

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE LAS VITAMINAS C, E Y
DEL AMINOÁCIDO DL-METIONINA COMO
ANTIOXIDANTES EN LA ESTABILIZACIÓN DEL
POLIPROPILENO ESTERILIZADO CON RADIACIÓN
GAMMA**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. De Abreu D., Liz I.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE LAS VITAMINAS C, E Y DEL AMINOÁCIDO DL-METIONINA COMO ANTIOXIDANTES EN LA ESTABILIZACIÓN DEL POLIPROPILENO ESTERILIZADO CON RADIACIÓN GAMMA

TUTORES: Prof. Carmen Albano (UCV, IVIC)

Prof. Rosestela Perera (USB)

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. De Abreu D., Liz I.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

DEDICATORIA

Este logro tan importante en mi vida, se lo dedico primeramente a DIOS, por ayudarme a enfrentar todas las adversidades que se presentaron a lo largo de mi carrera. TE AMO!!!!

A mis padres Emilda Devia y Antonio Abreu y mis hermanas Yusmary y Cindy por su apoyo incondicional en todo momento. Los adoro muchísimo!!!!

AGRADECIMIENTOS

A DIOS, por escucharme en todo momento y por haberme brindado la oportunidad de cumplir uno de mis grandes sueños.

A mis padres, Emilda Devia y Antonio Abreu por su comprensión, apoyo y paciencia.

A mí familia en general, por estar siempre pendiente de mi, apoyándome en todo momento.

A la ilustre Universidad Central de Venezuela, por brindarme la oportunidad de graduarme como Ingeniero Químico en la mejor casa de estudio del país.

A la Prof. Carmen Albano, por recibirme como tesista en el IVIC, y por su asesoría y apoyo incondicional durante el desarrollo del proyecto.

A la Prof. Rosestela Perera, por su gran colaboración y asesoría.

A mis compañeros del Laboratorio de Polímeros, Edgar, Yanixia, Wendy y Bárbara, por su gran ayuda para lograr culminar exitosamente éste proyecto.

A mis amigas del laboratorio Rita y Carolina, por estar ahí conmigo durante la realización del trabajo, y por brindarme su ayuda en todo momento.

Al grandioso Yanis, por sus ocurrencias, las cuales me hicieron reír mucho.

A Luís Daniel, por su apoyo durante la realización de éste trabajo de investigación, y además por sus ocurrencias y locuras durante su estadía en el IVIC, que me hicieron disfrutar mucho de su compañía. Te quiero mucho.

A mis jurados Leonardo Oropeza y Janette González por aportar sus consejos y sugerencias para el desarrollo del mismo.

A todos mis profesores, Armando Vizcaya, Jhonny Vasquez, Wadou Bare, Andres Rosales, Yeyo, quienes me transmitieron sus conocimientos, los cuales hicieron posible cumplir una de las grandes metas de mi vida.

Los Quiero mucho a todos!!!! Y Mil gracias!!!

De Abreu D., Liz I.

**ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE LAS VITAMINAS C, E Y DEL
AMINOÁCIDO DL-METIONINA COMO ANTIOXIDANTES EN LA
ESTABILIZACIÓN DEL POLIPROPILENO ESTERILIZADO CON
RADIACIÓN GAMMA**

Tutores Académicos: Prof. Carmen Albano, Prof. Rosestela Perera.

**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería
Química. Año 2008, 128 p.**

Palabras Claves: Polipropileno, Antioxidantes, Radiación Gamma.

Resumen. En el presente trabajo de investigación se evaluó el desempeño de tres distintos aditivos como posibles estabilizantes del polipropileno ante la radiación gamma. Tales compuestos poseen una estructura molecular que les permite neutralizar parte de los radicales libres formados durante la irradiación, o también mediante la descomposición de los hidroperóxidos en productos estables, y de esta forma minimizar los efectos negativos que se producen en el polímero. En cuanto a la metodología utilizada, se analizaron dos técnicas de procesamiento (solución y ultrasonido) para realizar las respectivas mezclas de polipropileno con los aditivos, siendo el proceso óptimo el de solución, debido a que durante el mismo no ocurre prácticamente degradación. Las formulaciones obtenidas se irradiaron a 25 kGy y luego fueron caracterizadas por medio de la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Cromatografía de Permeación de Geles (GPC), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), análisis Termogravimétrico y ensayos de tracción.

La incorporación de distintas concentraciones de estos compuestos no originó un retardo en la formación de grupos carbonilo, así como tampoco evitó la disminución del peso molecular y/o las escisiones de cadena. Sin embargo, en los ensayos térmicos se observó un aumento de la temperatura de cristalización, lo cual es indicativo de que los aditivos actúan como agentes nucleantes, lo cual se evidencia además en una exoterma de cristalización menos ancha, así como también en una endoterma de fusión más homogénea, debido a que para una cierta concentración de esos compuestos, se elimina en gran medida el segundo máximo de mayor temperatura de fusión. En cuanto a los ensayos de tracción, se produjo en cierta parte un aumento de la rigidez del polímero producto del efecto nucleante, donde a su vez, la deformación y el esfuerzo a la ruptura presentaron una notable disminución, en comparación con el polímero puro. Por lo tanto, se concluye que los distintos aditivos utilizados no actuaron como antioxidantes, sino más bien como agentes nucleantes. Finalmente, a raíz de los resultados obtenidos, se recomienda realizar pruebas morfológicas a las muestras, así como estudios de calorimetría diferencial de barrido aplicando la técnica de nucleación y recocido en etapas sucesivas, de manera de caracterizar las poblaciones cristalinas producidas. También se recomienda hacer análisis de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), para estudiar la cinética de decaimiento de electrones. Por último, sería aconsejable realizar el mezclado de algunas formulaciones en fundido, utilizando para ello un mezclador interno.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
OBJETIVOS	3
Objetivo General	3
Objetivos Específicos	3
CAPITULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
POLIPROPILENO	4
RADIACIÓN GAMMA	6
Radiación Gamma como método de esterilización	7
Efecto de la Radiación Gamma en el Polipropileno	8
RADIACIÓN ULTRASÓNICA	12
ANTIOXIDANTES	13
Vitamina E	14
Vitamina C	16
Aminoácidos	18
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA MEZCLAS DE PP/ANTIOXIDANTES	20
Análisis Térmico	20
Cromatografía de Permeación de Geles (GPC)	24
Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	26
Propiedades Mecánicas	27
ANTECEDENTES	31
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA	38
POLÍMEROS	38
REACTIVOS Y SOLVENTES	39
EQUIPOS	40
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	41
Preparación de las soluciones	41
Proceso de optimización para la preparación de las formulaciones	41

Proceso de recuperación del polipropileno.....	44
Preparación de las formulaciones.....	45
Irradiación Gamma.....	46
Caracterización de las muestras	46
CAPÍTULO IV.RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
Efecto del procesamiento en el polipropileno.....	55
Efecto de la radiación gamma en el polipropileno sin estabilizar.....	58
Sistemas de polipropileno con aditivos.	65
Formulaciones de polipropileno con Vitamina E.....	65
Formulaciones de polipropileno con Aminoácido (DL-Metionina).	72
Formulaciones de polipropileno con Vitamina C	78
Formulaciones de polipropileno con Vitamina E y Aminoácido.....	84
Formulaciones de polipropileno con Vitamina E y C.	90
Formulaciones de polipropileno con Aminoácido y Vitamina C.	96
Comparación de las formulaciones de polipropileno con los distintos aditivos.....	103
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	105
CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES	107
CAPÍTULO VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
CAPÍTULO VIII. APÉNDICES	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura Química del Polipropileno (PP).....	4
Figura 2. Proceso de entrecruzamiento de dos moléculas de Polipropileno.....	8
Figura 3. Esquema de autooxidación de los polímeros	9
Figura 4. Formación de secuencia de hidroperóxidos en PP	10
Figura 5. Esquema de descomposición del carbono terciario para producir alcohol y cetona	11
Figura 6. Esquema de oxidación del carbono primario para producir aldehídos .	11
Figura 7. Estructura molecular del α - Tocoferol (Vitamina E).....	14
Figura 8. Mecanismo de acción de la Vitamina E.....	15
Figura 9. Estructura molecular del ácido ascórbico (Vitamina C).....	16
Figura 10. Oxidación del ácido ascórbico a ácido deshidroascórbico.....	17
Figura 11. Mecanismo de acción de la Vitamina C.....	17
Figura 12. Mecanismo sinérgico de la Vitamina C para regenerar la Vitamina E.....	18
Figura 13. Estructura molecular del aminoácido DL-Metionina	19
Figura 14. Diagrama de un calorímetro diferencial de barrido (DSC).....	22
Figura 15. Termograma de DSC de un polímero semicristalino.....	22
Figura 16. Curva típica de TGA.	24
Figura 17. Modelo de columna cromatográfica para GPC.	25
Figura 18. Curva de distribución de pesos moleculares	26
Figura 19. Espectro Infrarrojo característico del PP.....	27
Figura 20. Curva esfuerzo-deformación	28
Figura 21. Efectos de las condiciones de ensayo en la curva esfuerzo-deformación.....	30
Figura 22. Gránulos de Polipropileno.....	38
Figura 23. Ultrasonido usando el reactor.	42
Figura 24. Ultrasonido usando un beaker redondo en lugar del reactor.	43
Figura 25. Sistema para realizar las formulaciones.....	44
Figura 26. Prensa hidráulica Carver Modelo C.....	48

Figura 27. Magna-IR 560, Nicolet.....	49
Figura 28. Cromatógrafo de permeación de geles.....	50
Figura 29. Calorímetro diferencial de barrido DSC 822° Mettler Toledo.	51
Figura 30. Equipo TGA/SDTA 851° Mettler Toledo.	52
Figura 31. Máquina de Ensayos Universales Lloyd, modelo EZ20.	54
Figura 32. Espectro de FTIR del polipropileno.....	56
Figura 33. Distribución de pesos moleculares del polipropileno sin procesar y procesado en ultrasonido y en solución.	57
Figura 34. Distribución de pesos moleculares del polipropileno sin irradiar e irradiado a 25 kGy.	60
Figura 35. Comportamiento del peso molecular promedio en número y en peso del polipropileno sin irradiar (PP) e irradiado a 25 kGy (PP-IR).....	60
Figura 36. Endoterma de fusión del polipropileno sin irradiar (PP) e irradiado (PP-IR).	62
Figura 37. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio de las muestras de polipropileno con y sin Vitamina E, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) Mn; (b) Mw.	66
Figura 38. Comportamiento térmico de las muestras de polipropileno irradiado con y sin Vitamina E, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) Tc; (b) Tf; (c) Xc; (d) Ea.	68
Figura 39. Exotermas de cristalización del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Vitamina E.....	69
Figura 40. Endotermas de fusión del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Vitamina E.....	70
Figura 41. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles de las muestras de polipropileno con y sin Vitamina E, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) E; (b) σ_r ; (c) ϵ_r	71
Figura 42. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio de las muestras de polipropileno con y sin Aminoácido (DL-Metionina), comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) Mn; (b) Mw.	74
Figura 43. Comportamiento térmico de las muestras de polipropileno irradiado con y sin	75

