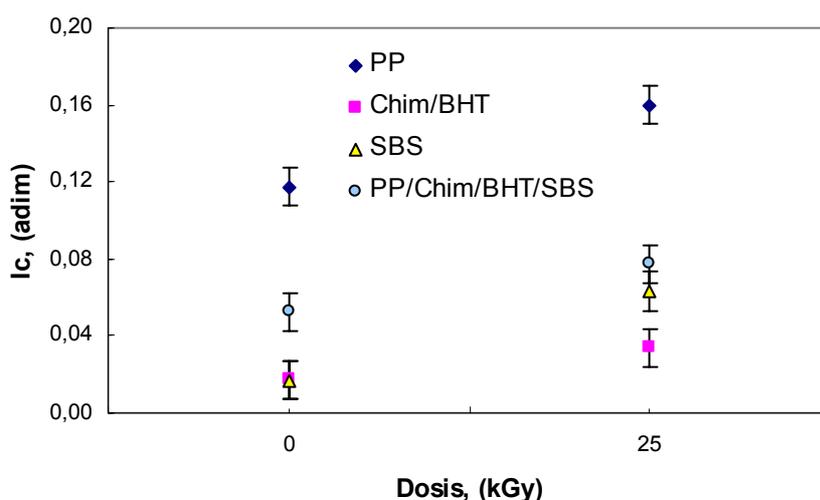


Figura 71. Comportamiento del índice de carbonilo de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.

En la figura 71 se puede apreciar que no hubo un aumento del índice de carbonilo para la mezcla ternaria de PP/Chim/BHT/SBS durante el procesamiento en comparación con el polipropileno sin aditivos, mostrando que dicha mezcla es capaz de inhibir la formación adicional de grupos carbonilos en el material. Asimismo, la mezcla ternaria reporta valores de I_c ligeramente mayores a los de sus mezclas constituyentes por individual, lo cual conlleva a pensar que no se logra un efecto sinérgico entre las combinaciones de antioxidantes con cargas en la estabilización de este parámetro. Esto a su vez se ve reflejado en el comportamiento del I_c con la radiación, donde la disminución de dicho parámetro en la mezcla ternaria no es tan significativa como la obtenida en la formulación PP/Chim/BHT. Posiblemente la ausencia del efecto sinérgico se deba a que parte de los antioxidantes quedan retenidos en el elastómero durante el proceso de mezclado, lo cual llevaría a una disminución de la cantidad de antioxidantes en el polipropileno. En consecuencia, se lograría neutralizar una menor cantidad de radicales formados durante el procesamiento y la radiación.

De igual forma, la ausencia de sinergismo entre los aditivos también se refleja en el comportamiento del índice de flujo del PP/Chim/BHT/SBS (tabla 53), el cual muestra una disminución de este parámetro con respecto al polipropileno sin aditivos y el PP/Chim/BHT, pero no con respecto al PP/SBS durante el proceso de mezclado. Esto

permite inferir que la tendencia presentada por el IF está influenciada por la presencia del SBS el cual incrementa la viscosidad de la mezcla.

Tabla 53. Comportamiento del índice de flujo de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.

Mezclas	Dosis (kGy)		IF (g / 10 min)	
	0	25	0	25
PP	13,2 ± 0,7	-		
PP/Chim/BHT	13,9 ± 0,6	100 ± 39		
PP/SBS	11,3 ± 0,5	159 ± 22		
PP/Chim/BHT/SBS	10,3 ± 0,7	112 ± 40		

(-) No se pudo medir.

Respecto al comportamiento de la mezcla ternaria frente a la radiación, se observa que al igual que las otras muestras estabilizadas, permite la medición del IF lo cual no ocurre con el polipropileno puro, sin embargo, el valor de dicho parámetro no muestra variaciones importantes respecto a los reportados por las mezclas de polipropileno con antioxidante o carga en forma individual. Por tanto se puede inferir que la cantidad de radicales formados en la zona cristalina durante la radiación fue similar en todas las mezclas, causando la degradación térmica del material al realizar el ensayo.

Respecto a las propiedades térmicas (tabla 54), no se aprecian cambios importantes en los valores de temperatura de fusión y cristalización del PP/Chim/BHT/SBS en comparación a los otros sistemas o el PP sin estabilizar.

Tabla 54. Comportamiento térmico de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.

Mezclas	Dosis (kGy)		Tf (°C)		Tc (°C)		X (%)	
	0	25	0	25	0	25	0	25
PP	165	158	112	111	46	39		
PP/Chim/BHT	165	164	113	113	44	45		
PP/SBS	165	160	111	112	41	38		
PP/Chim/BHT/SBS	165	160	112	112	43	41		

Adicionalmente, el porcentaje de cristalinidad para esta mezcla ternaria reporta valores intermedios entre el X del PP/Chim/BHT y el PP/SBS. Esto permite corroborar que no se genera sinergismo entre los antioxidantes y el elastómero y que por tanto el comportamiento de este parámetro se ve mayormente influenciado por el efecto estabilizante del Chim/BHT. Una vez que la muestra es irradiada se puede apreciar que los parámetros térmicos presentan una tendencia similar a la de los otros compuestos con la radiación, es decir, ocurre un decaimiento de T_f y X como consecuencia de la ruptura de enlaces en las cadenas poliméricas, los cuales no generan mayores cambios en la temperatura de cristalización.

Del mismo modo parámetros como el módulo de Young y el esfuerzo a la ruptura (figura 72 y 73, respectivamente), no presentan variaciones significativas de sus valores con la radiación, lo cual permite inferir que el sistema antioxidante-elastómero permite retener la rigidez y resistencia del material a ser deformado por la aplicación de un esfuerzo tensil. Ahora bien, realizando la comparación con los otros sistemas se puede apreciar que el módulo del PP/Chim/BHT/SBS irradiado (figura 72), muestra una disminución con respecto al valor reportado por la formulación de PP/Chim/BHT. Posiblemente esto se debe a la presencia de puntos de fallas en la interfase entre el polímero y el elastómero, lo cual generaría la fractura del material sin que éste alcance su máximo esfuerzo al estiramiento sin sufrir deformación plástica.

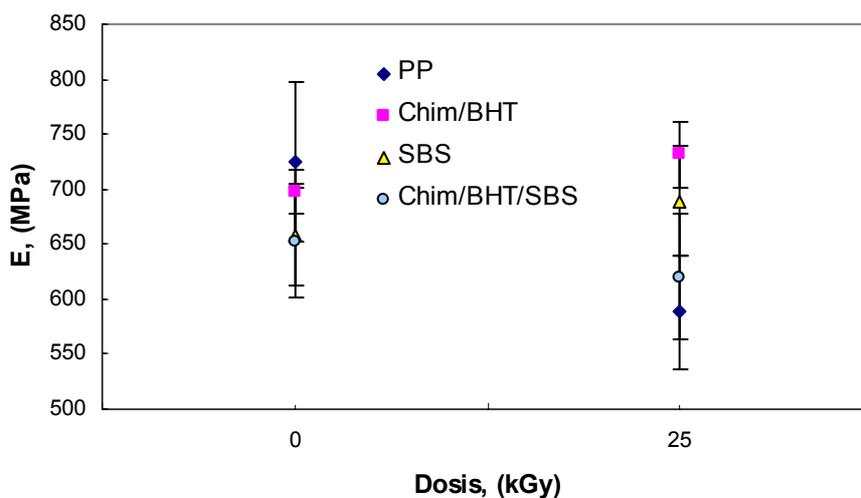


Figura 72. Comportamiento del Módulo de Young de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.

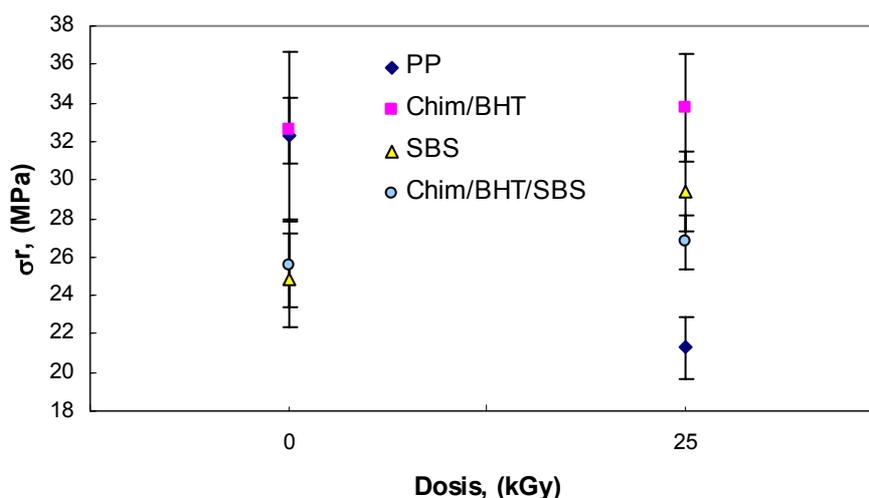


Figura 73. Comportamiento del esfuerzo a la ruptura de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.

De igual manera ocurre con el esfuerzo a la ruptura (figura 73), el cual presenta un decaimiento de su valor para el PP/Chim/BHT/SBS con respecto al PP/Chim/BHT tanto en el mezclado como durante la radiación, mas no se aprecian diferencias respecto al PP/SBS. Por lo que se infiere que este comportamiento se debe a la presencia del SBS, el cual contribuye a un leve aumento en el carácter elastomérico del material, permitiendo que éste sufra deformación hasta su ruptura con la aplicación de un menor esfuerzo [Saroop et al., (1997)].

Adicionalmente esto se ve reflejado en el comportamiento de la deformación a la ruptura del PP/Chim/BHT/SBS (tabla 55), la cual no muestra variaciones significativas de su valor con respecto a los otros sistemas estabilizados o el PP sin aditivos tanto en el procesamiento como en la radiación, lo cual al igual que el I_c permite suponer que no se establece sinergismo entre los antioxidantes y el elastómero. Asimismo pareciera que la mezcla ternaria irradiada tiende a presentar una tendencia similar a la del PP/Chim/BHT, lo cual permite inferir que el comportamiento de este parámetro va a estar más influenciado por el efecto estabilizante de los antioxidantes que del SBS.

Tabla 55. Comportamiento del esfuerzo a la ruptura de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.

Muestra	Dosis (kGy)	
	0	25
PP	12,1±1,8	9,8±1,8
PP/Chim/BHT	14,1±2,6	12,3±1,9
PP/SBS	15,8±1,6	9,9±0,8
PP/Chim/BHT/SBS	13,5±0,8	12,6±1,9

En cuanto al esfuerzo y deformación a la fluencia del PP/Chim/BHT/SBS, no presentan mejoras apreciables con la incorporación del sistema estabilizante puesto que no se pudieron reportar valores de estas propiedades. Esto conlleva pensar que el polímero en sí es un material muy frágil y que por tanto, la efectividad de los estabilizantes o el carácter elastomérico del SBS no son suficientes para mejorar la elongación de las cadenas hasta su punto de ruptura frente a la aplicación de un esfuerzo tensil.

Por último, es importante resaltar el hecho de que la incorporación de SBS al sistema PP/chim/BHT en vez de mejorar las propiedades del polímero como se esperaba, afectó las propiedades mecánicas como el módulo y el esfuerzo a la ruptura del material frente a la radiación, ocasionando que el mismo presentara un comportamiento similar al del PP/SBS.

Efecto de la atmósfera de radiación.

Una vez comprobado que la incorporación del SBS a la mezcla de PP/Chim/BHT no produce mejoras de las propiedades del material durante la radiación en presencia de aire, se decidió irradiar la mezcla en atmósfera inerte (25 kGy) con la finalidad de observar si de esta forma se logra establecer el sinergismo entre los antioxidantes y el elastómero. En primer lugar se realizó el análisis de FTIR a las muestras para determinar los cambios en el índice de carbonilo el cual se muestra a continuación.

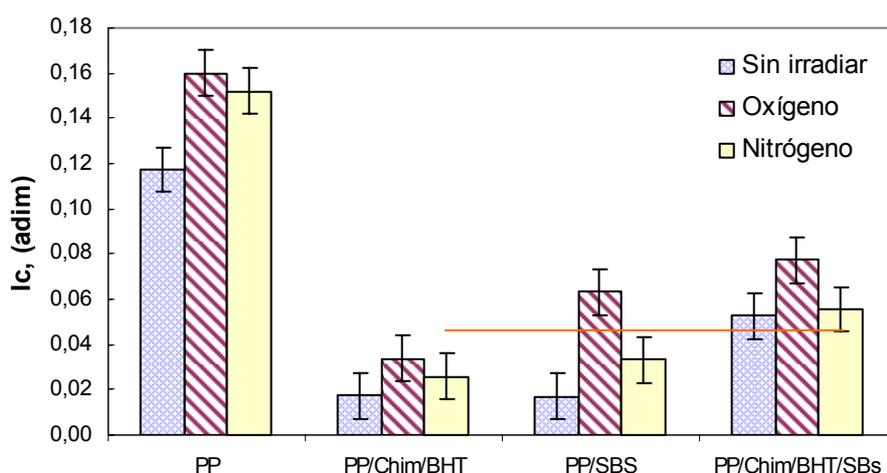


Figura 74. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de carbonilo de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS sin irradiar y a 25 kGy.

En la figura 74 se aprecia que el índice de carbonilo del PP/Chim/BHT/SBS disminuye levemente en atmósfera inerte con respecto al valor del Ic de la mezcla irradiada en aire, lo que permite inferir que la radiación en atmósfera inerte ejerce poca influencia en el comportamiento de este parámetro. Asimismo ocurre un aumento del Ic de la mezcla ternaria con respecto a los valores reportados por los otros sistemas cuando son irradiados en atmósfera inerte (línea), lo cual permite inferir que un cambio de atmósfera no favorecería la formación del sinergismo entre los antioxidantes y el elastómero.

Esto a su vez se puede corroborar mediante la medición del índice de flujo de la mezcla ternaria (tabla 56), en el cual se aprecia una disminución de este parámetro cuando la muestra es irradiada en atmósfera inerte en comparación a la correspondiente en presencia de aire. Sin embargo, este comportamiento es muy similar al del PP/SBS a las mismas condiciones, permitiendo afirmar que no ocurre sinergismo entre los diferentes aditivos y que por tanto, la tendencia mostrada es un reflejo del efecto apantallante ofrecido por el anillo bencénico contenido en el SBS, que se ve reforzado por el retardo de la oxidación aportado por la atmósfera inerte.

Tabla 56. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de flujo de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.

Muestra	IF (g / 10 min)		
	0 kGy	25 kGy	
		Oxígeno	Nitrógeno
PP	13,2±0,7	-	-
PP/Chim/BHT	13,9±0,6	118±16	48±17
PP/SBS	11,3±0,5	159±22	78±9
PP/Chim/BHT/SBS	10,3±0,7	119±36	75±11

Por otro lado, las propiedades térmicas de la mezcla ternaria no presentan cambios importantes de sus valores entre las diferentes atmósferas de radiación (tabla 57), por lo que se puede inferir que el comportamiento de estas variables es indiferente de la atmósfera de radiación empleada.

Tabla 57. Efecto de la atmósfera de radiación en las propiedades térmicas y en la cristalinidad de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS.

Propiedad	Muestra	0 kGy	25 kGy	
			Oxígeno	Nitrógeno
Tf (°C)	PP	165	158	160
	PP/Chim/BHT	165	164	162
	PP/SBS	165	160	159
	PP/Chim/BHT/SBS	165	160	160
Tc (°C)	PP	112	111	112
	PP/Chim/BHT	113	113	112
	PP/SBS	111	112	111
	PP/Chim/BHT/SBS	112	112	112
X (%)	PP	46	39	39
	PP/Chim/BHT	44	45	43
	PP/SBS	41	38	43
	PP/Chim/BHT/SBS	43	41	43

Adicionalmente tampoco se aprecian variaciones significativas del porcentaje de cristalinidad entre el PP/Chim/BHT/SBS y los otros sistemas estabilizantes, corroborando que la atmósfera inerte no es capaz de promover el sinergismo entre los antioxidantes y el elastómero. Mas aun, la incorporación de este último al PP/Chim/BHT genera una leve disminución en la temperatura de fusión, la cual se asemeja a la T_f del PP/SBS. Esto puede ser atribuido a la presencia de posibles entrecruzamientos en el elastómero, los cuales favorecen la formación de cristales imperfectos que funden a menor temperatura en comparación al resto de los sistemas estabilizados.

Por otra parte, el comportamiento del módulo de Young, el esfuerzo y la deformación a la ruptura de la mezcla ternaria se muestran en las figuras 75, 76 y 77 respectivamente.

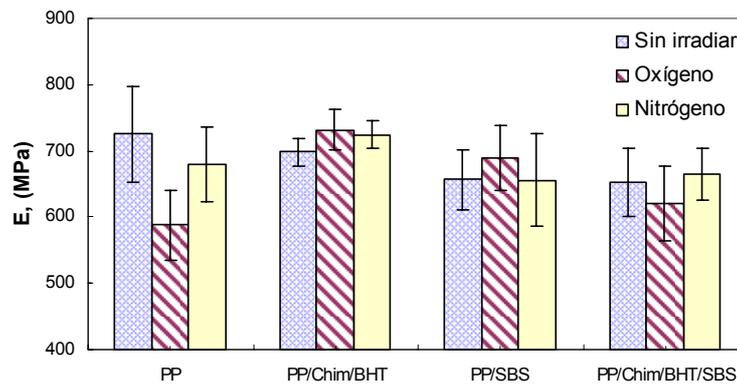


Figura 75. Efecto de la atmósfera de radiación en el módulo de Young de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS sin irradiar e irradiada a 25 kGy.

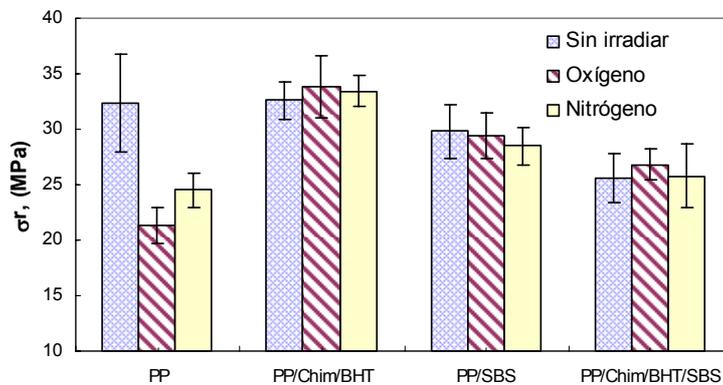


Figura 76. Efecto de la atmósfera de radiación en el esfuerzo a la ruptura de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS sin irradiar e irradiada a 25 kGy.

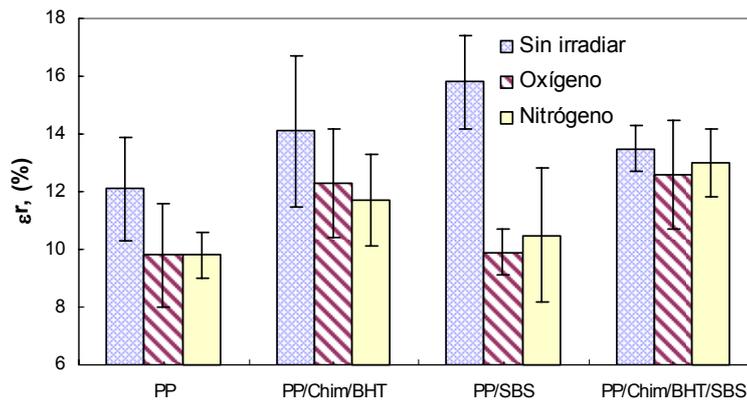


Figura 77. Efecto de la atmósfera de radiación en la deformación a la ruptura de la mezcla PP/Chim/BHT/SBS sin irradiar e irradiada a 25 kGy.

Se puede observar que tanto el módulo como el esfuerzo a la ruptura del PP/Chim/BHT/SBS, no presentan variaciones significativas de sus valores para las distintas atmósferas empleadas en la radiación, lo cual se corresponde con el comportamiento mostrado por el porcentaje de cristalinidad, ya que al no haber variaciones en la estructura cristalina de la mezcla, ésta será capaz de conservar su rigidez y resistencia al ser sometida a una fuerza de estiramiento. Del mismo modo, la deformación a la ruptura no presenta cambios importantes con la atmósfera de radiación, por lo que el comportamiento de este parámetro puede ser atribuido a la presencia de entrecruzamiento en el SBS, los cuales pueden soportar mayor deformación de su estructura hasta el momento de su ruptura. Asimismo tampoco se encontraron cambios importantes entre el PP/Chim/BHT/SBS con los otros sistemas estabilizados o con el polipropileno sin aditivos, permitiendo inferir que la atmósfera inerte no es capaz de promover un sinergismo entre los antioxidantes y el elastómero.

Al mismo tiempo, las propiedades elásticas del material presentan una tendencia similar a la reportada anteriormente con respecto a pesar de cambiar la atmósfera de radiación, ya que no reportan valores de esfuerzo y deformación a la fluencia para la mezcla ternaria irradiada en presencia o no de oxígeno.

En resumen, se puede resaltar que sin importar la atmósfera de radiación, la incorporación de SBS así sea en bajas concentraciones a la formulación de PP/Chim/BHT, puede reducir el efecto estabilizante aportado por los antioxidantes.

Polipropileno mezclado con Chimassorb 944, BHT e Irgaguard B7520.

El Irgaguard B7520 es un nuevo aditivo bactericida creado por la empresa Cyba Specialty Chemicals compuesto por cristales de Plata y Zinc y cuya finalidad es inhibir el crecimiento de moho y bacterias en superficies plásticas. En base a esto se decidió combinar este nuevo producto con la formulación óptima de PP/Chim/BHT y estudiar el efecto que tiene la incorporación de dicho aditivo en las propiedades del material cuando es sometido a dosis de radiación de 25 kGy (esterilización). En primer lugar se evaluó el comportamiento del índice de carbonilo mediante el análisis por IR.

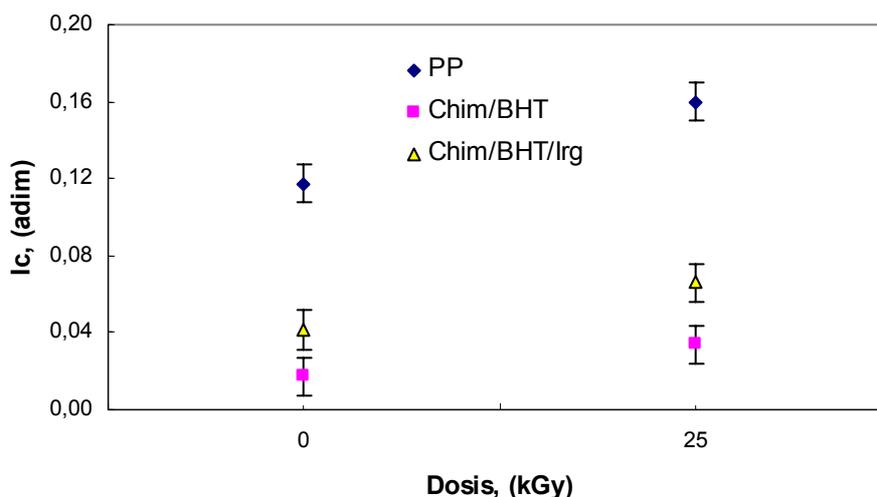


Figura 78. Comportamiento del índice de carbonilo de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.

El índice de carbonilo de la muestra que contiene Irgaguard B7520 (figura 78), reporta una disminución de su valor respecto al polipropileno sin estabilizar, lo que demuestra que dicha mezcla es capaz de inhibir la formación adicional de grupos carbonilos en el material tanto en el procesamiento como en la radiación. No obstante, la mezcla ternaria reporta valores de Ic ligeramente mayores a los del PP/Chim/BHT, lo cual conlleva a pensar que la adición del Irgaguard a la mezcla no aporta un beneficio adicional en la reducción del Ic. Posiblemente la presencia de iones metálicos contenidos en la

molécula del antioxidante, catalizaría la descomposición de los radicales hidroperóxidos formados durante la radiación [Allen et al., (1996)], lo cual se reflejaría en el leve aumento del Ic en la mezcla ternaria cuando es sometida a la radiación.

No obstante, este aumento en la cantidad de radicales formados durante la radiación por la presencia de iones metálicos, puede no ser tan significativo como para generar mayores cambios en el comportamiento del índice de flujo (tabla 59).

Tabla 59. Comportamiento del índice de flujo de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.

Muestras	Dosis (kGy)	
	IF (g / 10 min)	
	0	25
PP	13,2 ± 0,7	-
PP/Chim/BHT	13,9 ± 0,6	118 ± 16
PP/Chim/BHT/Irg	11,0 ± 0,4	110 ± 38

(-) No se pudo medir.

Como puede observarse en la tabla anterior, el aumento drástico de este parámetro en la mezcla ternaria cuando es sometida a radiación, es similar al presentado por el PP/Chim/BHT, indicando que para la dosis de esterilización, los iones metálicos del Irgaguard no serían capaces de acelerar el proceso oxidativo del polímero y por tanto, el grado de degradación térmica sufrida por la mezcla durante la realización del ensayo permanece invariable.

Asimismo, se puede apreciar como el comportamiento térmico de esta mezcla ternaria no depende de la presencia del aditivo bactericida (tabla 60), ya que tanto la temperatura de fusión, la temperatura de cristalización y el porcentaje de cristalinidad muestran una tendencia muy similar a la del PP/Chim/BHT con respecto a la radiación, lo cual permite inferir que el mantenimiento de las variables térmicas depende del efecto estabilizante de los antioxidantes.

Tabla 60. Comportamiento de las propiedades térmicas de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.

Muestras	Dosis (kGy)		Tf (°C)		Tc (°C)		X (%)	
	0	25	0	25	0	25	0	25
PP	165	158	112	111	46	39		
PP/Chim/BHT	165	164	113	113	44	45		
PP/Chim/BHT/Irg	166	163	111	111	46	43		

De manera similar ocurre con los valores de esfuerzo y deformación a la ruptura de la mezcla ternaria (tabla 61), los cuales no muestran variaciones significativas de sus valores con respecto a la radiación y en general, mantienen la misma tendencia que los valores del PP/Chim/BHT. De esta manera se corrobora que el mantenimiento de estas propiedades depende solamente de los antioxidantes en el sistema y que el Irguard no interfiere con la estabilización de estos parámetros.

Tabla 61. Comportamiento de las propiedades mecánicas de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.