Figura 44. Exotermas de cristalización del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Aminoácido (DL-Metionina).....	76
Figura 45. Endotermas de fusión del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Aminoácido (DL-Metionina).....	77
Figura 46. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles del polipropileno sin estabilizar y estabilizado con Aminoácido, comparado con el polímero sin irradiar. (a) E; (b) σ_r ; (c) ϵ_r	78
Figura 47. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio del polipropileno sin estabilizar y estabilizado con Vitamina C comparado con el polímero sin irradiar. (a) Mn; (b) Mw.	80
Figura 48. Comportamiento térmico del polipropileno irradiado con y sin Vitamina C, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) Tc; (b) Tf; (c) Xc; (d) Ea.....	81
Figura 49. Exotermas de cristalización del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Vitamina C.....	82
Figura 50. Endotermas de fusión del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Vitamina C.....	83
Figura 51. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles del polipropileno sin estabilizar y estabilizado con Vitamina C, comparado con el polímero sin irradiar. (a) E; (b) σ_r ;	84
Figura 52. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio de las muestras de polipropileno con y sin Vitamina E /Aminoácido, comparado con el polímero sin irradiar. (a) Mn;.....	86
Figura 53. Comportamiento térmico del polipropileno irradiado con y sin Vitamina E/Aminoácido, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) Tc; (b) Tf; (c) Xc; (d) Ea.	87
Figura 54. Exotermas de cristalización del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Vitamina E/Aminoácido.....	88
Figura 55. Endotermas de fusión del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Vitamina E/Aminoácido.....	89

Figura 56. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles del polipropileno con y sin Vitamina E/Aminoácido, comparado con el polímero sin irradiar (puro).....	90
Figura 57. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio del polipropileno con y sin Vitaminas E /C, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) Mn; (b) Mw.	92
Figura 58. Comportamiento térmico del polipropileno irradiado con y sin Vitaminas E / C, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) Tc; (b) Tf; (c) Xc; (d) Ea.	93
Figura 59. Exotermas de cristalización del polipropileno sin irradiar e irradiado con y sin Vitaminas E / C.....	94
Figura 60. Endotermas de fusión del polipropileno sin irradiar e irradiado con y sin Vitaminas E / C.	95
Figura 61. Efecto de la ir radiación en las propiedades tensiles del polipropileno con y sin Vitaminas E / C, comparado con el polímero sin irradiar (puro).	96
Figura 62. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio del polipropileno con y sin Aminoácido/Vitamina C, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) Mn; (b) Mw.	98
Figura 63. Comportamiento térmico del polipropileno irradiado con y sin Aminoácido/Vitamina C, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) Tc; (b) Tf; (c) Xc; (d) Ea.	99
Figura 64. Exotermas de cristalización del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Aminoácido/Vitamina C.....	100
Figura 65. Endotermas de fusión del polipropileno sin irradiar e irradiado con y sin Aminoácido/Vitamina C.....	101
Figura 66. Efecto de la ir radiación en las propiedades tensiles del polipropileno con y sin Aminoácido/Vitamina C, comparado con el polímero sin irradiar (puro).....	102

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del Polipropileno J700.	38
Tabla 2. Propiedades de los antioxidantes	39
Tabla 3. Especificación de la decalina	40
Tabla 4. Matriz de estudio.....	45
Tabla 5. Ciclo de moldeo por compresión.	48
Tabla 6. Valores de índice de carbonilo (Ic) para el polipropileno sin procesar y procesado.....	56
Tabla 7. Comportamiento de las propiedades térmicas y del grado de cristalinidad del polipropileno sin procesar y procesado.....	58
Tabla 8. Valores de índice de carbonilo del polipropileno sin irradiar e irradiado a 25 kGy.....	59
Tabla 9. Índice de dispersión del polipropileno sin irradiar e irradiado.	61
Tabla 10. Efecto de la irradiación en el comportamiento térmico (DSC) del polipropileno.	61
Tabla 11. Efecto de irradiación en la Ea del polipropileno.	63
Tabla 12. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles del polipropileno.	63
Tabla 13. Efecto de la irradiación en el índice de carbonilo de las formulaciones de Polipropileno/Vitamina E.	65
Tabla 14. Efecto de la irradiación en el índice de carbonilo de las formulaciones de Polipropileno/Aminoácido.....	73
Tabla 15. Efecto de la irradiación en el índice de carbonilo de las formulaciones de Polipropileno/Vitamina C.....	79
Tabla 16. Efecto de la irradiación en el índice de carbonilo de las formulaciones de Polipropileno/Vitamina E/Aminoácido.....	85
Tabla 17. Efecto de la irradiación en el índice de carbonilo de las formulaciones de Polipropileno/Vitamina E/Vitamina C.	91
Tabla 18. Efecto de la irradiación en el índice de carbonilo de las formulaciones de Polipropileno/Aminoácido/Vitamina C.....	97

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente los polímeros son utilizados en una gran variedad de aplicaciones, llegando incluso a reemplazar ciertos materiales como el hierro, el acero, la madera y el cuero. Tal es el caso del polipropileno (PP), un tipo de resina termoplástico que presenta una serie de cualidades que hacen que sea de gran importancia en la fabricación de diversos artículos médicos (jeringas, lentes, batas quirúrgicas, etc), debido a que es un material fácil de procesar que ofrece una alta resistencia química y presenta una alta temperatura de fusión, además de relativo bajo costo.

Los instrumentos médicos que se utilizan en el diagnóstico o tratamiento de un paciente, especialmente los que pueden penetrar la barrera protectora de la piel, deben estar completamente exentos de gérmenes. Por ello, el uso inadvertido de artículos médicos no estériles, puede transmitir una infección por contagio o, en el peor de los casos, causar la muerte, contradiciendo en ambos casos el objetivo de la medicina. Por lo tanto, para garantizar que tales materiales se encuentren libres de bacterias, se han utilizado diversos métodos químicos y físicos de esterilización, sin embargo, uno de los métodos más efectivos es la radiación con rayos gamma.

La esterilización mediante rayos gamma es una tecnología que ha sido identificada como una alternativa segura para reducir la carga microbiana de una forma eficaz y sin efectos nocivos para el ser humano. Sin embargo, cuando los polímeros son sometidos a las radiaciones ionizantes, los principales efectos químicos observados son la reticulación o entrecruzamiento y la ruptura de la cadena principal, originando alteraciones en la estructura molecular y en las propiedades de los mismos.

Específicamente, el Polipropileno (PP) no es conveniente esterilizarlo a altas dosis de radiación (a partir de 25 kGy) en presencia de oxígeno, debido a que se producen daños, dando lugar a una disminución de su vida útil como consecuencia de una severa fragilidad y decoloración, la cual tiende a empeorar con el tiempo.

Por esta razón, se plantea la necesidad de añadirle al polímero algún tipo de aditivo que actúe como antioxidante, como son las Vitaminas C, E, y un Aminoácido (DL-Metionina), los cuales pueden ser capaces de disminuir los procesos degradativos que ocurren en el polipropileno, y de esta forma neutralizar parte de los radicales libres formados durante la radiación, o también mediante la descomposición de los hidroperóxidos en productos estables, y así minimizar los efectos negativos que se producen.

En Venezuela este tipo de investigación es escasa, y por lo tanto, al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), dedicado a generar nuevos conocimientos de investigación, le resulta completamente interesante a nivel científico-tecnológico. Es por ello, que el presente Trabajo Especial de Grado tiene como objetivo evaluar el desempeño de estos antioxidantes en la estabilización del polipropileno, cuando es esterilizado con radiación gamma. Para ello, se emplearán diversas técnicas de caracterización de polímeros, como son: los ensayos térmicos, mecánicos, espectroscopía de infrarrojo y cromatografía de permeación de geles.

OBJETIVOS

Los objetivos considerados para el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado son los siguientes:

Objetivo General

Estudiar la eficiencia de las Vitaminas C, E y un Aminoácido (DL- Metionina) como antioxidantes en la estabilización del polipropileno (PP), cuando es esterilizado con radiación gamma, a la dosis de 25 kGy.

Objetivos Específicos

- a) Optimizar las condiciones de mezclado del Polipropileno con los diferentes antioxidantes.
- b) Evaluar la eficiencia de los antioxidantes, a diferentes concentraciones, sobre el polipropileno irradiado a 25 kGy.
- c) Evaluar el posible efecto sinérgico de una combinación de los antioxidantes a distintas concentraciones, sobre el polipropileno irradiado a 25 kGy.
- d) Comparar el comportamiento del polímero irradiado puro y con los antioxidantes, por medio de los ensayos térmicos, mecánicos, cromatografía de permeación de geles (GPC), y espectroscopía de infrarrojo (FTIR).
- e) Determinar el porcentaje óptimo de antioxidantes a usar para cada caso, en base a los resultados de ensayos térmicos, mecánicos, cromatografía de permeación de geles (GPC) y espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

CAPITULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

POLIPROPILENO

El polipropileno es un polímero termoplástico muy versátil parcialmente cristalino, que se obtiene de la polimerización del propileno (o propeno). Posee un buen equilibrio de resistencia térmica y química, excelentes propiedades mecánicas y eléctricas así como facilidad de procesamiento. Pertenece al grupo de las poliolefinas y es utilizado en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen empaques para alimentos, tejidos, equipo de laboratorio, artículos médicos, componentes automotrices y películas transparentes. Tiene gran resistencia contra diversos solventes químicos, así como contra álcalis y ácidos (Rubin, 1998). La estructura de su unidad repetitiva es la que se muestra en la figura 1.

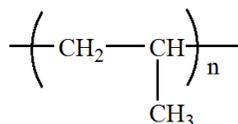


Figura 1. Estructura Química del Polipropileno (PP).

Al polimerizar la molécula de polipropileno (PP), ésta puede adoptar tres estructuras diferentes dependiendo de la posición del grupo metilo, las cuales son:

- Isotáctica: cuando el grupo lateral (metilo), se encuentran al mismo lado de la cadena principal del polímero.
- Sindiotáctica: cuando el grupo lateral (metilo), se encuentran en lados alternos de la cadena principal del polímero.
- Atáctica: cuando el grupo lateral (metilo), se encuentran situado al azar a los lados de la cadena principal (Wade, 2004).

Los catalizadores Ziegler-Natta poseen centros activos que permiten el proceso de polimerización del polipropileno, de manera que cada nueva molécula de propileno se incorpora a la cadena polimérica en una forma regular,

geométricamente idéntica a las anteriores en lo que se refiere a grupos metilo, obteniéndose de esta manera la estructura isotáctica del mismo en un 94 a 97 % (Rubin, 1998).

A continuación se presentan algunas propiedades que se consideran ventajas inherentes del PP, entre las cuales se tienen (Rubin, 1998):

- Bajo peso específico (densidad 0,905 gr /ml).
- Excelente resistencia química.
- Alta temperatura de fusión (comparado con otros plásticos de alto consumo).
- Buen balance rigidez/tenacidad.
- Procesable por muchos métodos de transformación.
- Gran variedad de clases especiales.
- Excelentes propiedades dieléctricas.
- Bajo costo (especialmente por unidad de volumen).
- De carácter químico inerte.
- Resistente a la humedad

Propiedades que se consideran desventajas del PP:

- Inflamabilidad.
- Fragilidad a bajas temperaturas.
- Rigidez moderada.
- Dificultad para imprimir, pintar y pegar.
- Baja resistencia UV y a los ataques oxidantes.
- Reducida productividad en extrusión (comparado con resinas blandas y amorfas).
- Nebulosidad (falta de transparencia).
- Baja resistencia cuando está fundido.