Propiedad	Muestras	Dosis (kGy)	
		0	25
σ_r (MPa)	PP	32,3±4,4	21,3±1,6
	PP/Chim/BHT	32,6±1,7	33,8±2,8
	PP/Chim/BHT/Irg	29,4±1,6	33,1±0,7
ϵ_r (MPa)	PP	12,1±1,8	9,8±1,8
	PP/Chim/BHT	14,1±2,6	12,3±1,9
	PP/Chim/BHT/Irg	12,2±2,1	11,3±1,0

Un comportamiento similar ocurre con el módulo de Young en el PP/Chim/BHT/Irg con la radiación (figura 79), el cual a pesar de sufrir una leve disminución durante la radiación respecto al PP/Chim/BHT, permite conservar el valor de este parámetro similar al de la mezcla sin irradiar.

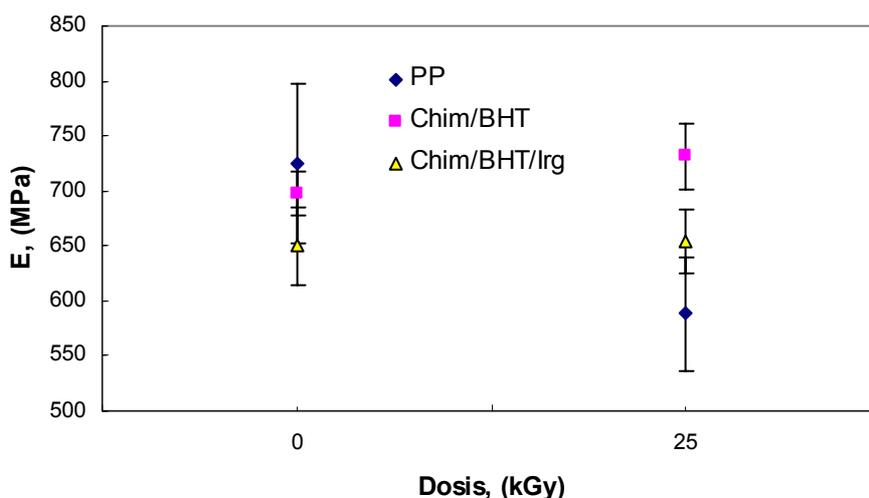


Figura 79. Comportamiento del Módulo de Young de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.

Finalmente, se pudo comprobar que la incorporación del Irgaguard B7520 a la formulación PP/Chim/BHT no generó cambios en las propiedades de esta última durante la radiación en aire, lo cual indica que el aditivo bactericida no ejerce influencia como estabilizante foto-térmico. Esto conlleva pensar que al momento de utilizar el Irgaguard con fines de eliminar colonias de bacterias, es necesario utilizar adicionalmente una pequeña cantidad de un antioxidante foto-térmico para evitar que ocurra degradación del polímero durante el mezclado.

Efecto de la atmósfera de radiación.

Una vez comprobado que la incorporación del Irgaguard B7520 en el polipropileno estabilizado no genera cambios en las propiedades del material durante el procesamiento y la radiación en aire, se decidió irradiar la mezcla en atmósfera inerte para determinar si de esta manera ocurre un sinergismo entre los antioxidantes y el aditivo bactericida. En primer lugar llevó a cabo el análisis de FTIR de la muestra (figura 80) para estudiar el comportamiento del índice de carbonilo.

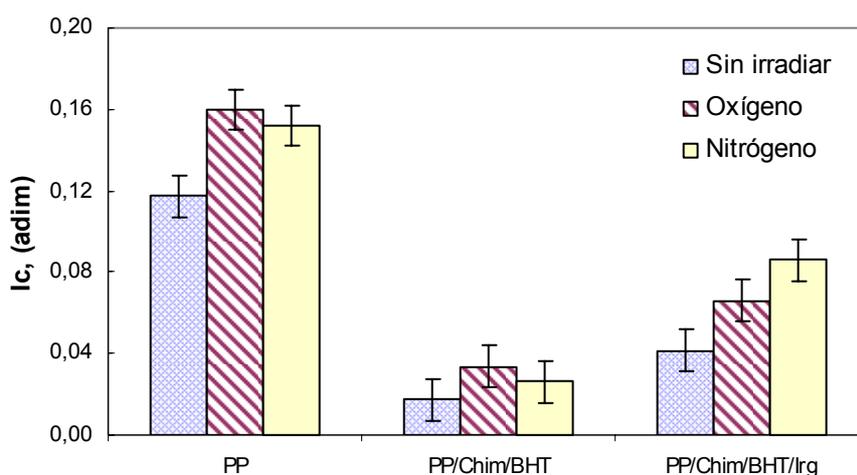


Figura 80. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento del índice de carbonilo de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.

Los resultados presentados en la figura anterior no muestran variaciones significativas del I_c para la mezcla PP/Chim/BHT/Irg entre las atmósferas de radiación empleadas, mostrando que la presencia de nitrógeno durante la radiación no genera mayores beneficios en el comportamiento de este parámetro debido a que el Irgaguard no está destinado a funcionar como estabilizante foto-térmico.

De igual manera, en la tabla 62 se aprecia que el comportamiento del IF de la mezcla ternaria mejora durante la radiación en atmósfera inerte, mas nó muestra mayores cambios con respecto al PP/Chim/BHT.

Tabla 62. Efecto de la atmósfera de radiación en el índice de flujo de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.

Muestras	IF (g / 10 min)		
	0 kGy	25 kGy	
		Oxígeno	Nitrógeno
PP	13,2 ± 0,7	-	-
PP/Chim/BHT	13,9 ± 0,6	118 ± 16	48 ± 17
PP/Chim/BHT/Irg	11,0 ± 0,4	110 ± 38	41 ± 13

De manera similar ocurre en las propiedades térmicas de la mezcla ternaria (tabla 63), donde no se aprecian cambios importantes entre los valores reportados a las distintas atmósferas de radiación y como era de esperarse se mantiene la tendencia presentada por la formulación PP/Chim/BHT respecto a la radiación.

Tabla 63. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento de las propiedades térmicas de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.

Propiedad	Muestras	0 kGy	25 kGy	
			Oxígeno	Nitrógeno
Tf (°C)	PP	165	158	160
	PP/Chim/BHT	165	164	162
	PP/Chim/BHT/Irg	166	163	162
Tc (°C)	PP	112	111	112
	PP/Chim/BHT	113	113	112
	PP/Chim/BHT/Irg	111	111	112
X (%)	PP	46	39	39
	PP/Chim/BHT	44	45	43
	PP/Chim/BHT/Irg	46	43	44

Por último, el efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento de las propiedades mecánicas de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg no genera cambios importantes en comparación a los valores reportados en presencia de oxígeno (tabla 64).

Tabla 64. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento de las propiedades mecánicas de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg.

Propiedad	Muestra	0 kGy	25 kGy	
			Atmósfera	
			Oxígeno	Nitrógeno
E (MPa)	PP	725±73	588±52	680±57
	PP/Chim/BHT	698±20	732±30	724±21
	PP/Chim/BHT/Irg	650±35	655±29	652±45
σ_f (MPa)	PP	34,7±4,8	-	-
	PP/Chim/BHT	35,5±1,5	35,6±1,8	34,7±1,9
	PP/Chim/BHT/Irg	34,2±1,2	32,4±1,6	32,0±1,3
ϵ_f (%)	PP	9,1±1,0	-	-
	PP/Chim/BHT	10,0±0,9	9,7±0,8	9,4±0,8
	PP/Chim/BHT/Irg	9,1±0,9	9,6±0,4	9,2±0,9
ϵ_r (%)	PP	12,1±1,8	9,8±1,8	9,8±0,8
	PP/Chim/BHT	14,1±2,6	12,3±1,9	11,7±1,6
	PP/Chim/BHT/Irg	12,2±2,1	11,3±1,0	11,8±1,9

De la misma manera el esfuerzo a la ruptura del PP/Chim/BHT/Irg (figura 81), no presenta cambios importantes de dicho parámetro en atmósfera inerte en comparación al correspondiente en presencia de aire, lo cual corrobora que la presencia del Irguard B7520 no afecta en lo absoluto los valores de esta propiedades puesto que este aditivo no está destinado a ofrecer estabilización fototérmica.

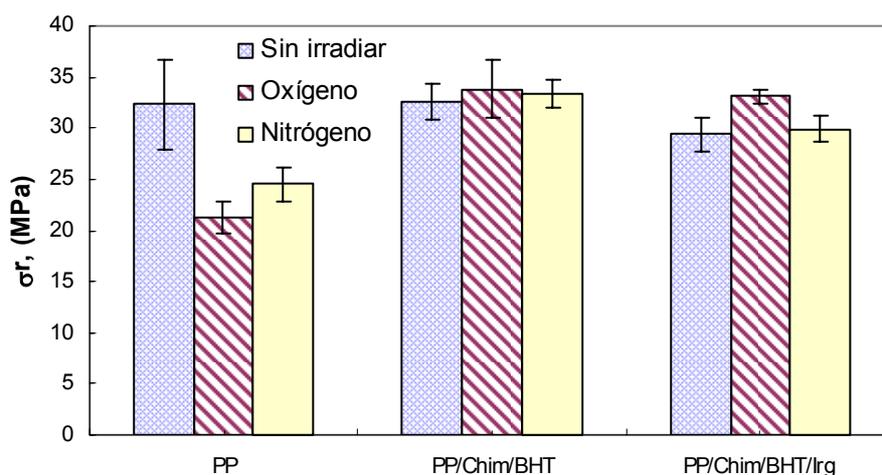


Figura 81. Efecto de la atmósfera de radiación en el comportamiento del esfuerzo a la ruptura de la mezcla PP/Chim/BHT/Irg a 25 kGy.

Finalmente, cabe resaltar que la adición del Irguard B7520 no produce cambios importantes en las propiedades del material ya sea durante el procesamiento o la radiación, sin importar si esta última se lleva a cabo en presencia o no de aire. De esta manera queda garantizando que el mecanismo de acción de dicho aditivo está enfocado a la eliminación de bacterias en las muestras y no a ofrecer estabilidad foto-térmica del material. Con base en lo anterior, se decidió preparar mezclas adicionales de PP/Chim/BHT/Irg y someterlas a una dosis de radiación de 10 kGy, tanto en presencia de aire como en atmósfera inerte. Los resultados (anexo D) mostraron una tendencia similar al de las muestras irradiadas a 25 kGy, así como una notable mejora en los valores de IF el cual en ambas atmósferas de radiación no sobrepasó los 40 g / 10min.

Por lo tanto, solo quedaría realizar el análisis bacteriológico a estas muestras con el propósito de determinar si el contenido de microorganismos es similar al de las mezclas irradiadas a 25 kGy, ya que de ser así, se podría implementar una nueva técnica de esterilización que contemple el uso de bactericidas en el polímero con el fin de reducir la dosis de radiación y por ende, el grado de degradación en el material.

***APLICACIÓN DE LOS SISTEMAS
ESTABILIZADOS A UN PROBLEMA
INDUSTRIAL.***

Polipropileno S900 estabilizado con Chimassorb 944, BHT y SBS.

El S900 es un homopolímero de polipropileno fabricado por Propileno de Venezuela Propilven S.A. para la extrusión de multifilamentos, fibra cortada usados en la manufactura de telas médicas (batas, tapabocas, etc). Sin embargo, en la actualidad, se están suscitando inconvenientes con las telas fabricadas de este material ya que las mismas no son capaces de resistir los procesos de esterilización mediante radiación gamma, debido a que sufren un deterioro de sus propiedades mecánicas con el tiempo. Por ello se decidió implementar el sistema óptimo de estabilizantes en dicho polímero, para evaluar el comportamiento del mismo a la dosis de radiación empleada en la esterilización. Una vez irradiadas las mezclas se realizó la caracterización de las mismas comenzando por el análisis de FTIR para cuantificar los índices de carbonilo e insaturaciones de las muestras.

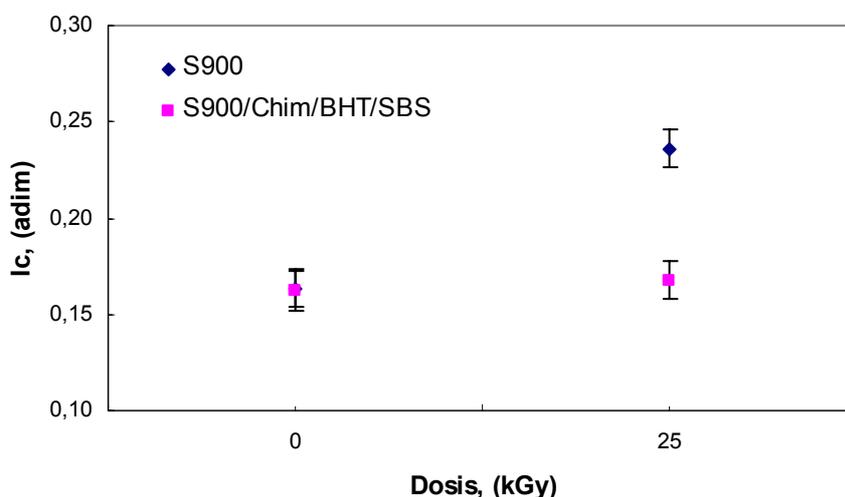


Figura 82. Comportamiento del PPS900 sin estabilizar y estabilizado.

El índice de carbonilo (figura 82), no muestra cambios importantes de sus valores durante el procesamiento para las muestras en estudio, lo cual permite inferir que los valores de este parámetro pueden estar influenciados por la cantidad de radicales contenidos inicialmente en el polímero provenientes del proceso de polimerización. Ahora bien, cuando el polímero es irradiado, ocurre un aumento importante de este parámetro para el PP sin estabilizar debido a la formación de radicales peróxido e hidroperóxido con la radiación. Asimismo, para el PP estabilizado se mantiene el valor de Ic con la radiación

lo cual indica que no hubo formación adicional de grupos carbonilo causando un retraso en la oxidación del material.

Adicionalmente, se puede observar que el índice de flujo del PPS900 procesado (tabla 65), es ligeramente mayor que el valor suministrado por el fabricante, mas no muestra cambios importantes con el valor del IF del PPS900 estabilizado, lo cual demuestra que el material no está sufriendo degradación durante el procesamiento por esfuerzos de corte y temperatura, lo cual se corresponde con la tendencia presentada por el Ic.

Tabla 65. Comportamiento del índice de flujo del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.

	Dosis (kGy)	
	0	25
Mezclas		
PPS900	42 ± 5	155 ± 20
PPS900/Chim/BHT/SBS	35 ± 5	156 ± 26

*IF del PPS900 según hoja técnica de Propilven 35 (g/10min)

Asimismo, para las muestras irradiadas ocurre un aumento drástico de los valores de IF indiferentemente de si el PP se encuentra estabilizado o no. Por lo tanto, se puede inferir que el efecto estabilizante que pueda ofrecer el sistema Chim/BHT/SBS no es suficiente para evitar la degradación térmica ocurrida en el material durante la realización del ensayo.

Respecto a las propiedades térmicas del polímero, en este caso se reportaron los valores correspondientes al primer calentamiento del análisis de DSC con el propósito de simular el proceso verdadero que ocurre con el material a escala industrial. Esto se debe a que en la fabricación de la fibra con la cual se confeccionan las telas de las batas, el material se funde para ser extruído y así elaborar el producto final, el cual posteriormente es esterilizado mediante un proceso de radiación gamma. Por tanto, esta etapa de fundido antes de la esterilización correspondería al primer calentamiento realizado en el análisis de DSC, lo cual permitiría conocer con mayor exactitud las características térmicas del polímero en el procesamiento industrial.

Tabla 66. Comportamiento térmico del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.

	Dosis (kGy)		Tf (°C)		Tc (°C)		X (%)	
	0	25	0	25	0	25	0	25
Muestras								
PPS900			171	164	112	111	53	49
PPS900/Chim/BHT/SBS			166	166	111	111	47	49

De los valores reportados en la tabla 66 se puede apreciar que tanto la temperatura de fusión como el porcentaje de cristalinidad del polímero puro disminuyen con la dosis de esterilización, mientras que la temperatura de cristalización no sufre cambios importantes. Esto es atribuido a las reacciones de escisión de cadenas ocurridas en el material, las cuales reducen la longitud molecular de las cadenas ocasionando que éstas formen cristales menos densos capaces de fundir con un menor suministro de energía (Tf). Asimismo, se pueden estar formando cadenas muy cortas incapaces de formar cristales lo cual se ve reflejado en el porcentaje de cristalinidad.

Respecto al PPS900 estabilizado ocurre una disminución tanto de la temperatura de fusión como de la cristalinidad durante el procesamiento contrario a lo esperado por el hecho de incorporar antioxidantes al polímero. Como ya se explicó anteriormente para el sistema PP (J700)/Chim/BHT/SBS, parte de los antioxidantes podrían quedar retenidos en el elastómero durante el proceso de mezclado ocasionando una reducción en la estabilización de los radicales formados, asimismo la incorporación de todos estos aditivos en el polímero podría estar incrementando la degradación del mismo por efecto cizalla. Sin embargo, con respecto a la radiación, el PPS900 estabilizado no muestra cambios significativos de estos parámetros indicando que la presencia de los antioxidantes y el elastómero permiten mantener estas propiedades para la dosis empleada en la esterilización.

No obstante, la degradación generada en el mezclado mostrada en el análisis térmico pareciera no ser tan severa como para afectar de manera considerable el comportamiento del módulo de Young del PPS900 (Figura 83).

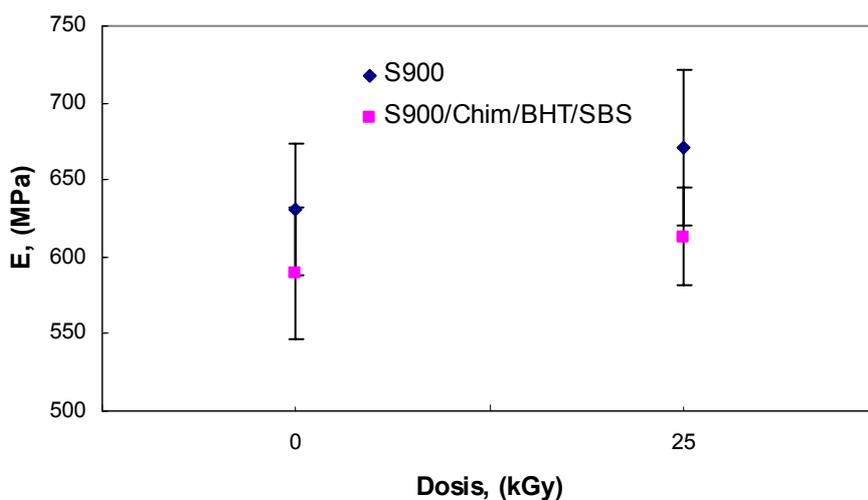


Figura 83. Comportamiento del módulo de Young del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.

Obsérvese que el módulo no presenta cambios importantes de sus valores con la radiación ni con la adición del sistema estabilizante, lo cual permite inferir que la estructura cristalina del material no ha sido severamente afectada y por tanto, el esfuerzo necesario para causar la separación de los cristales y lograr la deformación plástica del polipropileno se mantiene.

Al igual que el PP empleado en los sistemas anteriores, el PPS900 no presentó valores de fluencia denotando un comportamiento frágil que impide que sus cadenas sean capaces de sufrir deformación al ser expuestas a un esfuerzo tensil.

Con respecto al esfuerzo a la ruptura (figura 84), no se aprecian variaciones significativas de sus valores con la radiación, lo cual se corresponde con el comportamiento presentado por el módulo de Young, ocasionando que la fuerza necesaria para causar la ruptura de las cadenas de polímero se mantenga.

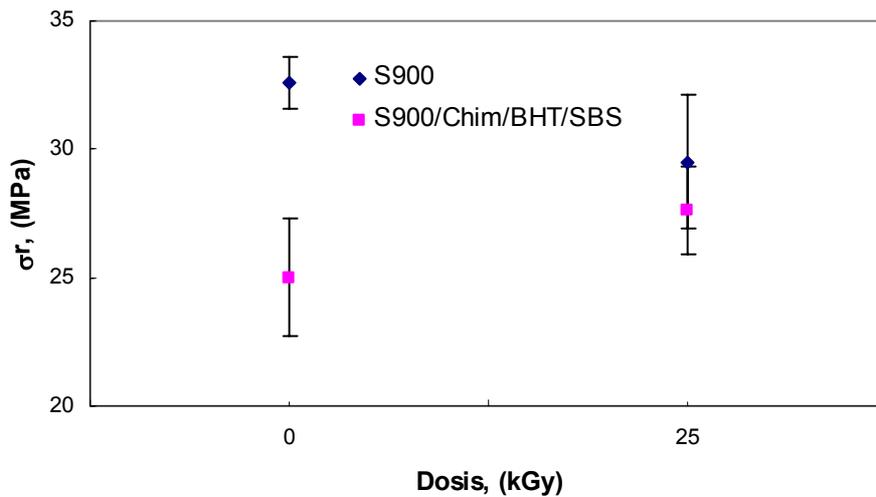


Figura 84. Comportamiento del esfuerzo a la ruptura del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.

Adicionalmente, al incorporar los aditivos al polipropileno se observa una disminución de este parámetro en la etapa de mezclado, lo cual puede ser atribuido a la formación de puntos de falla en las probetas, debido a la presencia de partículas de SBS de gran tamaño que pueden tener poca afinidad con el polipropileno favoreciendo pronta ruptura del material.

La deformación a la ruptura mostrada en la figura 85, mantiene sus valores para la mezcla de PPS900/Chim/BHT/SBS en comparación al polímero puro, lo cual posiblemente se debe en mayor parte a la presencia de SBS, el cual presenta una mayor elongación hasta el momento de su ruptura cuando es sometido a la aplicación de una fuerza de estiramiento.

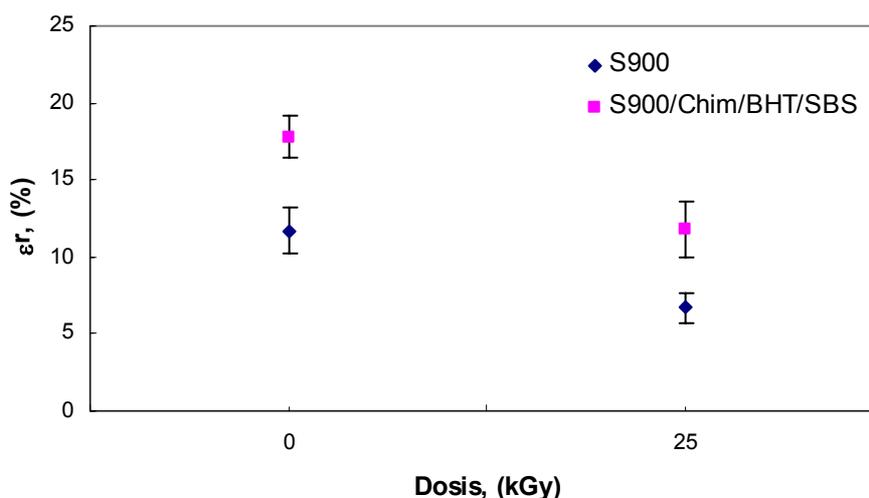


Figura 85. Comportamiento de la deformación a la ruptura del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.

Adicionalmente se observa una disminución de este parámetro con la radiación, lo cual puede ser atribuido a las reacciones de escisión de cadenas originadas en el polipropileno, que disminuyen la longitud promedio de las cadenas. Sin embargo, en el sistema estabilizado, esta disminución no es suficiente para causar el deterioro de este parámetro puesto que para 25 kGy, todavía se mantiene un valor de ϵ_r similar al del PPS900 sin irradiar, posiblemente debido a la formación de entrecruzamientos en el elastómero.

Por último, se puede destacar que la estabilización del polipropileno S900 con este sistema de antioxidantes y elastómero, promueve un leve mejoramiento de sus propiedades elásticas así como el mantenimiento de la rigidez del material ante la radiación gamma durante la esterilización.

Efecto de la atmósfera de radiación.

A fin de mejorar aún más las propiedades del PPS900, se decidió irradiar las mezclas en atmósfera inerte para determinar si se retardan los efectos degradativos ocasionados por la radiación. En primer lugar, se estudió el comportamiento del índice de carbonilo mediante el análisis de FTIR los cuales se muestran a continuación.

Tabla 68. Comportamiento del índice de carbonilo del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.

Muestra	Ic ($\pm 0,01$)		
	0 kGy	25 kGy	
		Oxígeno	Nitrógeno
PPS900	0,16	0,24	0,19
PPS900/Chim/BHT/SBS	0,16	0,17	0,15

El índice de carbonilo del PPS900 (tabla 68), muestra una disminución de sus valores cuando la radiación es realizada en ausencia de oxígeno, lo cual permite inferir que ocurre una reducción importante de los radicales formados retardando el proceso oxidativo del material. En cuanto al polímero estabilizado no se aprecian cambios importantes de sus valores para las muestras irradiadas en atmósfera de oxígeno o nitrógeno, lo cual permite inferir que la cantidad de radicales formados en ambas atmósferas es la misma pero el efecto retardante ofrecido por la atmósfera inerte va a ser más representativo cuando el PP no se encuentra estabilizado.

Sin embargo, este beneficio reportado por el Ic para el polímero irradiado en atmósfera inerte no se ve reflejado en el comportamiento del índice de flujo (tabla 69).

Tabla 69. Comportamiento del índice de flujo del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.

Muestra	IF (g / 10 min)		
	0 kGy	25 kGy	
		Oxígeno	Nitrógeno
PPS900	42 \pm 5	155 \pm 20	159 \pm 22
PPS900/Chim/BHT/SBS	35 \pm 5	152 \pm 25	150 \pm 18

Del mismo modo, la presencia de los antioxidantes y el elastómero tampoco favorece la estabilización de este parámetro, lo cual permite inferir que la cantidad de radicales retenidos en la zona cristalina del polímero que aun no han sido estabilizados, son

suficientes para causar una gran degradación térmica del material al quedar en libertad durante el etapa de precalentamiento del ensayo.

En cuanto a las propiedades térmicas sólo se observan variaciones significativas del porcentaje de cristalinidad con la atmósfera de radiación (tabla 70). Por una parte se mantiene el valor original de este parámetro en el PPS900 irradiado en presencia de nitrógeno en comparación al valor reportado en presencia de aire, lo cual indica un leve retardo de la oxidación del polímero por la presencia de nitrógeno durante la esterilización.

Tabla 70. Comportamiento de las propiedades térmicas y de la cristalinidad del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.