El polipropileno es el más liviano de los polímeros termoplásticos, además de ser uno de los más importantes en cuanto a aplicación. Por otra parte, su alta

cristalinidad le confiere una elevada resistencia a la tracción, rigidez y dureza. Además, su alto punto de fusión permite que las piezas moldeadas puedan ser esterilizables. A bajas temperaturas el polipropileno es sensible al impacto, debido a la presencia de una transición dominante alrededor de 0 °C, lo cual conduce a una pérdida de rigidez en las cercanías de esta temperatura (Billmeyer, 1975).

RADIACIÓN GAMMA

Es un tipo de radiación ionizante de naturaleza electromagnética, cuyas partículas o fotones procedentes de los átomos, desde su núcleo, poseen la energía suficiente para ionizar la materia, desplazando los electrones de sus órbitas. Es decir, el electrón puede ser liberado de los átomos y se produce la formación de un par de iones, el negativo (el electrón libre) y el positivo (el átomo sin al menos uno de sus electrones), o el traslado a orbitales atómicos de mayor energía generando un átomo en estado excitado. Por lo tanto, las radiaciones se producen cuando un átomo en estado excitado libera energía emitiendo fotones para pasar a su estado fundamental.

La fuente más comúnmente utilizada de rayos Gamma es el Cobalto 60. Los diversos productos y sustancias son tratados con energía ionizante en una instalación conocida como irradiador o planta de irradiación (Wylie, 1984).

La interacción de los rayos gamma con la materia se puede efectuar de tres maneras:

- Por el efecto fotoeléctrico, el fotón transfiere toda su energía a un electrón del material donde impacta.
- Por efecto Compton, el fotón transfiere parte de su energía a un electrón de dicho material, obteniendo un fotón de menor energía y un electrón excitado que es expulsado.
- Por producción de parejas electrón y positrón (partícula de masa y carga igual al electrón, pero de signo positivo), en el cuál materializa un fotón del rayo gamma en un par del electrón-positrón (Wylie, 1984).

Radiación Gamma como método de esterilización

La radiación deposita energía en cualquier material de manera muy eficiente, y por lo tanto, puede romper cualquier enlace químico mejor que el calor o las reacciones químicas convencionales. Entonces, pueden producirse de este modo reacciones químicas muy diferentes a las normales. Cualquier organismo como bacterias, virus, esporas de hongos etc, se ven afectados por estas reacciones químicas y con ello se logra su destrucción. Un mecanismo para esto puede ser que la radiación dañe directamente partes sensibles del microorganismo, como el ADN o alguna membrana vital. Otra posibilidad, es que la radiación produzca en agua u otros materiales, radicales libres que pueden producir nuevos compuestos químicos. En el agua por ejemplo, pueden formarse radicales H y OH, que luego al reaccionar forman H₂O₂, peróxido de hidrógeno, por citar el ejemplo más sencillo. Al suceder esto millones de veces en un organismo, éste puede morir.

En el caso de la esterilización de productos médicos, la radiación compite favorablemente con otros métodos, debido a que por un lado ahorra energía. Aunque el costo inicial de un irradiador sea alto, su vida útil es larga y se puede procesar una gran cantidad de diversos productos. Por lo tanto, abre la posibilidad de almacenar, por largos períodos de tiempo productos estériles, como jeringas y otros objetos desechables. Las jeringas se sellan dentro de pequeños empaques de plástico, luego se irradian para eliminar todo microorganismo, pues la radiación penetra en el empaque. El producto esterilizado y sellado se puede almacenar, transportar y comercializar, sin que se requiera para su uso más que romper los empaques.

Además, el proceso ha venido a desplazar en buena medida a la esterilización repetida con autoclaves en los hospitales, que es engorrosa y puede no ser confiable. Otra virtud de la radiación, es que no contamina, a diferencia del uso de compuestos químicos. La toxicidad de estos compuestos, como el óxido de etileno es lo que hace que esterilicen, pero después de usarse se desechan y de un modo u otro pasan al medio ambiente, para sumarse a la

gran gama de desechos químicos que poco a poco lo están afectando.
(Aragó, 2006)

Efecto de la Radiación Gamma en el Polipropileno

Las emisiones ionizantes poseen la capacidad de originar la ruptura de algún vínculo o enlace químico, originando el rompimiento de la cadena principal de una macromolécula (escisión de cadenas), dando como resultado macrorradicales, los cuales inmediatamente se pueden recombinar para producir nuevamente macromoléculas.

Otros macrorradicales pueden combinarse y conducir a la formación de entrecruzamiento entre moléculas lineales, originando una red tridimensional que conlleva al aumento del peso molecular y de la porción amorfa del mismo. Cuando la radiación toma lugar en presencia de oxígeno, todos los procesos son considerablemente más complejos, ya que la oxidación produce la formación de nuevos grupos funcionales como consecuencia de la descomposición de los peróxidos. Los peróxidos no son suficientemente estables y en muchos casos se descomponen con el calor. Por ello, el efecto del entrecruzamiento puede desaparecer durante el calentamiento a 100-120 °C.

En la figura 2, se observa el efecto de entrecruzamiento que se origina por la ruptura del enlace C-H de moléculas adyacentes. Para polímeros saturados e insaturados, la energía necesaria para la formación de un enlace entrecruzado es de 20 a 30 (eV) y es independiente de la longitud de la cadena polimérica (Nikitina et al, 1963).

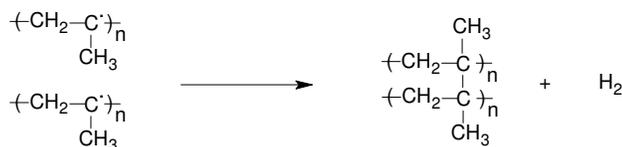


Figura 2. Proceso de entrecruzamiento de dos moléculas de Polipropileno
(Nikitina et al, 1963).

Por lo tanto, la forma en la que el polímero se degrada, va a depender de la energía de los enlaces químicos en la estructura, es decir, de las irregularidades moleculares como ramificaciones y ciertos grupos laterales. Para el caso del polipropileno presenta un grupo CH₃, que contribuye a disminuir la energía de los enlaces. Además, la formación de una red de estructuras y de escisión de cadenas, depende de las condiciones de irradiación, es decir, presencia de aire o nitrógeno en el medio de irradiación, intensidad y velocidad de irradiación, lo cual afecta las propiedades físicas y mecánicas del polímero (Nikitina et al, 1963).

En este sentido, durante la radiación, la atmósfera utilizada (aire) puede influir en el proceso degradativo, debido a que promueve la reacción de oxidación del polímero y rompimiento de cadena. Esto ocurre porque los radicales libres formados durante la radiación 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 incrementa la producción de radicales peróxidos, lo cual ocurre especialmente cuando las velocidades de irradiación son bajas (Martakis et al,1994). En la figura 3, se presenta un esquema general del proceso de autooxidación de los polímeros.

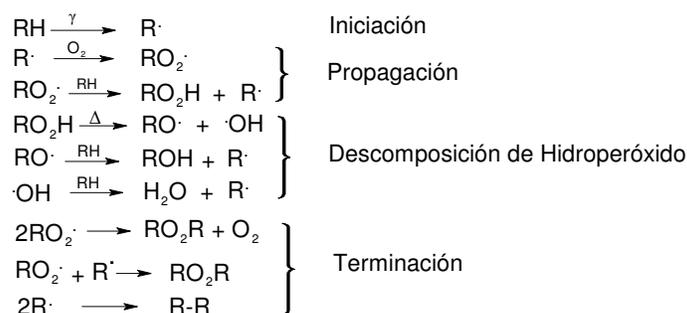
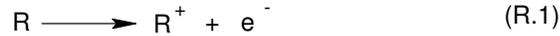
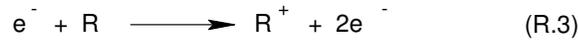


Figura 3. Esquema de autooxidación de los polímeros (Al-Malaika, 1994).

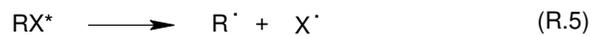
En la etapa de iniciación, el polímero (PP) expuesto a una fuente de radiación gamma experimenta una interacción con ésta, la cual genera la sustracción de un electrón, así como la difusión de un fotón, lo cual produce moléculas en estado excitado (iones positivos), como se muestra en las R.1 y R.2.



Los electrones liberados (e^-) poseen suficiente energía cinética para producir la ionización de otras moléculas neutras, dando como resultado más electrones en el medio, como se observa en la R.3.



Luego, estos electrones se recombinan con los iones positivos, provocando un estado electrónico altamente excitado (R.4), que busca un equilibrio en un tiempo muy pequeño (10^{-12} seg), mediante la desactivación térmica o ruptura homolítica de los enlaces (R.5) (Chapiro, 1962).



Las reacciones de propagación, en presencia de oxígeno ocurren de manera rápida, debido a la formación de hidroperóxidos, siendo ésta la reacción más importante de autooxidación (Hudson, 1990). En la figura 4, se presenta la reacción oxidativa en cadena de los hidroperóxidos en el polipropileno.

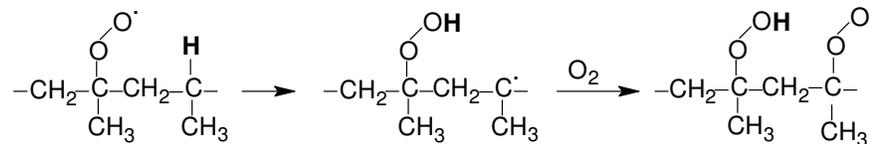


Figura 4. Formación de secuencia de hidroperóxidos en PP (Gensler, 1999).

Como producto de la descomposición de los hidroperóxidos, se puede producir escisión de cadenas y reacciones con otras moléculas de PP, que dan lugar a nuevos grupos funcionales como se muestra en la figura 5.

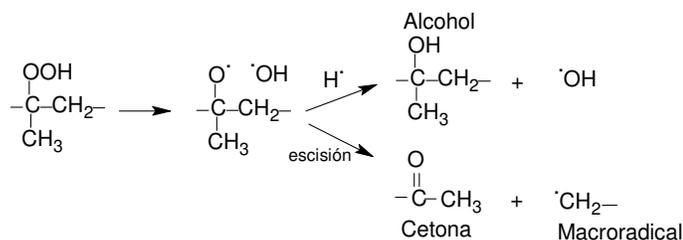


Figura 5. Esquema de descomposición del carbono terciario para producir alcohol y cetona (Gensler, 1999).

A partir del macroradical formado en la figura 5, se pueden originar aldehídos como consecuencia de la formación de los hidroperóxidos y su posterior descomposición (Figura 6):

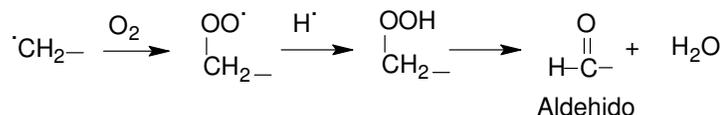


Figura 6. Esquema de oxidación del carbono primario para producir aldehídos (Gensler, 1999).

Por último, el proceso de terminación se obtiene por la combinación de dos radicales (figura 3), los cuales aumentan cuando se produce la descomposición de los hidroperóxidos (Hudson, 1990).

En cuanto al ambiente de post-irradiación, éste tiene un efecto importante en la degradación del polímero, debido a que la oxidación continúa tanto en el almacenamiento como durante su uso. Sin embargo, los efectos pueden presentarse después de un largo período de tiempo y pasar desapercibidos, y se detectan cuando el polímero presenta falla durante su uso. Durante el período de post-irradiación, ocurre la migración de los radicales que se encuentran en la región cristalina del polímero hacia las regiones amorfas, las cuales pueden reaccionar con el oxígeno presente en la atmósfera y de esta forma continuar el proceso oxidativo (Martakis et al, 1994).

RADIACIÓN ULTRASÓNICA

Es una onda acústica, es decir, es un tipo de energía mecánica (no cuántica) que se transforma en energía térmica la cual no puede ser absorbida por las moléculas, su frecuencia está por encima del límite perceptible por el oído humano (aproximadamente 20 KHz). Se diferencian de las radiaciones electromagnéticas, en el sentido en que no pueden propagarse en el vacío, debido a que requieren como medio alguna forma de materia. Las ondas ultrasónicas de alta intensidad se emplean generalmente en las áreas de la limpieza, plásticos, soldadura, etc. Además de estos usos convencionales, numerosos estudios han sugerido una nueva posibilidad como manera útil de inducir la degradación de los materiales poliméricos (Hyungsu & Lee, 2002).

Cuando una onda sónica de alta frecuencia pasa a través de un medio líquido, se forman, crecen y colapsan un gran número de burbujas en intervalos de tiempo muy cortos (microsegundos) y este fenómeno físico es conocido como cavitación ultrasónica. A raíz de la compresión violenta, se libera una gran cantidad de energía, la cual genera condiciones extremas de presión (>1000atm) y temperatura de hasta 5000°C, produciendo estados moleculares excitados que dan lugar a la formación de radicales, los cuales pueden causar reacciones secundarias (Kenneth, 1994).

Para disminuir el efecto degradativo, el equipo posee un baño de agua que produce el enfriamiento violento después del colapso, lo cual permite que exista una gran cantidad de energía por un período de tiempo muy corto (microsegundos).

Sin embargo, la técnica de ultrasonido presenta las siguientes ventajas en comparación con las técnicas tradicionales (Kharisov & Ortiz, 1999):

- Las reacciones pueden ser aceleradas considerablemente.
- Los rendimientos son más altos, en comparación con los medios de agitación.
- Se reducen los períodos de inducción de las reacciones.

ANTIOXIDANTES

Como consecuencia de los procesos oxidativos que se presentan en el polipropileno durante la esterilización con radiación gamma, se está estudiando la posibilidad de disminuirlos mediante el uso de antioxidantes, los cuales son aditivos muy útiles, cuya función es disminuir la degradación oxidativa de los polímeros, principalmente durante su procesamiento o posterior servicio. Los antioxidantes son usados a bajas concentraciones, ya que son capaces de inhibir o retardar la degradación del polímero por interferencia química con los procesos de autooxidación, y de esta manera alargar la vida útil de los mismos, es decir, disminuyendo los efectos que se producen en los polímeros, como son la decoloración y pérdida general de las propiedades mecánicas (Al- Malaika, 1994).

Estos compuestos deben reunir una serie de requisitos para que puedan funcionar adecuadamente en el polímero. Dependiendo del tipo de polímero y su uso final, algunas de las características más importantes de los antioxidantes son las siguientes (López, 1992):

- Deben resultar efectivos a bajas concentraciones.
- No deben tener olor, color, etc., y deben ser de baja toxicidad.
- Buena solubilidad y compatibilidad con el polímero.
- Baja volatilidad para evitar su evaporación.
- Ser térmicamente estables.
- No deben reaccionar con la cadena polimérica, con el fin de evitar la generación de productos indeseables que influyan en las propiedades del polímero.
- Deben ser de bajo costo.

La efectividad de los antioxidantes depende de su estructura química y pueden clasificarse en dos categorías: antioxidantes primarios y secundarios. Los antioxidantes primarios son conocidos como antioxidantes rompedores de cadena, debido a que interrumpen el proceso de degradación interceptando radicales libres ($R\cdot$ o $ROO\cdot$). La mayoría de estos tipos de estabilizadores son fenoles con impedimento estérico o aminas aromáticas secundarias.

Los antioxidantes secundarios o destructores de peróxido, tienen la propiedad de reaccionar con los hidroperóxidos y convertirlos en productos estables, con el fin de evitar que se reinicie el ciclo oxidativo, y son principalmente compuestos con azufre o triésteres de ácidos fosforosos (fosfitos). Con frecuencia se observan efectos sinérgicos cuando se combinan antioxidantes primarios y secundarios. Esto significa que la efectividad de la combinación supera a la acción aditiva de los componentes individuales (López, 1992).

Por otra parte, los antioxidantes naturales más importantes utilizados para disminuir la degradación son: el tocoferol (Vitamina E) y el ácido ascórbico (Vitamina C).

Vitamina E

La vitamina E ó α - Tocoferol es un antioxidante natural monofenólico, cuya oxidación química conduce a la formación del dímero, trímero, tocoquinona, y aldehídos, los cuales son productos más estables (Hudson, 1990). En la figura 7 se presenta la estructura molecular.

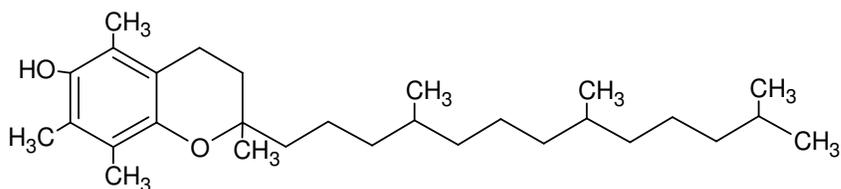


Figura 7. Estructura molecular del α - Tocoferol (Vitamina E) (Al-Malaika, 2004).

Es un aceite ámbar viscoso, de color amarillo pálido, no tóxico, con una estabilidad térmica excelente por debajo de 290°C (particularmente en ausencia de oxígeno). Su limitada volatilidad reduce las pérdidas de producto del sustrato del polímero (Laermer, 1990). Es insoluble en agua, miscible con aceites vegetales, etanol, éter, cloroformo y acetona, posee una viscosidad de 5000-6000 (cp) a 20°C (Hudson, 1990).

La Vitamina E actúa como un antioxidante primario, demostrando un excelente comportamiento a bajas concentraciones (150 ppm), y su mecanismo de acción se muestra en la figura 8.

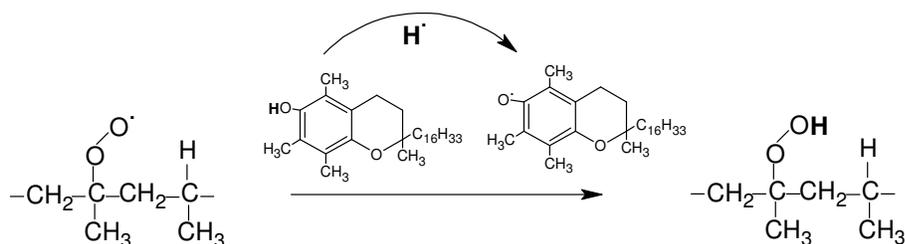


Figura 8. Mecanismo de acción de la Vitamina E (Gensler, 1999).

El radical del antioxidante es estabilizado por deslocalización del electrón en el anillo aromático (resonancia), y así se reduce la propagación de la reacción autooxidativa en cadena, es decir, se evita la reacción entre el radical del antioxidante con el oxígeno (R.6) y con la molécula de polipropileno (R.7 y R.8).



A·: Radical del antioxidante

La Vitamina E posee grupos metilo en la posición 2 y 6 del anillo bencénico (Ver figura 7), lo cual incrementa fuertemente la estabilidad del radical alcoxilo (RO·). Esto se debe a que estos sustituyentes incrementan el obstáculo estérico en la región del radical, y de esta forma se reduce la reacción de propagación envolviendo al radical antioxidante (Hudson, 1990).

Otra de las características que le confieren su alto nivel como antioxidante es la presencia del para-oxígeno perpendicular al anillo bencénico (figura 7), el cual produce una buena deslocalización del electrón (Al- Malaika et al, 1998).

Cabe destacar que los antioxidantes fenólicos son efectivos en extender el periodo de inducción cuando son agregados en un polímero no degradado, y son virtualmente inefectivos cuando sucede lo contrario. El efecto del antioxidante sobre la autooxidación depende de algunos factores como son, la estructura del antioxidante, condiciones de oxidación y de la muestra (Hudson, 1990).

Por otro lado, a altas concentraciones de antioxidante (>500ppm) se producen mayores cantidades de radicales del mismo, alcanzando el límite de saturación, y por ello podrían comenzar a desarrollar las reacciones de iniciación (prooxidantes) como se observa en la (R.8).

Además, a raíz de de la mayor cantidad de radicales de antioxidante formados, se incrementa la formación de productos más estables (Tocoquinonas y aldehídos), así como también, uniones entre moléculas de antioxidante (dímeros y trímeros), las cuales modifican las propiedades físicas del polímero.

Vitamina C

La Vitamina C o ácido ascórbico es una sustancia muy común en la naturaleza. Se presenta en forma de cristales blancos o en polvo. Cantidades importantes son siempre manufacturadas por síntesis químico. Este compuesto constantemente ha ganado importancia como un aditivo natural versátil, el cual ayuda a aumentar la calidad y la vida útil de muchos productos (Hudson, 1990). En la figura 9 se presenta la estructura del ácido ascórbico (Vitamina C).

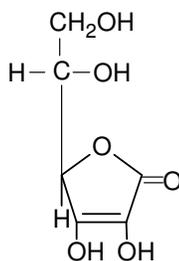


Figura 9. Estructura molecular del ácido ascórbico (Vitamina C).

(Hudson, 1990)

En soluciones acuosas posee una gran afinidad con el oxígeno y se descomponen a temperaturas entre (190-192) °C. Es soluble en agua, etanol, glicerol y es insoluble en benceno, éter, cloroformo y aceite vegetal (Othmer, 1963).

Este antioxidante es un agente reductor, debido a los grupos hidroxilo adyacentes (figura 9) que pueden perder hidrógeno y formar un radical semideshidroascorbato y oxidarse a ácido deshidroascórbico, como se presenta en la Figura 10. A raíz del proceso anterior, se deriva su importancia para disminuir la degradación oxidativa de los polímeros (PP), éste actúa como antioxidante secundario (descomponiendo los peróxidos en productos no radicales). (Hudson, 1990).

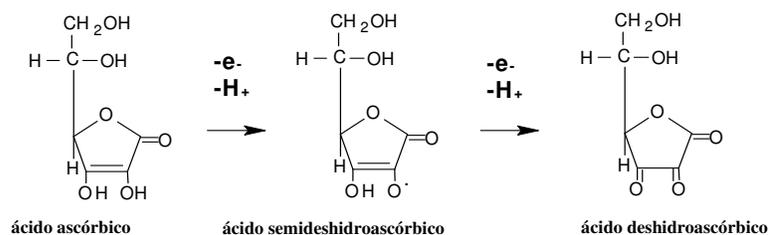


Figura 10. Oxidación del ácido ascórbico a ácido deshidroascórbico.

(<http://www.nutrinfo.com.ar/pagina/info/vitc0.html>)

Tomando en cuenta el proceso anterior, el mecanismo de acción del antioxidante es el que se muestra en la figura 11.