Propiedad	Muestras	0 kGy	25 kGy	
			Atmósfera	
			Oxígeno	Nitrógeno
Tf (°C)	PPS900	171	164	165
	PPS900/Chim/BHT/SBS	166	166	166
Tc (°C)	PPS900	112	111	111
	PPS900/Chim/BHT/SBS	111	111	112
X (%)	PPS900	53	49	52
	PPS900/Chim/BHT/SBS	47	49	46

Por el otro lado, en el polímero estabilizado ocurre una reducción de la cristalinidad cuando se irradia en atmósfera inerte en comparación al valor obtenido en presencia de aire. Posiblemente los beneficios conseguidos al irradiar en ausencia de aire se vean afectados por la presencia de posibles entrecruzamientos en el SBS o por las mismas moléculas del elastómero, los cuales podrían estar interfiriendo con el plegamiento de las cadenas de PP durante la formación de los cristales, trayendo como consecuencia una reducción de la zona cristalina y un leve aumento de la región amorfa en el polímero. Lo anterior también permite explicar el porque ocurre una disminución de la cristalinidad de las muestras estabilizadas con respecto al PP sin aditivos durante la radiación en atmósfera inerte.

En cuanto a las propiedades mecánicas ocurre una disminución del esfuerzo a la ruptura en el polímero estabilizado en comparación al mismo sin aditivos cuando es irradiado en atmósfera inerte (tabla 71). Posiblemente se debe a la presencia del SBS, el cual le confiere cierto carácter elastomérico al polímero ocasionando una reducción del esfuerzo necesario para deformar el material hasta su ruptura.

Tabla 71. Comportamiento de las propiedades mecánicas del PPS900 estabilizado y sin estabilizar.

Propiedad	Muestras	0 kGy	25 kGy	
			Atmósfera	
			Oxígeno	Nitrógeno
E (MPa)	PPS900	631±43	671±50	709±42
	PPS900/Chim/BHT/SBS	589±43	613±34	582±38
σ_r (MPa)	PPS900	25,0±2,3	29,5±2,6	31,4±1,6
	PPS900/Chim/BHT/SBS	32,6±1,0	27,7±1,7	27,7±1,5
ϵ_r (%)	PPS900	11,7±1,5	6,7±1,0	8,0±0,9
	PPS900/Chim/BHT/SBS	17,8±1,4	11,8±1,8	11,4±1,2

Adicionalmente la presencia del elastómero en la muestra estabilizada, permite obtener un valor de ϵ_r superior al del polímero solo irradiado en atmósfera inerte. Como ya se ha reportado, durante la radiación se pueden formar entrecruzamiento en los bloques butadiénicos del SBS, los cuales son capaces de disipar la energía de estiramiento y sufrir mayor deformación de su estructura hasta el momento de ruptura.

En resumen, el cambiar la atmósfera de radiación genera mejoras en la deformación a la ruptura del PPS900 estabilizado así como también permite retardar la formación adicional de grupos carbonilos. No obstante, estos beneficios parecen no ser suficientes para promover a nivel global la estabilización de las propiedades del polímero.

CONCLUSIONES.

Al realizar las evaluaciones de las propiedades de cada sistema se puede resaltar lo siguiente:

Polipropileno:

- El proceso de mezclado no causa degradación adicional del material.
- La radiación gamma genera el detrimento de las propiedades del polipropileno sin estabilizar, siendo este efecto dependiente de las dosis empleadas.

Sistemas estabilizados:

- La incorporación de Chimassorb 944, BHT, Fiberstab L112 así como las diferentes combinaciones de Chim/BHT retardan la formación adicional de grupos carbonilo en el polipropileno con la radiación.
- El Fiberstab L112 es el único de los estabilizantes que no logra conservar los valores del índice de carbonilo para la dosis de esterilización (25 kGy), mientras que en los demás sistemas estabilizados, la eficiencia sobre este parámetro empieza a decaer a dosis superiores.
- La combinación de Chimassorb 944 con BHT genera un efecto sinérgico sobre el peso molecular para concentraciones de 0,8% en peso de HALS.
- El sistema PP/BHT así como el PP/Chim/BHT logran un mejor comportamiento en la estabilización de las propiedades mecánicas del polímero con la radiación.
- El sistema PP/Fib es el único de los sistemas que no experimenta mejoras en el índice de flujo al ser irradiado en atmósfera inerte a 25 kGy.

- El cambio de la atmósfera de radiación no genera cambios importantes en las propiedades mecánicas de los distintos sistemas estabilizantes.

Sistemas cargados:

- La incorporación de SBS en el polímero mejora la retención de la elasticidad del material frente a la radiación, siendo ésto más significativo cuando aumenta la concentración de elastómero.
- La presencia de iones metálicos en la estructura de la montmorillonita promueve la formación de grupos carbonilo en el polímero antes y durante la radiación. Asimismo, la presencia del mineral arcilloso causa fragilización del polipropileno ocasionando la pérdida de su elasticidad y la reducción de la deformación a la ruptura.
- El sistema PP/SBS reporta un mejor comportamiento del índice de flujo en atmósfera inerte a 25 kGy que el PP/Mont.

Nuevas propuestas:

- La incorporación de SBS al sistema PP/Chim/BHT en vez de mejorar las propiedades del polímero como se esperaba, no generó mayores cambios en las propiedades e inclusive en algunos casos redujo levemente algunas propiedades del sistema original.
- Se determinó que el Irgaguard B7520 no contribuye a la estabilización del polímero antes y durante la radiación.
- El sistema estabilizante Chim/BHT/SBS implementado en el PPS900 presentó una mayor retención de las propiedades del polímero frente a la radiación gamma retardando la oxidación del mismo, por lo que se podría proponer como una posible alternativa para mejorar la resistencia de los artículos médicos fabricados con este material frente a la esterilización.

General:

- El índice de carbonilo aumenta con la radiación y se intensifica a medida que se incrementa la dosis.
- La radiación gamma genera un crecimiento importante del índice de flujo.
- La temperatura de cristalización no se ve afectada por la dosis de radiación ni por la presencia de los diferentes sistemas estabilizantes empleados.
- La presencia de una atmósfera inerte durante la radiación puede generar retardos en el proceso degradativo lo que repercute en el peso molecular y el índice de flujo pero sin ocasionar mayores cambios en el comportamiento mecánico del polímero.
- El módulo de Young en los sistemas estabilizados no se ve afectado por la dosis de radiación.
- La incorporación de montmorillonita no estabiliza las propiedades mecánicas del polímero.
- El mejor sistema estabilizante tomando en cuenta retención de las propiedades del polímero, disponibilidad en el mercado así como factor económico es el conformado por la combinación de Chimassorb 944 al 0,2 % en peso con BHT al 0,1 % en peso.

RECOMENDACIONES.

- Realizar ensayos de Cromatografía de Permeación de Geles a las formulaciones de PP/Fiberstab, PP/S900 irradiados y sin irradiar para evaluar cuantitativamente el efecto de la radiación gamma en el peso molecular promedio de estas muestras.
- Realizar la evaluación bacteriológica al polipropileno sin aditivos y a las muestras de PP/Chim/BHT/Irg irradiadas a 10 y 25 kGy y en base a ello, estudiar la posibilidad de implementar nuevas propuestas para el proceso de esterilización de artículos médicos elaborados a partir de polímeros.
- Tratar aún mas la montmorillonita con el propósito de lograr una mayor dispersión de la misma en la matriz polimérica y evaluar si se obtienen mejores resultados en las propiedades del polipropileno.
- Realizar ensayos de envejecimiento a las muestras estabilizadas con el propósito de estudiar la variación de los radicales libres con el tiempo y así poder estimar el máximo tiempo que pueden permanecer esterilizadas las muestras.
- Realizar estudios de resonancia electrónica paramagnética (EPR) con el propósito de determinar los tipos de radicales que se forman en el polímero por efecto de la radiación así como también, estudiar su comportamiento con el tiempo.

BIBLIOGRAFÍA.

- Allen N., Edge M., Corrales T., Childs A., Liauw C., Catalina F., Peinado C. & Minihan A. “Entrapment of stabilizers in silica: I. Controlled release of additives during polypropylene degradation”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol 56, 125-139 (1997).
- Al-Malaika S., “Mechanisms of Antioxidant Action and Stabilization Technology – The Aston Experience”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol.34, 1-36 (1991).
- Al-Malaika S., “Some Aspects of Polymer Stabilisation”. *International Journal of Polimeric Materials*, Vol. 24, 47-58 (1994).
- Billmeyer F.W., “Textbook of Polymer Science”, 2da Edición, Interscience (1971).
- Briceño M., Cuaderno FIRP 524: “Reometría”. Laboratorio de Fenómenos Interfaciales y Recuperación de Petróleo. Universidad de los Andes. Mérida. Venezuela. (1999).
- Brostow W. & Gopalanarayanan B., “Effect of γ -Radiation on Isothermal Crystallization of Polypropylene”. *Medical Plastic: Degradation Resistance & Failure Analysis*, 87-90 (1998).
- Busfield W., “A modification of the properties of isotáctico polypropylene film by γ -radiation in the presence of butadiene”. *European Polymer Journal*, Vol.17, 333-340 (1981).
- Chang J., “Hydrogen Production in γ -Ray and Helium-Ion Radiolysis of Polyethylene, Polypropylene, Poly (methyl-methacrylate), and Polystyrene”. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 38, 1656-1661 (2000).

- Chapiro A., “Radiation Chemistry of Polymeric Systems”, High Polymers, Volume XV, Interscience Publishers. (1962).
- Clark G. “Plastic: Radiation Effects”. Encyclopedia of X-Rays & Gamma Rays. Editorial Reinhold, New York - USA, 768-772 (1963).
- Craig Sandford, Samuel Y. Ding, Michael T. K. Ling & Lecon Woo., “Degradation During Long Term Storage for Post Gamma Polypropylenes”, ANTEC, 2746, (2000).
- Cruz C., Rajmankina T & Davila S., “An Infrared Spectroscopic Evaluation of the Chemical Changes on Polypropylene Films Induced by Environmental Photo-oxidation”. Polymeric Materials Science and Engineering, Vol.75. Orlando, Florida. USA (1996).
- Cuadrado T., Abraham G., “Propiedades Mecánicas de Biomateriales”. Instituto de Investigaciones en Ciencia y tecnología de Materiales (INTEMA), Mar de Plata, Argentina.
- Darby R., “Viscoelastic Fluids”, Marcel Dekker, Inc, New York (1981).
- Ding C., Jia D., He H., Guo B. & Hong H. “How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene”. Polymer Testing, Vol. 24, 94-100 (2005).
- Dogué I., Mermilliod N. & Genoud F., “Influence of the Morphology of Polypropylene Films on the Formation and Evolution of Irradiation-Induced Peroxy-Radicals”. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 32, 2193-2198 (1994).
- F. Henninger & F. Gugumus., “Improvements Achieved by the Use of HALS Combinations in Polyolefins”, III Simposio Latinoamericano de Polímeros, Caracas. Venezuela (1992).

- Gavrilă D. E. “Specific Characteristics of Infrared Spectra of Irradiated γ -Polypropylene”. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, 71-76 (1996).
- Gijsman P., Gitton M., “Hindered amine stabilizers as long-term heat stabilizers for polypropylene”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 66, 365-371 (1999).
- González-González V. A., Velázquez G. N. & Sánchez J. L. “Polypropylene Chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol 60, 33-42 (1998).
- Grassino S., “Nivel Cinco: Haciendo Hablar a los Polímeros”, <http://www.psrc.usm.edu/spanish/dsc.htm>, Argentina (Noviembre 2004).
- Gugumus F., “Effect of temperature on the lifetime of stabilized and unstabilized PP films”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 63, 41-52 (1999).
- Harutun G. K. “Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications”. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. Editorial Dekker, New York-USA, 15-37 (2003).
- Hassan A., Senna M. & Abdel-Bary E., “Gamma-Radiation Stabilization of Polypropylene”. *Polymer International*, Vol. 28, 265-270 (1992).
- Imai M., Xu L., Ametani K. & Tuyita M., “ γ -Irradiation of Polypropylene in Vacuum and in Air”. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 27, 1763-1773 (1989).
- Ma J., Zhang S., Qi Z., Li G. & Hu Y. “Crystallization Behaviors of polypropylene / Montmorillonite Nanocomposites”. *Journal of applied Polymer Science*, Vol. 83, 1978-1985 (2002).

- Martakis N., Niaounakis M. & Pissimissis D. “Gamma-Sterilization Effects and Influence of the Molecular Weight Distribution on the Postirradiation Resistance of Polypropylene for Medical Devices”. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 51, 313-328 (1994).
- Minihan A., “Entrapment of stabilisers in silica.I. Controlled release of additives during polypropylene degradation”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 56, 125-139 (1997).
- Morlat S., Bénédicte M., Gonzalez D. & Gardette J. “Photo-oxidation of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. 1. Influence of Nanoclay and Compatibilizing Agent”. *Chemical Material*, Vol 16, N° 3, 377-383, (2003).
- Nishimoto S., Kagiya T., “Material Design of Radiation Resistant Polypropylene: Part II – Importance of the Smectic Structure Produced by Quenching Treatment”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 14, 199-208 (1986).
- Peacock A., “Handbook of polyethylene, structures, properties and applications”, Editorial Marcel Dekker, 1-25, 258-261 (2000).
- Perera R., Albano C., González J., Silva P. & Ichazo M. “The effect of gamma radiation on the properties of polypropylene blends with styrene-butadiene-styrene copolymers”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 85, 741-750 (2004).
- Philippart J., Sinturel C. & Gardette J., “Influence of light intensity on the photooxidation of polypropylene”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 58, 261-268 (1997).
- Portnoy R., “Effect of γ -Radiation on Isothermal Crystallization of Polypropylene”. *Medical Plastics: Degradation Resistance & Failure Analysis*, Ed. Plastic Design Library, Norwich. USA (1998).