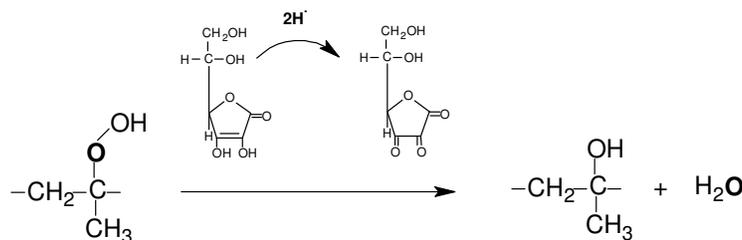


Figura 11. Mecanismo de acción de la Vitamina C (Othmer, 1963).

El mecanismo de acción de la Vitamina C se basa principalmente en la formación de ácido deshidroascórbico, el cual se forma mediante la liberación de dos moléculas de hidrógeno. Éstas se unen posteriormente con el oxígeno presente en

la solución para formar agua, y de esta manera se descomponen los hidroperóxidos en productos estables. Además, es importante señalar el efecto sinérgico de la Vitamina C, debido a que es particularmente efectivo en combinación con antioxidantes primarios como los tocoferoles. Esto se debe a que son efectivos en regenerar el tocoferol, introduciendo el hidrógeno liberado por la Vitamina C y reduciendo así los radicales tocoperoxil (Hudson, 1990). En la figura 12, se presenta el mecanismo sinérgico de la Vitamina C, cuando es utilizado como estabilizante en combinación con la Vitamina E.

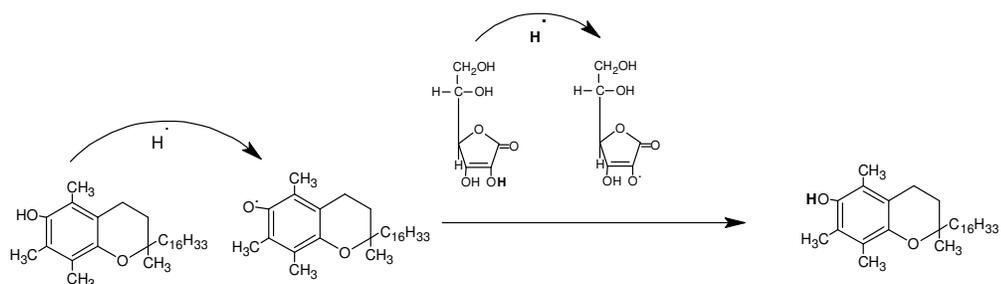


Figura 12. Mecanismo sinérgico de la Vitamina C para regenerar la Vitamina E (Hudson, 1990).

A raíz del mecanismo mostrado anteriormente, se producen menores cantidades de radicales del antioxidante (Vitamina E) y por lo tanto se disminuye la formación de sus derivados, ya que se utiliza en menor concentración porque se regenera gracias a la Vitamina C, donde además se podría evitar el efecto pro-oxidante.

Aminoácidos

La molécula de aminoácido está formada por la reacción entre un grupo carboxilo ácido y el grupo amino básico. Estos existen como iones dipolares, tanto en la forma cristalina como en solución acuosa (Wade, 2004). En la figura 13, se observa la estructura molecular del aminoácido a utilizar para este proyecto.

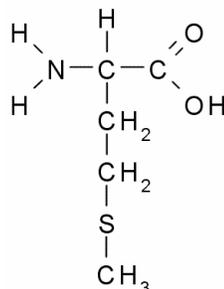


Figura 13. Estructura molecular del aminoácido DL-Metionina.

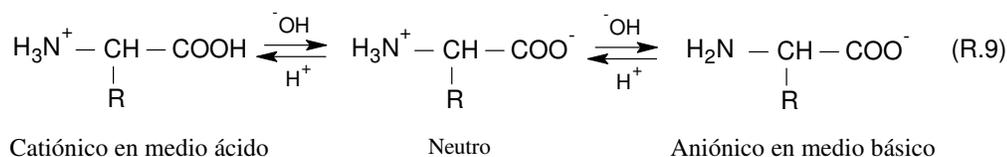
(<http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Methionine.png>)

Como consecuencia la naturaleza dipolar de los aminoácidos, éstos presentan las siguientes propiedades (Wade, 2004):

- Poseen constantes dieléctricas muy elevadas, generalmente superiores a 200 °C.
- Tienen puntos de fusión mucho más elevados (superiores a 200 °C) que otros ácidos substituidos. Esto se debe al resultado de fuerzas interiónicas en el cristal entre diferentes moléculas.
- Los aminoácidos son más solubles en agua que en éter, diclorometano y otros disolventes orgánicos comunes.
- Poseen momentos bipolares (μ) mucho más grandes que las aminas o los ácidos por separado.
- Son menos ácidos que la mayoría de los ácidos carboxílicos y menos básicos que la mayoría de las aminas.
- Actúan como antioxidantes bajo ciertas condiciones y como pro-oxidantes bajo otras. A muy bajas concentraciones, la mayoría de aminoácidos tienen una marcada actividad, pero con un incremento de su concentración pueden ser pro-oxidativo.

El pH juega un rol importante en el proceso oxidativo de los aminoácidos debido a que a un bajo pH éstos son pro-oxidantes, mientras que de lo contrario favorece a la actividad antioxidante (Hudson, 1990). Es decir, en una solución ácida, el grupo COO^- se protona y se obtiene el grupo COOH , y la molécula tiene una carga total positiva. Si el pH aumenta, el grupo COOH pierde su protón

aproximadamente a pH=2, y al incrementar aún más el pH entre 9 y 10, el grupo NH_3^+ pierde su protón y la molécula tiene una carga total negativa (ver R.9) (Wade, 2004).



Por lo tanto, la función de los aminoácidos es actuar como antioxidantes primarios, así como también producir un efecto sinérgico con antioxidantes fenólicos (Hudson, 1990).

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA MEZCLAS DE PP/ANTIOXIDANTES

Los polímeros son sometidos a una serie de pruebas y ensayos, con el fin de obtener información en cuanto a sus propiedades térmicas, químicas, físico-químicas y mecánicas, y de esta manera conocer en qué tipo de aplicaciones industriales pueden ser utilizados.

En el presente trabajo, se analiza el efecto de la radiación gamma a 25 kGy en las muestras del polipropileno sin estabilizar y estabilizado con los antioxidantes (Vitamina E, C y Aminoácido). Para ello, se realizan ensayos térmicos, mecánicos, espectroscopía infrarroja (FTIR) y cromatografía de permeación de geles (GPC).

Análisis Térmico

Los polímeros son materiales viscoelásticos cuyas características dependen de la temperatura. Por lo tanto, éste constituye un factor de gran importancia, debido a que la estructura de los polímeros, su forma, composición, movilidad de sus moléculas, entre otros factores, influyen en las propiedades de los mismos. Es por ello que es importante determinar las temperaturas a las cuales un polímero presenta diferentes transiciones, tales como, la temperatura de transición vítrea

(T_g), temperatura de cristalización y la temperatura de fusión (T_m), las cuales son de gran importancia para optimizar las condiciones de procesamiento del material y además predecir el rendimiento del mismo por largos períodos de tiempo.

La transición vítrea es una característica que poseen los polímeros amorfos, es decir, aquéllos cuyas cadenas no presentan un ordenamiento cristalino, sino que más bien se encuentran distribuidos al azar. Cada polímero presenta una T_g , en la cual cambia de estado rígido y frágil a flexible y moldeable. Por encima de ésta, se vuelven materiales de naturaleza cauchosa, debido a que segmentos de cadenas se encuentran en constante movimiento, cambiando de forma y deslizándose unas sobre otras (Marcano & Cortés, 1998).

Por otra parte, la fusión ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en un líquido viscoso desordenado, con cambios discontinuos en la densidad, en el índice de refracción, en la capacidad calorífica, en la transparencia, entre otras propiedades. La fusión es una medida del grado de imperfección del sistema, y depende altamente de la historia térmica de la muestra y en particular de la velocidad de calentamiento (Billmeyer, 1975).

A continuación se describen las técnicas de análisis térmico que se utilizan en el presente proyecto las cuales son, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

- **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Es una técnica muy importante para determinar la temperatura de transición vítrea, cristalización y fusión, y el grado de cristalinidad del polímero en función de la cantidad de calor absorbido. El equipo consta de dos microhornos, uno que contiene la muestra y otro el de referencia, las cuales están sujetas a una velocidad de calentamiento constante. En la parte inferior de cada uno de ellos, se encuentran sensores de temperatura y una resistencia a través de la cual pasa un flujo de calor. Se compara las temperaturas de los recipientes, es decir, el de la muestra y la referencia, y el circuito suministra energía para que las temperaturas se mantengan iguales (Figura 14).

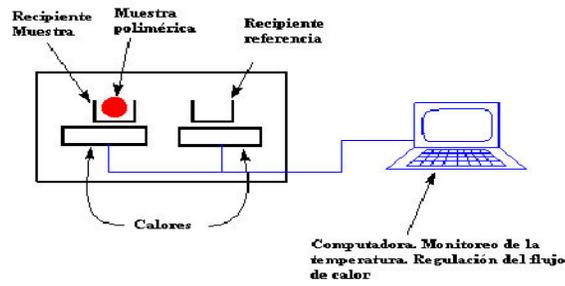


Figura 14. Diagrama de un calorímetro diferencial de barrido (DSC).

(<http://www.pslc.ws/spanish/dsc.htm>)

Cuando la muestra sufre una transición térmica, la potencia consumida por dos resistencias se ajusta para mantener sus temperaturas, y una señal proporcional a la diferencia de potencial se grafica en función de la temperatura, como se observa en el termograma de la Figura 15. El área bajo la curva resulta una medición directa del calor de transición cuando ésta es de primer orden, como la cristalización y fusión [Billmeyer, 1975].

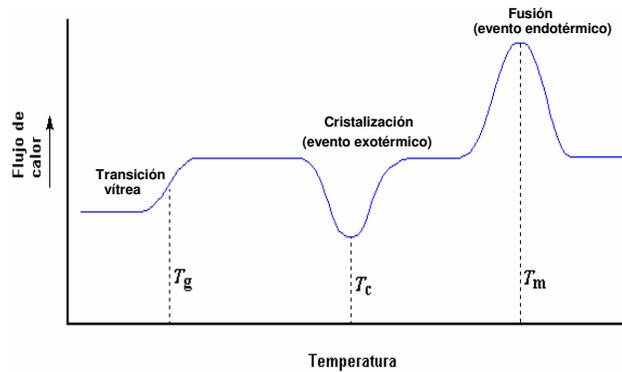


Figura 15. Termograma de DSC de un polímero semicristalino.

(<http://www.pslc.ws/spanish/dsc.htm>)

Cabe destacar que con esta técnica el grado de cristalinidad se obtiene mediante el cociente entre ΔH_f , determinado a partir de del área bajo la curva del pico de fusión, y el ΔH_f correspondiente al mismo polímero pero suponiendo que es 100 % cristalino, y cuyo valor para el caso del PP es de 207 J/g (Schubnell, 2001).

- **Análisis Termogravimétrico (TGA)**

La Termogravimetría, es una técnica que permite estudiar el proceso de descomposición de una sustancia en presencia de calor, y que registra cambios en el peso de una muestra como consecuencia de la ruptura de los enlaces presentes en la molécula (Carroll & Manche, 1972).

En el análisis termogravimétrico se utiliza una balanza sensible, que mide el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura, lo cual permite evaluar la estabilidad térmica según la masa transformada o degradada en función de la temperatura aplicada para un calentamiento a velocidad constante de 10°C/min.