- Pospíšil J., “The Key Role of Antioxidant Transformation Products in the Stabilization Mechanisms – A Critical Analysis”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol.34, 85-109 (1991).

- Qin H., Zhang S., Liu H., Xie S., Yang M. & Shen D. “Photo-oxidative degradation of polypropylene / montmorillonite nanocomposites”. *Polymer*, Vol. 46, 3149-3156, (2005).

- Raja A., Pendyala V., Shah A., Nair K., “Studies on antioxidants, 1 Phenolic antioxidants as stabilizers for polypropylene”. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol. 215, 1-10 (1994).

- Reyes J., Albano C., Davidson E., Poleo R., Gonzalez J., Ichazo M. & Chipara M., “Effects of gamma irradiation on polypropylene, polypropylene +high density polyethylene and polypropylene +high density polyethylene+wood flour”. *Mat Res Innovat*, Springer-Verlag (2001).

- Rex B., “Introduction to Additives Technology”. *Additives for Plastics*. Editorial Data, Inc., USA, A-2 – A-9 (1987).

- Rychly J., Matisova-Rychla L., Csmorova K., Achimsky L., Audouin L., Tcharkhtchi A. & Verdu J., “Kinetics of mass changes in oxidation of polypropylene”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 58, 269-274 (1997).

- Saroop M. & Mathur G. “Studies on the Dynamically Vulcanized Polypropylene (PP) / Butadiene Styrene Block Copolymer (SBS) Blends: Mechanical Properties”. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 65, 2691-2701 (1997).

- Sen K., Kumar P., “Influence of Gamma-Irradiation on Structural and Mechanical Properties of Polypropylene Yarn”. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 55, 857-863 (1995).

- Shanina E., Konradov A. & Zaikov G., “Synergy effects in binary and ternary mixtures of inhibitors in polypropylene autooxidation”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 63, 177-181 (1999).
- Silva P., Albano C., Perera R., González J. & Ichazo M. “An electron paramagnetic resonance study of PP and PP/SBS blends irradiated with gamma rays”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226, 320-326 (2004).
- Soebianto Y., Kusuhata I., Katsumura Y., Ishigure K., Kubo J., Kudoh H. & Seguchi T. “Degradation of polypropylene under gamma irradiation: protection effect of additives”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol 50, 203-210 (1995).
- Spadaro G., Valenza A., “Influence of the irradiation parameters on the molecular modifications of an isotáctico polypropylene gamma-irradiated under vacuum.”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 67, 449-454 (2000).
- Taguchi Y., Ishida Y., Tsuge S., OTAN H., Kimura K., Yoshikawa T. & Matsubara H. “Structural change of a polymeric hindered amine Light stabilizer in polypropylene during UV-irradiation studied by reactive thermal desorption-gas chromatography”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol 83, 221-227 (2004).
- Tidjani A. & Watanabe Y. “Study of the Effect of γ -Dose Rate on the Oxidation of Polypropylene”. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 60, 1839-1845 (1996).
- Triacca V., Gloor P., Zhu S., Hrymak A. & Hamielec A., “Free Radical Degradation of Polypropylene: Random Chain Scission”. *Polymer Engineering And Science*, Vol. 33, N°8, 445-454 (1993).
- Universo do plástico, <http://geocities.yahoo.com.br/universodoplastico/aditivacao/1.html>, (Diciembre 2004).

- Urbina C., “Aplicaciones de la Microscopía Electrónica de Transmisión en polímeros”. VII Curso de Aplicación en polímeros, Edo. Nueva Esparta, Venezuela (2004).
- Vigilante A., “¿Qué son los polímeros?”, <http://www.monografias.com/trabajos14/polimeros/polimeros.shtml>, (Diciembre 2004).
- Weng J., Olley R., Bassett D. & Jääskeläinen P., “On Morphology and Multiple Melting in Polypropylene”. Journal of Macromolecular Science: Part B-Physics, Vol. B41, N° 4-6, 891-908 (2002).
- XC Z., MF B. & RE C., “The Relationships between morphology, irradiation and the ductile-brittle transition of isotáctico polypropylene”, Polymer International, volumen N°48, 1173-1178 (1999).
- Zaharescu T., Jipa S., Setnescu R., Santos C., Gigante B., Podina C. & Gorghiu L., “Thermal stability of additivated isotactic polypropylene”. Polymer Bulletin, Vol. 49, 289-296 (2002).
- <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/polymers/therm/therm.htm> (Noviembre 2004).
- <http://mse.iastate.edu/microscopy/whatsem.html> (Noviembre 2004).
- <http://www.amershamhealth.com/medcyclopaedia/medical/volume%20I/IONIZING%20RADIATION.ASP> (Diciembre 2004).
- http://www.mtas.es/insht/ntp/ntp_614.htm (Enero 2005).
- <http://www.geocities.com/fisicaquimica99/radiacion04.htm> (Febrero 2005)
- <http://www.inaoep.mx/~rincon/radiaciones.html> (Febrero 2005)

- <http://www.imagenmedica.com.mx/datos/modules.php?name=Sections&op=viewarticle&artid=113> (Febrero 2005)

- <http://www.jorplast.com.br/cbipep/cbip3ep.html> (Febrero 2005)

- <http://www.poliuretanos.com.br/Ingles/Chapter2/25Fillers.htm> (Febrero 2005)

ANEXOS.

ANEXO A. Efecto sinérgico de las muestras PP/Chim/BHT en el peso molecular promedio.

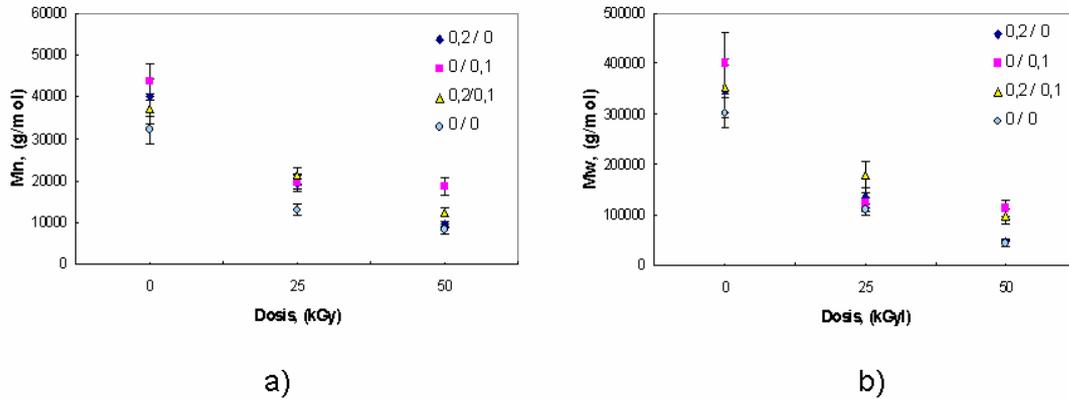


Figura A1. Peso molecular promedio del PP/Chim (0,2%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,2%) y PP/BHT (0,1%). (a) Mn; (b) Mw.

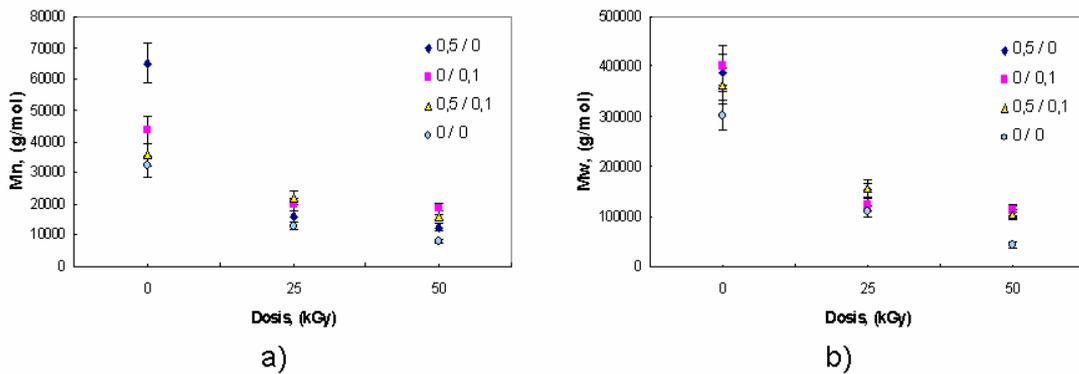


Figura A2. Peso molecular promedio del PP/Chim (0,5%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,5%) y PP/BHT (0,1%). (a) Mn; (b) Mw.

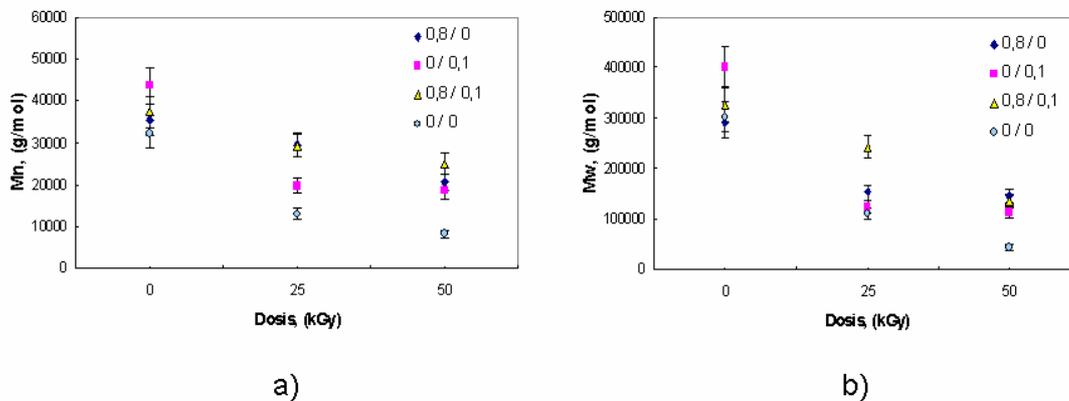
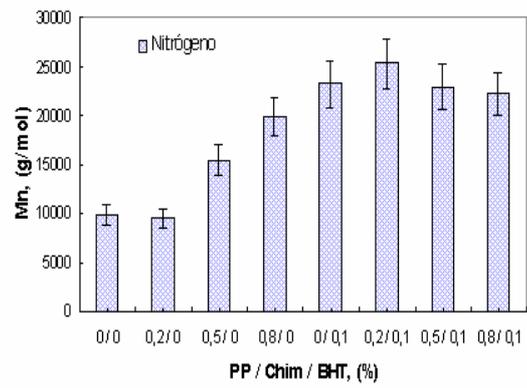
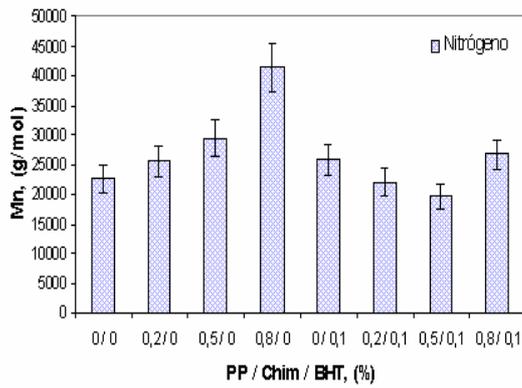


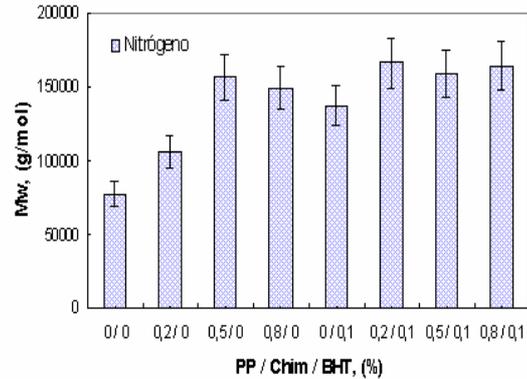
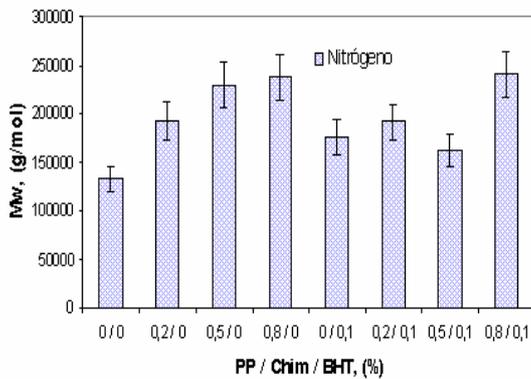
Figura A3. Peso molecular promedio del PP/Chim (0,8%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,8%) y PP/BHT (0,1%). (a) Mn; (b) Mw.



a)

b)

Figura A4. Peso molecular promedio en número del PP/Chim (%) / BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera inerte. (a) 25 kGy; (b) 50 kGy.



a)

b)

Figura A5. Peso molecular promedio en peso del PP/Chim (%) / BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera inerte. (a) 25 kGy; (b) 50 kGy.

ANEXO B. Efecto sinérgico de las muestras PP/Chim/BHT en el índice de flujo.