A partir de los datos de conversión y temperatura correspondientes a la reacción de descomposición, se determinó la energía de activación (Ea), la cual permite evaluar la facilidad del material para degradarse y con ello la estabilidad térmica del mismo. El modelo integral propuesto por Chen et al. (2004), fue el utilizado para el cálculo de la Ea llamado función E₂; el empleo de dicho modelo requiere de la previa estimación del orden de reacción a través del método integral de Coats-Redfern (1964), el cual se presenta a continuación:

$$\log\left(\frac{g_j(\alpha_{jv})}{T_{iv}^2}\right) = \log\left(\frac{A_{jv}R}{\beta_v E_{jv}}\right) - \frac{E_{jv}}{2,3RT_{jv}} \quad \text{Ec. 1}$$

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad \text{Ec. 2}$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

α = grado de conversión de la reacción

n = orden de reacción

T = temperatura de la muestra (K)

$g(\alpha)$ = integral de la función de descomposición escogida

A = factor de frecuencia (1/min)

β = velocidad de calentamiento empleada en el ensayo (K/min)

R = constante real de los gases (8,3145 J/mol.K)

E = energía de activación (J/mol)

Una vez determinado el orden de reacción, se procede a realizar la estimación de la E_a empleando el método de la función E_2 a través de las siguientes ecuaciones:

Para $n \neq 1$:

$$\frac{(1 - \alpha_1)^{1-n} - (1 - \alpha_2)^{1-n}}{(1 - \alpha_2)^{1-n} - (1 - \alpha_3)^{1-n}} = \frac{T_2 E_2(E/RT_2) - T_1 E_2(E/RT_1)}{T_3 E_2(E/RT_3) - T_2 E_2(E/RT_2)} \quad \text{Ec. 4}$$

Para $n = 1$:

$$\frac{\ln[(1 - \alpha_1)/(1 - \alpha_2)]}{\ln[(1 - \alpha_2)/(1 - \alpha_3)]} = \frac{T_2 E_2(E/RT_2) - T_1 E_2(E/RT_1)}{T_3 E_2(E/RT_3) - T_2 E_2(E/RT_2)} \quad \text{Ec. 5}$$

En la figura 16, se observa un comportamiento típico de una curva del TGA al calentar la muestra a una razón de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta una temperatura de aproximadamente 800°C .

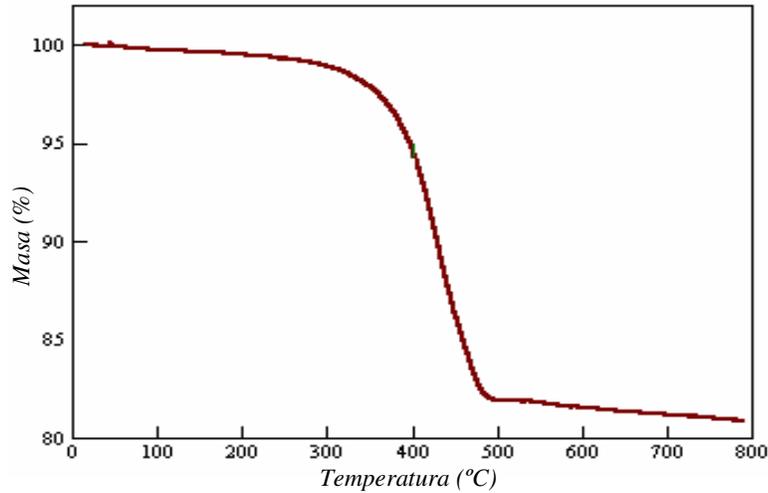


Figura 16. Curva típica de TGA. (<http://www.pslc.ws/spanish/tg.htm>)

Cromatografía de Permeación de Geles (GPC)

Es una técnica de separación, que consiste en hacer pasar cadenas de polímeros por una columna cromatográfica, con el fin de medir la distribución de los pesos moleculares de la muestra. La separación tiene lugar mediante el uso de un gel

poroso rígido, siendo el poliestireno altamente reticulado y el vidrio poroso los materiales de relleno de la columna más empleados.

Se introduce una muestra de solución diluida de polímero, a una corriente de solvente que fluye a través de la columna (Figura 17). Entre los solventes más empleados se encuentran el tetrahidrofurano (THF), tolueno y el triclorobenceno (TCB). Al fluir las moléculas del polímero disueltas a través del gel, pueden difundirse por la estructura interna porosa del mismo dependiendo 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. Por tanto, cuanto mayor es la molécula menor es el tiempo que permanece en el interior de la columna (Billmeyer, 1975).

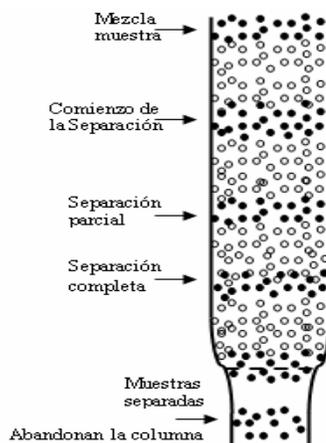


Figura 17. Modelo de columna cromatográfica para GPC.

(Billmeyer, 1975)

A partir de la calibración empírica de la columna o conjunto de columnas (con geles de distinto tamaño de poros), se logra representar la relación entre la cantidad de soluto y el volumen de retención, y así obtener una curva de distribución de tamaños moleculares (Figura 18).

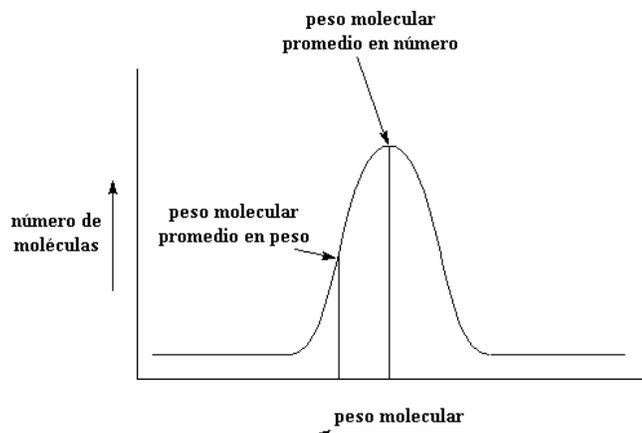


Figura 18. Curva de distribución de pesos moleculares (Billmeyer 1975).

El peso molecular promedio en número, representa la relación entre el peso total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra y el número total de moléculas en dicha muestra. El peso molecular promedio en peso, está basado en que una molécula más grande contiene una fracción mayor de la masa total de la muestra polimérica, que las moléculas más pequeñas. El índice de polidispersidad, es el cociente entre el peso molecular promedio en peso y el promedio en número, su valor es siempre mayor que 1 y representa el ancho de la distribución de pesos moleculares. Cuando toma valores próximos a 1, se dice que la muestra de polímero es monodispersa (Peacock, 2000).

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica permite obtener las distintas bandas de absorción de radiación infrarrojo, correspondiente a la presencia de grupos funcionales (alcohol, éster, cetonas, aldehídos, etc.) que se encuentran en la molécula.

Los espectros de absorción infrarroja se obtienen normalmente colocando la muestra en un espectrofotómetro de doble haz, y midiendo la intensidad relativa de la energía luminosa transmitida (o absorbida) en función de la longitud de onda. En materiales poliméricos el rango de números de onda de interés, está comprendido entre $625\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (Pretsch et al, 1995).

Los espectros generados por el equipo (figura 19), permiten confirmar la presencia o no de grupos funcionales, debido a la formación de nuevos radicales o por la ruptura de cadenas, producto de la oxidación o degradación de la muestra (Wade, 1993).

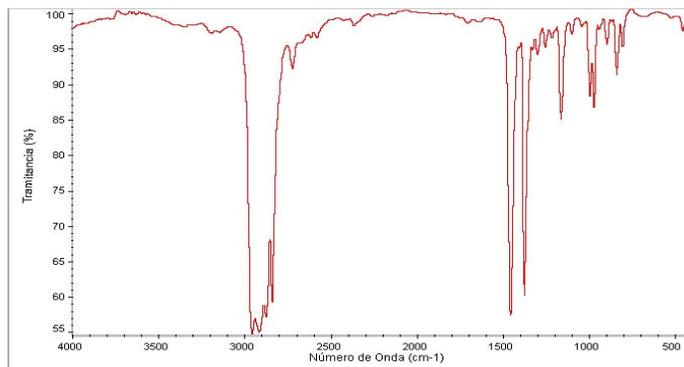


Figura 19. Espectro Infrarrojo característico del PP.

http://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0366-16442000000200014&script=sci_arttext

Propiedades Mecánicas

El análisis de las propiedades mecánicas en polímeros, es de gran importancia debido a que, a partir de las características obtenidas, se puede definir las distintas aplicaciones del mismo en cuanto a su uso final. Por ejemplo, en el caso de un dispositivo médico, es necesario evaluar su capacidad para soportar las cargas mecánicas a la que va a estar sometido para cumplir una determinada función.

Este estudio se refiere a la respuesta de un material, cuando se somete a una fuerza externa, la cual genera relaciones del tipo tensorial con la deformación que sufre el material. De los diferentes ensayos existentes, el más empleado es el de tracción, el cual consiste en someter al material (una probeta) a una velocidad de deformación constante y medir la fuerza necesaria para cada deformación. Esto se realiza continuamente hasta que el material se fractura.

El esfuerzo está definido como la relación entre la carga aplicada y la sección transversal original de prueba, y viene dado por la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

F = Carga aplicada (N)

A₀ = Área de la sección transversal inicial con esfuerzo cero (mm²)

σ = Esfuerzo o tensión (MPa)

En cuanto a la deformación, ésta se define como la proporción relativa de elongación frente a la carga con respecto a la longitud original de la probeta de muestra. Viene dada por la siguiente expresión:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

ε = Elongación o deformación

l = Longitud correspondiente a una carga determinada (mm)

l₀ = Longitud original (mm)

En la Figura 20 se muestra una curva típica de esfuerzo en función de la deformación que se obtiene luego de realizar los ensayos mecánicos.

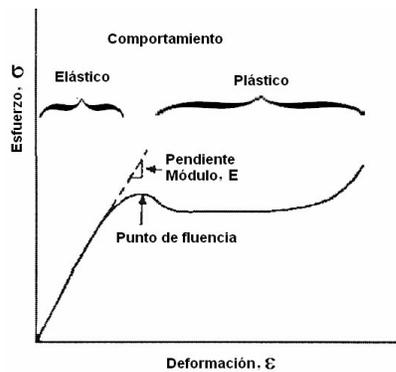


Figura 20. Curva esfuerzo-deformación (Shackelford, 1998)

Se observa en la figura 20 que a bajas deformaciones el material es elástico, término que indica un proceso reversible, es decir, el material almacena energía, por lo que cuando se cesa la fuerza externa el material es capaz de volver a su estado (o longitud) inicial expulsando la energía acumulada. En general, esta zona elástica coincide con la parte lineal de la curva, debido a que en esta región la

deformación es proporcional al esfuerzo aplicado según la ley de Hooke, donde la constante de proporcionalidad se denomina Módulo de Young y se define según la siguiente expresión:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

E = Módulo de Young o de elasticidad (MPa)

El Módulo de Young, es un término asociado a la rigidez del material, es decir, está relacionado con la dificultad que se tiene para deformar una muestra elásticamente. Por lo tanto, un material rígido indica que posee un alto módulo de elasticidad.

El punto de cambio de comportamiento elástico a plástico se denomina límite elástico, y en éste se identifica el esfuerzo de cedencia o fluencia, a partir del cual se tiene una deformación aún mayor con una menor carga aplicada. Luego de pasar el punto de fluencia se presenta una zona plástica, que indica la deformación permanente, debido a que la energía que se pierde no se recupera al retirar la carga y resulta no lineal en la curva esfuerzo deformación. Cabe destacar, que la capacidad de deformación que presenta el material antes de romper se relaciona con la ductilidad.

En un material polimérico, el comportamiento de la curva esfuerzo-deformación depende de varios factores, como la naturaleza del mismo y las condiciones de ensayo tales como, la temperatura y velocidad de deformación. La curva puede evidenciar desde un comportamiento frágil puramente elástico, hasta un comportamiento dúctil con gran deformación irreversible. En la figura 2, se observa que a medida que se va incrementando la temperatura, la deformación a la ruptura aumenta y aparece la fluencia. Por otro lado, el módulo tiende a disminuir con el aumento de la temperatura (Shackelford, 1998).

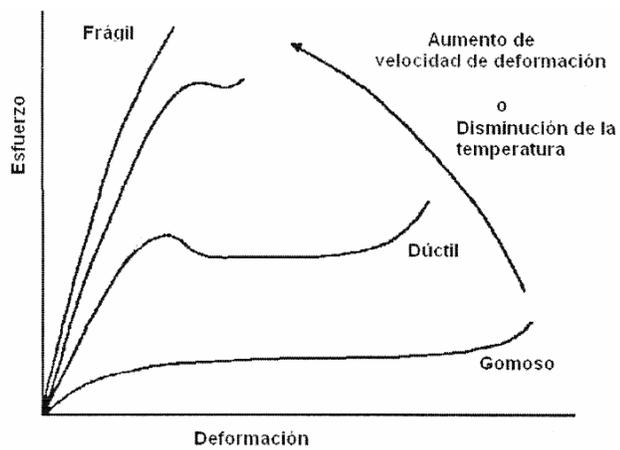


Figura 21. Efectos de las condiciones de ensayo en la curva esfuerzo-deformación [Abraham y Cuadrado (2004)].

ANTECEDENTES

El uso de radiación gamma como proceso de esterilización de materiales poliméricos ha sido cada vez mayor. Por esta razón, se han realizado estudios basados en el efecto degradativo que sufre el polipropileno cuando es esterilizado con este tipo de radiación y así comprender su interacción con ésta.

Imai et al. (1989), estudiaron el efecto de la radiación gamma con ^{60}Co por 17 horas en el polipropileno de peso molecular (M_w : 300.000; M_n : 65.000), el cual fue sometido al vacío y en presencia de aire variando la velocidad de dosis en un rango entre (0.59-11.8) kGy/h. Luego fue almacenado a temperatura ambiente. De sus estudios, observaron una variación en la absorbancia de la banda 1716 cm^{-1} , lo que indica que la concentración de los grupos carbonilos se incrementa con la dosis absorbida, siendo este aumento mayor en las muestras irradiadas en aire. En cuanto a la elongación a la ruptura, ésta se incrementa justo después de la irradiación (al vacío) hasta una dosis de 50 kGy y luego decrece gradualmente para dosis mayores. Similar comportamiento ocurre durante el período de almacenaje. En presencia de aire observaron un ligero aumento de la elongación a la ruptura hasta 25 kGy, donde luego se produce una constante disminución de esta propiedad con el incremento de la dosis (mayor de 25 kGy), siendo más aguda durante el almacenaje. Además, observaron que la tensión a la ruptura se incrementa al disminuir la dosis y decrece durante el almacenaje. Por lo tanto, de los resultados tensiles concluyeron, que para las muestras irradiadas a dosis mayores de 50 kGy al vacío y de 25 kGy en aire, se produce la destrucción de las estructuras cristalinas y por ello, la elongación y la resistencia a la ruptura disminuyen.

Igualmente Martakis et al. (1994), estudiaron el efecto de la radiación gamma a 25 kGy usando diferentes velocidades de dosis 1.2, 7.14, y 28.4 kGy/h, para un tiempo de 22 h, 3,5 h y 55 min respectivamente, sobre dos polipropilenos de distintos pesos moleculares. Luego, estas muestras fueron envejecidas, haciendo circular aire a 120°C por 24 horas. Se realizaron análisis de Calorimetría

Diferencial de Barrido (DSC) con el fin de determinar la temperatura de fusión y el tiempo de inducción oxidativa (OIT), en atmósfera de oxígeno a una velocidad de 150ml/min a 155 °C. Observaron que el OIT decrece con la disminución de la velocidad de dosis en ambos polipropilenos, donde la muestra envejecida e irradiada para un tiempo de 3.5 h produce un alto OIT en comparación con las otras dos condiciones. En cuanto a los resultados reológicos, encontraron que esta misma muestra presenta un MFI más bajo. En los ensayos tensiles obtuvieron que la tensión a la ruptura cambia levemente después de la irradiación, pero se incrementa con el envejecimiento. La elongación a la ruptura decrece con la irradiación y disminuye aún más con el envejecimiento. Y por último, en cuanto a las propiedades físicas, encontraron que a medida que se reduce la velocidad de la dosis se produce un incremento en el índice de amarillamiento del polímero (mayor decoloración).

Por otra parte, Dogué et al. (1994) estudiaron la influencia de la morfología de las películas de polipropileno sobre la formación de radicales peróxido inducida por la radiación gamma en atmósfera de oxígeno, a un rango de dosis de (1- 80) kGy y a una velocidad de 1,25 kGy/h. Para ello, utilizaron dos clases de polipropileno industrial, uno no orientado de un 95 % de isotacticidad y otro biorientado. Además, se realizaron pruebas de DSC bajo atmósfera de nitrógeno, con el fin de determinar el grado de cristalinidad. Determinaron que el PP biorientado posee una mayor cristalinidad, lo cual permite que los radicales peróxido se queden atrapados en la fase cristalina para dosis medianamente bajas (10-30) kGy. En el caso del PP no orientado, presenta una cadena de mayor movilidad, lo cual permite que los radicales puedan difundirse para reaccionar y recombinarse. Para dosis mayores a 50 kGy, el PP isotáctico incrementa los puntos de reticulación, lo que origina que se reduzca la movilidad de las cadenas y por lo tanto, también la difusión de los radicales. En el caso del polipropileno biorientado, el comportamiento es opuesto al anterior, debido a que la cristalinidad decrece cuando la dosis se incrementa, produciendo una mayor movilidad de las cadenas y de la difusión de los radicales.

Gavrila (1996), analizó las bandas de FTIR que presenta el polipropileno isotáctico cuando es irradiado con rayos gamma, en presencia de aire, a una dosis de 20-1200 kGy, y a una velocidad de dosis de 0,8 kGy/h. Determinó que a 20 kGy se produjo la aparición de bandas de 1736 cm^{-1} , lo que indica la presencia de grupos cetona o éster, así como también la de 1716 cm^{-1} , que corresponde a los ácidos carboxílicos. A 100 kGy aparecen grupos γ -lactona que se manifiestan a 1774 cm^{-1} . A altas dosis de irradiación (1200 kGy), los grupos γ -lactona desaparecen debido a que la concentración de los grupos de la banda 1736 cm^{-1} aumentan y al mismo tiempo la concentración de ácidos carboxílicos disminuye. Por otra parte, a dosis de 50 kGy se reducen los grupos carbonilos, como resultado de la aparición del punto gel.

Krupa y Luyt (2001), estudiaron el efecto de las propiedades térmicas (DSC y TGA) del polipropileno cuando es degradado con la radiación gamma. Para ello, utilizaron polipropileno isotáctico (MFI:12 g / 10 min y densidad de $0,9\text{ g / cm}^3$), el cual fue irradiado con ^{60}Co a la dosis de 25, 50, 100 kGy, y a una velocidad de dosis de 1,4 kGy/h. Demostraron que no hubo formación de gel a dosis de irradiación relativamente altas. Por lo tanto, el entrecruzamiento no se produjo debido a que los macroradicales disminuyeron, producto de las reacciones de escisión de cadenas. Observaron además, que la temperatura de fusión así como la entalpía decrecen con un incremento en la dosis de radiación, debido a que se producen ramificaciones, los cuales son obstáculos estéricos durante el enfriamiento de la cadena y causan la disminución de la cristalinidad.

Rivaton et al. (2004), estudiaron la estructura del polipropileno cuando es irradiado con rayos gamma a dosis no mayores de 75 kGy, a una velocidad de dosis de 1,2 kGy/h en presencia de oxígeno y nitrógeno, y almacenado a temperatura ambiente en ausencia de luz. En los resultados obtuvieron que la exposición del polipropileno isotáctico, sindiotáctico y atáctico a dosis de 48 kGy bajo oxígeno genera grupos carbonilos e hidroxilos, y cuando son irradiados en presencia de nitrógeno, se observan trazas de estos grupos. El incremento de la absorbancia en la región $(3000-3800)\text{ cm}^{-1}$, corresponde a la formación de hidroperóxidos, alcoholes, ácidos carboxílicos. Además observaron la formación

de bandas de los grupos carbonilos (1550-1900) cm^{-1} . En cuanto al período de post-irradiación, en las muestras que fueron irradiadas previamente a diferentes dosis hasta 75 kGy, obtuvieron para un tiempo de 1155 h un aumento de la absorbancia de los grupos hidroxilos, demostrando que la degradación ocurre rápidamente en las primeras 8 horas.

Como consecuencia de los problemas presentados en el polipropileno cuando es esterilizado con radiación gama, se utilizarán en el presente proyecto ciertos antioxidantes los cuales son la Vitamina C (ácido ascórbico) y E (α -Tocopherol), con el fin de disminuir los procesos degradativos.

Packer et al. (1979), observaron el efecto de la Vitamina E y C para reaccionar rápidamente con los radicales libres presentes en los tejidos. Los niveles de Vitamina C en tejidos finos son considerablemente mayores que de Vitamina E, pero esta última es más lipofílica que la Vitamina C y en biomembranas se ha encontrado que es un antioxidante más potente con respecto a la peroxidación de lípidos. Por lo tanto se sugiere que las dos vitaminas actúen sinérgicamente, es decir, que la Vitamina E actúa como un antioxidante primario y este radical producido reaccione con la Vitamina C para regenerar la Vitamina E, y a raíz de esa interacción se logra mantener los niveles de Vitamina E en los tejidos.

Reinton y Rogstad (1981), estudiaron la actividad antioxidante del tocoferol (Vitamina E) y el ácido ascórbico (Vitamina C) sobre el ácido linoleico, cuando la oxidación es catalizada por el lipoxygenases. Observaron que para una concentración de enzima de 320 unidades por mg de ácido linoleico en un tiempo de 2 min de incubación, se obtienen una diferencia significativa (menor oxidación del ácido) en comparación cuando no hay antioxidante (Vitamina E), donde esta última posee menor tiempo de inducción oxidativa, logrando así menores cambios en el ácido. En cuanto al ácido ascórbico, demostraron que actúa como pro-oxidante para un tiempo de incubación de 3 min, y luego inhibe el efecto después de largos períodos de reacción.