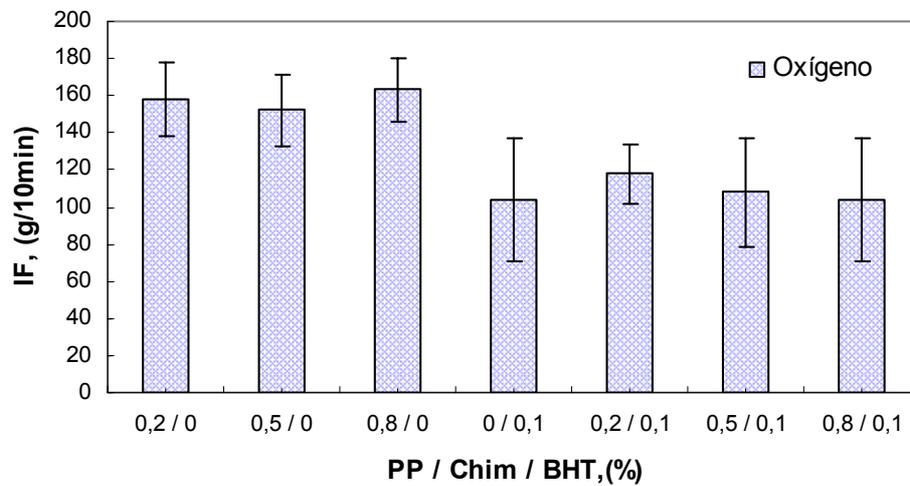


Figura B1. Índice de flujo del PP/Chim (%) / BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno.

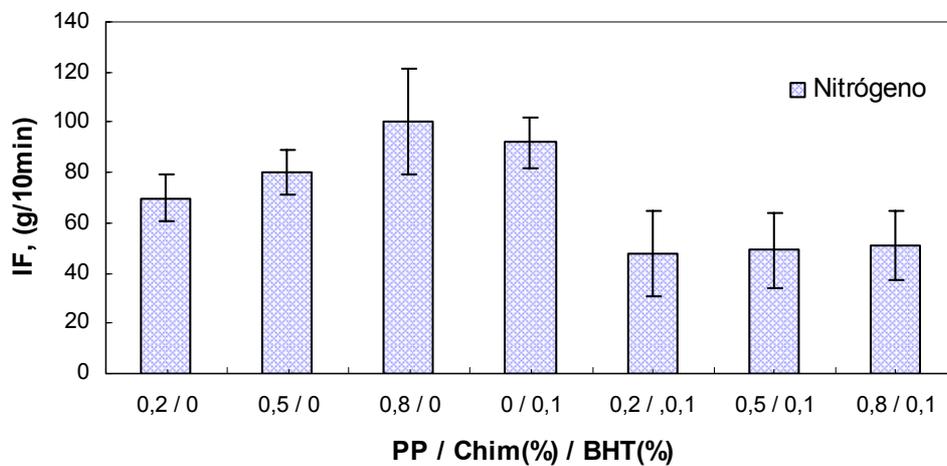


Figura B2. Índice de flujo del PP/Chim (%) / BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera inerte.

ANEXO C. Efecto sinérgico de las muestras PP/Chim/BHT en las propiedades mecánicas.

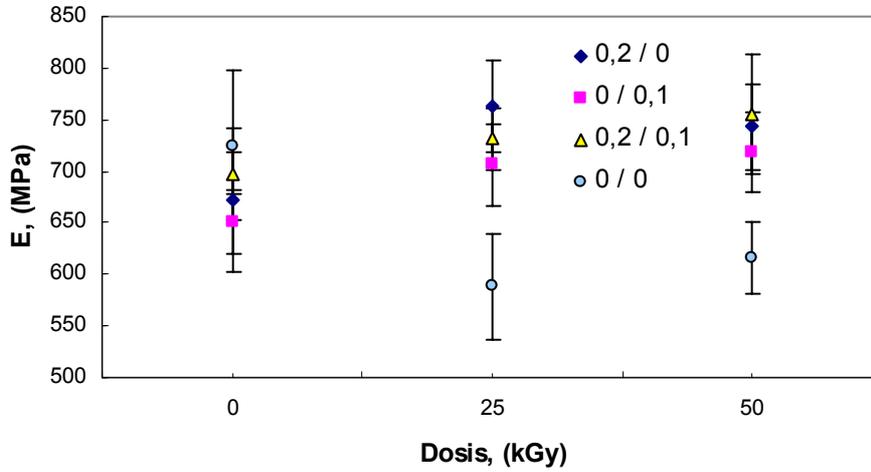


Figura C1. Módulo de Young del PP/Chim (0,2%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,2%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno.

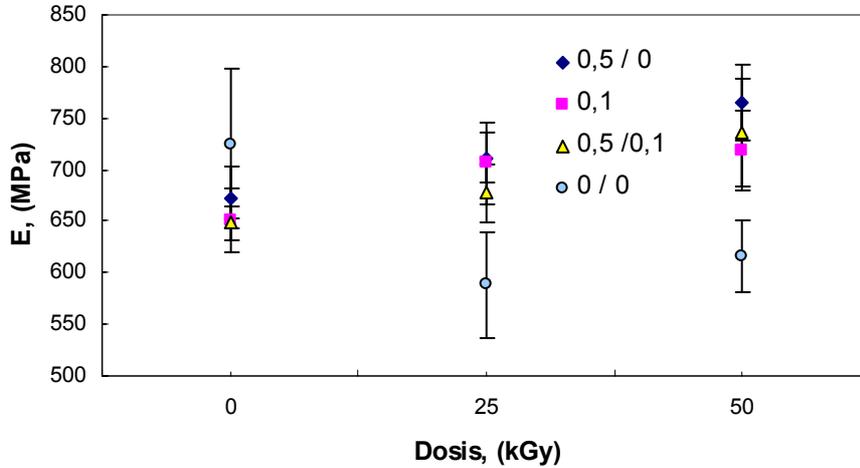


Figura C2. Módulo de Young del PP/Chim (0,5%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,5%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno.

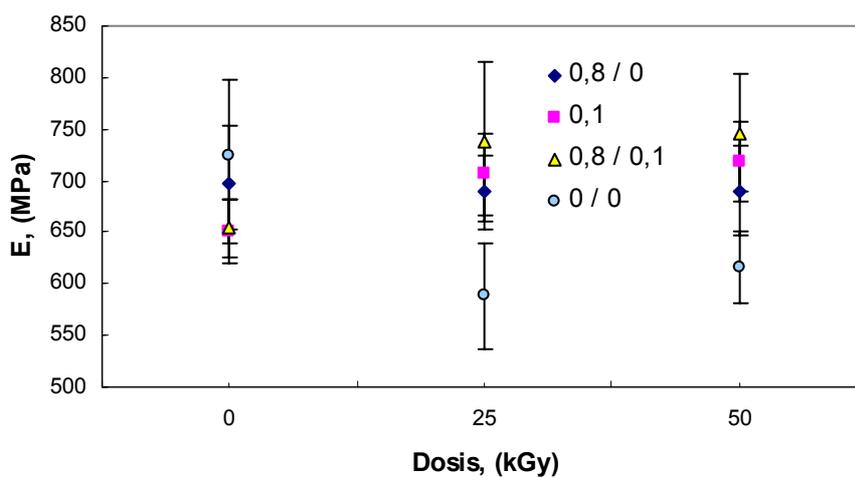


Figura C3. Módulo de Young del PP/Chim (0,8%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,8%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno

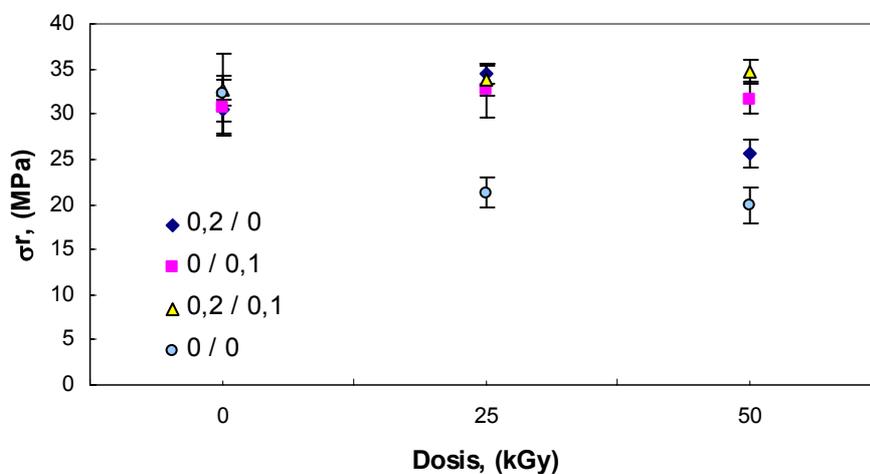


Figura C4. Esfuerzo a la ruptura del PP/Chim (0,2%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,2%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno

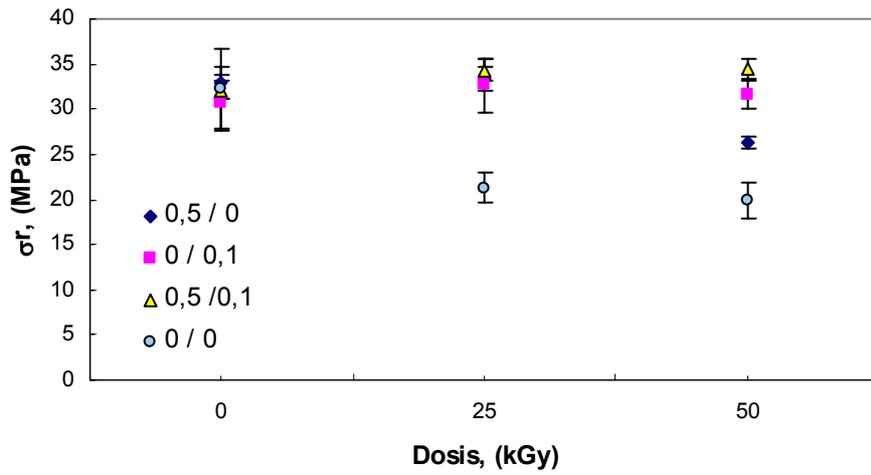


Figura C5. Esfuerzo a la ruptura del PP/Chim (0,5%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,5%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno

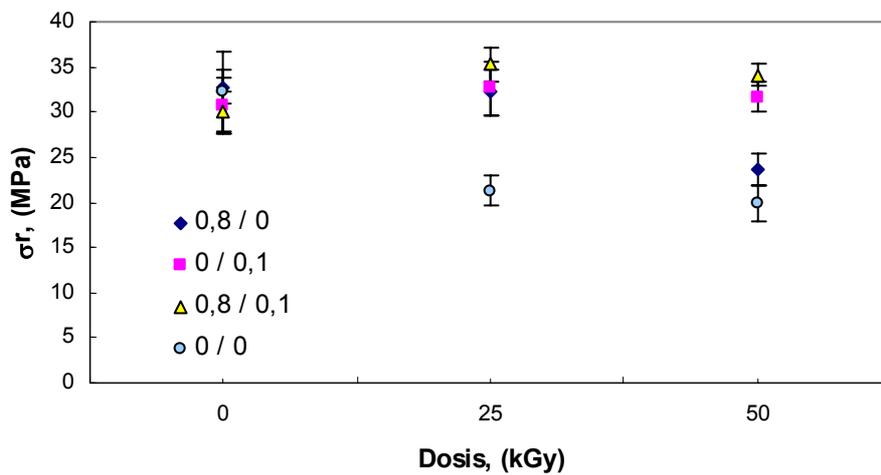


Figura C6. Esfuerzo a la ruptura del PP/Chim (0,8%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,8%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno

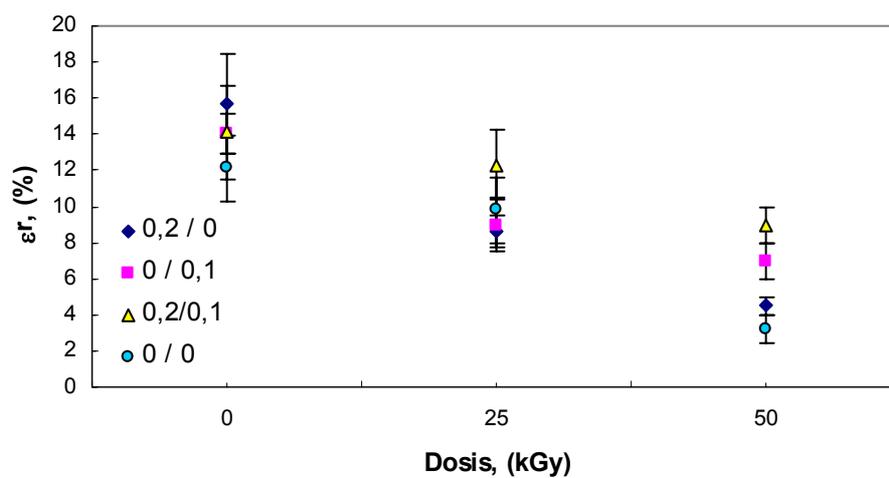


Figura C7. Deformación a la ruptura del PP/Chim (0,2%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,2%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno

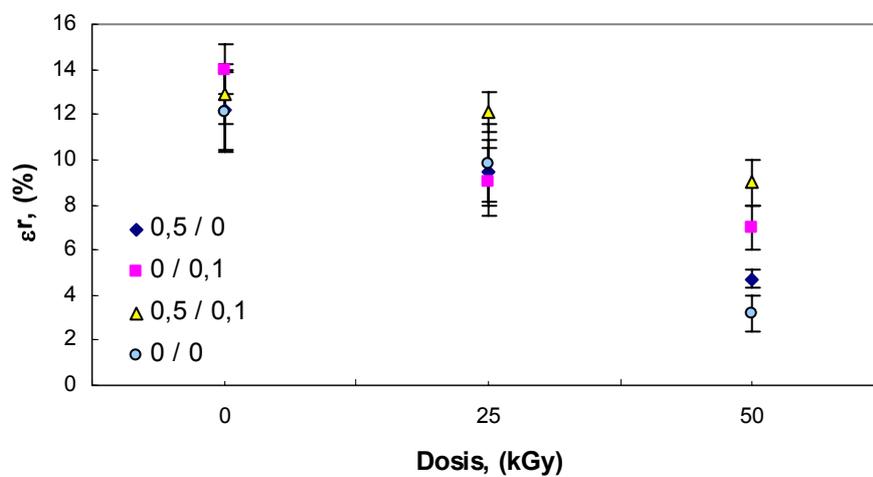


Figura C8. Deformación a la ruptura del PP/Chim (0,5%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,5%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno

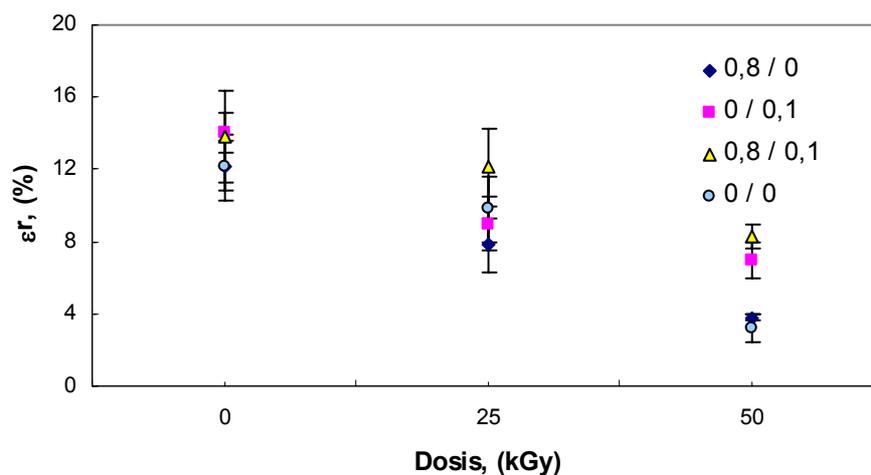


Figura C9. Deformación a la ruptura del PP/Chim (0,8%)/BHT (0,1%) comparado con el PP sin antioxidantes, PP/Chim (0,8%) y PP/BHT (0,1%) irradiado en atmósfera de oxígeno

ANEXO D. Resultados del PP/Chim/BHT/Irg irradiado a 10 kGy.

Tabla D1. Comportamiento del PP/Chim/BHT/Irg irradiado a 10 kGy en atmósfera de oxígeno y nitrógeno.

Atmósfera	Ic, (adim)	IF (g/10min)	Tf (°C)	Tc (°C)	X (%)
Oxígeno	0,05	39,0±5,1	161	111	43
Nitrógeno	0,04	40,6±3,2	163	112	46

Tabla D2. Comportamiento mecánico del PP/Chim/BHT/Irg irradiado a 10 kGy en atmósfera de oxígeno y nitrógeno.

Atmósfera	E (MPa)	σf (MPa)	εf (%)	σr (MPa)	εr (%)
Oxígeno	646±32	33,0±1,2	9,6±0,7	30,3±1,5	13,8±1,4
Nitrógeno	645±17	33,5±0,9	10,2±0,9	31,7±1,2	13,4±1,1

ANEXO E. Resultados del ensayo de DSC de los diferentes sistemas.

Tabla E1. Propiedades térmicas del polipropileno en gránulo y procesado.

PP	Dosis (kGy)	Atmósfera	Tf (°C)	Tc (°C)	X (%)	ΔH_f (J/g)
Pellets	0	Oxígeno	164	112	48	98,75
	0	Oxígeno	165	112	46	94,49
PP	25	Oxígeno	158	111	39	81,6
		Nitrógeno	160	111	42	86,73
	50	Oxígeno	160	111	39	81,12
		Nitrógeno	160	112	40	82,92

Tabla E2. Propiedades térmicas del polipropileno estabilizado con Chimassorb 944.

PP / Chim (%)	Dosis (kGy)	Atmósfera	Tf (°C)	Tc (°C)	X (%)	ΔH_f (J/g)
0,2	0	Oxígeno	166	111	49	102,25
	25	Oxígeno	159	112	39	81,63
		Nitrógeno	160	112	45	94,08
	50	Oxígeno	158	112	39	81,3
		Nitrógeno	160	112	43	89,4
	0,5	0	Oxígeno	165	112	48
25		Oxígeno	159	112	46	95,81
		Nitrógeno	159	112	47	98,26
50		Oxígeno	157	112	45	93,51
		Nitrógeno	157	112	47	97,36
0,8		0	Oxígeno	165	112	47
	25	Oxígeno	159	111	41	85,47
		Nitrógeno	159	111	43	89,18
	50	Oxígeno	157	111	42	85,97
		Nitrógeno	157	111	41	84,6

Tabla E3. Propiedades térmicas del polipropileno estabilizado con BHT.

	<i>Dosis (kGy)</i>	<i>Atmósfera</i>	<i>Tf (°C)</i>	<i>Tc (°C)</i>	<i>X (%)</i>	<i>ΔHf (J/g)</i>
PP / BHT (%)	0		166	111	45	92,91
	25	Oxígeno	160	112	42	86,82
		Nitrógeno	163	112	42	87,53
	50	Oxígeno	160	112	42	87,37
		Nitrógeno	159	111	43	90,08

Tabla E4. Propiedades térmicas del polipropileno estabilizado con Chim/BHT.

PP / Chim/ BHT (%)	<i>Dosis (kGy)</i>	<i>Atmósfera</i>	<i>Tf (°C)</i>	<i>Tc (°C)</i>	<i>X (%)</i>	<i>ΔHf (J/g)</i>
0,2 / 0,1	0	Oxígeno	165	113	44	94,08
	25	Oxígeno	164	113	45	92,91
		Nitrógeno	162	112	43	89,46
	50	Oxígeno	162	112	44	90,79
		Nitrógeno	160	112	42	88,02
	0,5 / 0,1	0	Oxígeno	165	112	47
25		Oxígeno	161	111	43	89,82
		Nitrógeno	162	112	44	90,91
50		Oxígeno	158	111	43	88,12
		Nitrógeno	158	112	45	92,79
0,8 / 0,1		0	Oxígeno	167	112	45
	25	Oxígeno	160	112	42	86,82
		Nitrógeno	162	112	41	84,28
	50	Oxígeno	158	111	41	85,47
		Nitrógeno	159	111	43	89,4

Tabla E5. Propiedades térmicas del polipropileno estabilizado con Fiberstab L112.

PP / Fib (%)	Dosis (kGy)	Atmósfera	Tf (°C)	Tc (°C)	X (%)	ΔH_f (J/g)
0,15	0	Oxígeno	166	114	44	92,16
	25	Oxígeno	160	112	39	80,95
		Nitrógeno	160	112	45	93,69
	50	Oxígeno	157	111	38	78,33
		Nitrógeno	156	111	39	81,4
	0,30	0	Oxígeno	167	111	43
25		Oxígeno	159	112	44	91,77
		Nitrógeno	160	112	44	91,54
50		Oxígeno	157	111	39	81,45
		Nitrógeno	158	111	40	83,53

Tabla E6. Propiedades térmicas del polipropileno estabilizado con SBS.

PP / SBS (%)	Dosis (kGy)	Atmósfera	Tf (°C)	Tc (°C)	X (%)	ΔH_f (J/g)
5	0	Oxígeno	165	111	41	85,39
	25	Oxígeno	160	112	38	78,93
		Nitrógeno	159	111	43	88,72
	50	Oxígeno	158	111	34	71,01
		Nitrógeno	157	111	39	80,69
	10	0	Oxígeno	164	113	40
25		Oxígeno	157	111	36	75,14
		Nitrógeno	161	112	38	77,69
50		Oxígeno	157	111	34	70,08
		Nitrógeno	157	111	37	77,59

Tabla E7. Propiedades térmicas del polipropileno cargado con Montmorillonita.

PP / Mont (%)	Dosis (kGy)	Atmósfera	Tf (°C)	Tc (°C)	X (%)	ΔHf (J/g)
3	0	Oxígeno	163	112	40	83,88
	25	Oxígeno	157	112	41	85,48
		Nitrógeno	157	112	40	82,9
	50	Oxígeno	154	111	43	88,56
		Nitrógeno	155	111	42	87,15

Tabla E8. Propiedades térmicas del sistema PP/Chim/BHT/SBS.

	Dosis (kGy)	Atmósfera	Tf (°C)	Tc (°C)	X (%)	ΔHf (J/g)
PP/Chim/BHT/SBS	0	Oxígeno	165	112	43	88,05
	25	Oxígeno	160	112	41	84,23
		Nitrógeno	160	112	43	89,76

Tabla E9. Propiedades térmicas del sistema PP/Chim/BHT/Irg.

	Dosis (kGy)	Atmósfera	Tf (°C)	Tc (°C)	X (%)	ΔHf (J/g)
PP/Chim/BHT/Irg	0	Oxígeno	166	111	46	94,92
	10	Oxígeno	161	111	46	94,56
		Nitrógeno	163	112	47	96,99
	25	Oxígeno	163	112	43	87,37
		Nitrógeno	162	112	44	90,58

Tabla E10. Propiedades térmicas del sistema PPS900 y PPS900/Chim/BHT/Irg..

	Dosis (kGy)	Atmósfera	Tf (°C)	Tc (°C)	X (%)	ΔHf (J/g)
S900	0	Oxígeno	171	112	53	109,87
	25	Oxígeno	164	111	49	101,61
		Nitrógeno	165	111	52	106,76
S900/Chim/BHT/SBS	0	Oxígeno	166	111	47	96,75
	25	Nitrógeno	166	111	49	102,39
		Oxígeno	166	112	46	95,57

ANEXO F. Valores del Ic de los diferentes sistemas.

Tabla F1. Índice de carbonilo del PP sin estabilizar y estabilizado con antioxidantes y/o cargas a diferentes dosis y atmósferas de radiación gamma.

Muestras	Ic ($\pm 0,01$)				
	0 kGy	25 kGy		50 kGy	
		Oxígeno	Nitrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
PP (gránulo)	0,03				
PP (rheomix)	0,12	0,16	0,15	0,50	0,21
PP/Chim					
0,2	0,02	0,03	0,03	0,16	0,14
0,5	0,02	0,03	0,03	0,06	0,08
0,8	0,03	0,06	0,07	0,11	0,13
PP/BHT					
0,1	0,03	0,04	0,03	0,19	0,13
PP/Chim/BHT					
0,2/0,1	0,02	0,03	0,03	0,08	0,07
0,5/0,1	0,01	0,02	0,02	0,06	0,06
0,8/0,1	0,03	0,02	0,02	0,08	0,08
PP/Fib					
0,15	0,03	0,13	0,09	0,41	0,41
0,3	0,07	0,13	0,11	0,28	0,27
PP/SBS					
5	0,02	0,06	0,03	0,14	0,13
10	0,04	0,11	0,02	0,19	0,09
PP/Mont					
3	0,22	0,33	0,30	0,95	0,43
PP/Chim/BHT/SBS					
0,2/0,1/5	0,05	0,08	0,06		
PPS900					
SE	0,16	0,24	0,19		
CE	0,16	0,17	0,15		

Tabla F2. Índice de carbonilo del PP/Chim/BHT/Irg a diferentes dosis y atmósferas de radiación gamma.

		Ic ($\pm 0,01$)				
		0 kGy	10 kGy		25 kGy	
PP/Chim/BHT/Irg			Oxígeno	Nitrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
0,2/0,1/4,5		0,04	0,05	0,04	0,07	0,09

ANEXO G. Valores del peso molecular promedio de los diferentes sistemas.

Tabla G1. Peso molecular promedio en número del PP sin estabilizar y estabilizado con antioxidantes a diferentes dosis y atmósferas de radiación gamma.

Muestras		Mn (g/mol)				
		0 kGy	25 kGy		50 kGy	
			Oxígeno	Nitrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
PP (gránulo)		97244				
PP (rheomix)		32111	13038	22601	8155	9818
PP/Chim						
0,2	40271	19325	25597	9463	9544	
0,5	65101	15958	29441	12584	15490	
0,8	35432	29622	41300	20555	19847	
PP/BHT						
0,1	43615	19719	25886	18585	23204	
PP/Chim/BHT						
0,2/0,1	37050	21057	22004	12382	25373	
0,5/0,1	35745	22119	19642	16056	23005	
0,8/0,1	37381	29334	26628	16538	22257	

Tabla G2. Peso molecular promedio en peso del polipropileno sin estabilizar y estabilizado con antioxidantes a diferentes dosis y atmósferas de radiación gamma

Muestras	Mw (g/mol)				
	0 kGy	25 kGy		50 kGy	
		Oxígeno	Nitrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
PP (gránulo)	470127				
PP (rheomix)	303429	109366	132287	44214	77234
PP/Chim					
0,2	345396	134937	192075	45570	105947
0,5	387045	152771	229419	110761	156377
0,8	290347	153445	237432	145319	149610
PP/BHT					
0,1	402221	124435	175488	112586	137581
PP/Chim/BHT					
0,2/0,1	354816	179619	191277	98258	165984
0,5/0,1	361639	156530	162423	104628	158988
0,8/0,1	328051	206671	240484	133643	164133