Allen et al. (1991), analizaron el efecto que produce la Vitamina E (α -Tocopherol) como antioxidante en el polipropileno, cuando es sometido a rayos gamma en un

rango de dosis entre 1-50 kGy. Estos investigadores observaron que la incorporación de la Vitamina E en un rango entre 100-500 ppm (0,01-0,05 %), origina un retraso significativo en la oxidación térmica del polímero. Es decir, en una muestra de polipropileno que inicialmente contenía 200ppm de antioxidante (0,02 %) irradiado a 1 kGy, originó que el 50 % de Vitamina E se oxidara. Al comparar esta muestra con una que contenía Irganox 1010, observaron que para obtener el mismo resultado se debía utilizar 1000 ppm (0,1 %) de este antioxidante irradiado a 10 KGy. Por lo tanto, concluyeron que la Vitamina E es más fácil para transformarse en otros productos (a raíz de la oxidación) durante la irradiación que el Irganox 1010.

Al-Malaika et al. (1998), estudiaron el efecto del α - tocoferol (Vitamina E), como estabilizante térmico cuando es mezclado con el polipropileno. Adicionalmente observaron que la Vitamina E no se degrada bajo condiciones severas (hasta 275 °C). La estabilidad del polipropileno en presencia del antioxidante ha demostrado que puede ser tan bueno como ciertos antioxidantes comerciales como el Irganox 1010, cuando se usa la Vitamina E a bajas concentraciones (150ppm), debido a que altas concentraciones conducen a grandes decoloraciones en el polímero (aumento del color amarillo), como consecuencia de la formación de productos derivados del mismo (dímeros, trímeros, tocoquinona, aldehídos). La generación de estos últimos compuestos se puede disminuir combinando la Vitamina E con antioxidantes fosfitos, debido a un efecto sinérgico, y por lo tanto se produce mayor retención del α - tocoferol y se disminuye la formación de los productos derivados, debido a la regeneración de la Vitamina E. Estos investigadores observaron además que usando una concentración de 300ppm de tocoferol, la retención del mismo fue de 86 % y se obtuvo un valor de MFI (Melt flow index) de 1.5 gr/10min, mientras que combinado con 100ppm de Ultranox U626 se obtiene un porcentaje de retención de 90% y un MFI de 1.45 gr/10min, lo cual indica que es más efectivo. Además, la Vitamina E también se combinó con trimetilopropano (TMP) y obtuvieron un 88 % de retención de Vitamina E y un MFI de 1.35 gr/10min, aproximadamente. Cabe destacar, que el total de tocoferol retenido, debería ser generalmente más del 80 % del total agregado originalmente, pues el resto constituye a los productos

derivados. Observaron además, que utilizando una concentración de 150 ppm de Vitamina E, el valor de MFI es de aproximadamente 1.54 gr/10min, y para que el polipropileno con el Irganox alcance este mismo índice, se debe utilizar una concentración mucho mayor de este último (1500ppm). Por lo tanto, el uso de la Vitamina E es muy efectivo, ya que se utiliza una cuarta parte de la concentración requerida por el Irganox 1010 para estabilizar el PP.

Breese et al. (2000), estudiaron el efecto que produce la Vitamina E como antioxidante sobre un aceite, específicamente Esqualeno, el cual posee una estructura molecular muy parecida al polipropileno, y además porque es más fácil para disolver el antioxidante a temperatura ambiente. Determinaron el tiempo de inducción oxidativa de la muestra, en función de las distintas concentraciones de antioxidantes, y obtuvieron que con la Vitamina E (α – Tocoferol) se presenta un mayor OIT comparado con los antioxidantes comerciales (BHT, TMMP, BHA, PMHC), lo cual puede ser producto de su estructura molecular, debido a que tiende a oxidarse más rápido logrando evitar la degradación del aceite.

Muller et al. (2001), estudiaron el efecto de la Vitamina E como antioxidante para estabilizar distintas poliolefinas (PP, PEBD, PELBD, PEAD), cuando son extruidas en presencia de aire. En cuanto a los resultados que obtuvieron, se tiene que el PELBD posee un mejor retención del índice de flujo cuando es mezclado con Vitamina E (100ppm) y fosfito (400ppm); de igual manera ocurre con el índice de amarillamiento. Para el PEBD observaron además, que usando sólo 100 ppm de Vitamina E se produce una mejor retención del índice de flujo que cuando el polímero es mezclado con fosfitos, y en cuanto al color, se produjo buenos resultados cuando 100ppm de la Vitamina E es mezclada con un sistema ternario, compuesto por lactona, fenol y fosfito (250ppm). En el PEAD, cuando la Vitamina es mezclada con un sistema binario de fenol y fosfito, se produce un mejoramiento significativo en la retención del valor del índice de flujo, pero el polímero presenta una fuerte decoloración, la cual puede disminuir variando la relación fenol/fosfito. Concluyeron, que cuando se quiere estabilizar el polipropileno con altas concentraciones de antioxidante, no es adecuado utilizar solamente Vitamina E, resultando más efectivo cuando se mezcla con un sistema

binario de fenol y fosfito en un rango de concentración de 2000ppm, y donde además se mejora el color del polímero.

En base a los estudios que se han realizado, el presente trabajo pretende estudiar y evaluar el comportamiento de estos antioxidantes (Vitamina E, C y Aminoácido) al añadirlos al polipropileno, para disminuir la degradación de este polímero cuando es esterilizado con radiación gamma.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

Con el fin de lograr los objetivos planteados para el desarrollo del proyecto, se presenta a continuación la metodología utilizada para tal fin y además se listan los materiales y equipos empleados.

POLÍMEROS

- Polipropileno (PP) homopolímero de nombre comercial J700 (figura 22), suministrado por Propilven, S.A, y cuyas propiedades se observan en la tabla 1.



Figura 22. Gránulos de Polipropileno (www.propilven.com/pro_poli.asp).

Tabla 1. Propiedades del Polipropileno J700 (Propilven, S.A).

Propiedades	Norma	Valor Típico
Índice de Fluidez (230 °C / 2,16 Kg)	ASTM-D1238	11 dg/min
Módulo de Young	ASTM-D790	1650 MPa
Densidad (23 °C)	-	0,91 gr/cm ³
Resistencia tensil a la fluencia	DIN-53455	24-31 MPa
Resistencia tensil a la ruptura	ASTM-D638	33 MPa
Elongación a la Ruptura	DIN-53455	650 %

REACTIVOS Y SOLVENTES

A continuación se listan los reactivos y solventes empleados, cuyas especificaciones se pueden observar en las Tablas 2 y 3.

- *Antioxidantes:*
 - α -Tocoferol (Vitamina E), suministrado por *Aldrich*.
 - Acido ascórbico (Vitamina C), suministrado por *Fisher Scientific*.
 - Aminoácido (DL-Metionina), suministrado por *Aldrich*.

Tabla 2. Propiedades de los antioxidantes (Aldrich & Fisher Scientific).

Propiedad	Vitamina E	Vitamina C	Aminoácido
Punto de fusión (°C)	113	189-192	284
Viscosidad 20°C (cp)	5000-6000	-	-
Densidad (g/cm ³)	0,95	-	1.34
PM (g/mol)	430,72	176,13	149,21
Apariencia	Aceite amarillo	Polvo blanco	Polvo blanco

- Decahidronaftaleno (Decalina): Solvente utilizado para disolver el polipropileno y preparar las soluciones. Mezcla de cis y trans 99%, suministrado por *Riedel-de Haën* y cuyas especificaciones son mostradas en la Tabla 3.
- Etanol y n-Hexano: solventes para el lavado y recuperación de los polímeros, suministrado por *J.T Baker*.

Tabla 3. Especificaciones de la decalina (*Riedel-de Haën*).

Estructura	Formula Molecular	Peso Molecular	Temperatura de ebullición	Densidad (g/cm ³)
	C ₁₀ H ₁₈	138,25	189-191	0,896

EQUIPOS

A continuación se presentan los equipos utilizados para la preparación y caracterización de las muestras.

- Balanza analítica, AND. Modelo GR-202. Laboratorio de Polímeros IVIC.
- Plancha de Calentamiento controlado, marca Velp Científica. Laboratorio de Polímeros IVIC.
- PG100 MSE Desintegrador Ultrasónico, Modelo 150 W. Centro de Ingeniería IVIC.
- Fuente de ⁶⁰Co. Servicio de Ing. Nuclear. Nuclear-Reactor RV-1. Centro de Física IVIC.
- Estufa de vacío marca *Heraeus*. Laboratorio de Polímeros IVIC.
- Prensa hidráulica Carver Modelo C. Laboratorio de Polímeros IVIC.
- Equipo de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) *Nicolet*, modelo Magna-IR 560. Centro de Química IVIC.
- Analizador termogravimétrico, Mettler Toledo, TGA/SDTA 851^o. Laboratorio de Polímeros IVIC.
- Calorímetro diferencial de barrido, Mettler Toledo, DSC 822^o. Laboratorio de Polímeros IVIC. Laboratorio de Polímeros IVIC.
- Máquina de ensayos Universales Lloyd Instruments EZ20. USB.
- Cromatógrafo de permeación de geles. (Waters, modelo Alliance GPCD 2000). Laboratorio de Polímeros IVIC.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se presenta el procedimiento utilizado para la siguiente investigación.

Preparación de las soluciones

Se prepararon soluciones al 10 % peso/volumen de polipropileno (PP) en decalina, siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

1. En un beaker se colocaron 100 ml de decalina, bajo agitación y calentamiento controlado.
2. Al alcanzar una temperatura de 165 °C, se procedió a agregar lentamente 10 gr de PP manteniendo agitación constante hasta lograr la completa dilución del mismo, luego se retiró del calentamiento dejándolo enfriar a temperatura ambiente.

Proceso de optimización para la preparación de las formulaciones

Para la realización de las formulaciones de polímero y estabilizantes, se estudió el desempeño de los siguientes métodos de mezclado.

- a. Ultrasonido
- b. En solución

En primera instancia, se planteó la posibilidad de realizar las formulaciones con los antioxidantes en el ultrasonido, modelo 150 W, disponible en el centro de Ingeniería IVIC. Para ello, se realizaron pruebas con las soluciones de polímero (gel), con el fin de analizar el desempeño del mismo. A continuación se explica el procedimiento:

- Se encendió el equipo y se dejó calentar por 10 min.
- Se colocó en el reactor de capacidad 70 ml, la muestra de gel en aproximadamente $\frac{3}{4}$ del mismo (figura 23).
- Se usó la chaqueta de enfriamiento del reactor, abriendo la válvula de agua.

- Se introdujo la onda ultrasónica en la solución, la cual debe estar de 1 a 2 mm de profundidad para obtener mejores rendimientos.
- Se trabajó en atmósfera de Nitrógeno, por medio de un tapón donde se inyecta el gas inerte.
- Se fijó una amplitud de 24 micrones.



Figura 23. Ultrasonido usando el reactor.

Con el proceso anterior durante la dilución del gel, se observó que el comportamiento convectivo no fue uniforme en toda la muestra, sino sólo en las cercanías de la onda, y en la proximidad de la pared del reactor no se logró la dilución del mismo producto de la chaqueta de enfriamiento, por lo tanto, se procedió a emplear el siguiente procedimiento:

- Se utilizó un beaker redondo, de menor altura y mayor diámetro en relación a las dimensiones del reactor y se introdujeron 75 ml de muestra (Figura 24).
- Se precalentó previamente la muestra hasta una temperatura de 120°C, para obtener nuevamente la muestra menos viscosa.
- Luego se introdujo la onda ultrasónica en la solución.
- No se utilizó la chaqueta de enfriamiento.

Con el proceso anterior se observó que la convección se produce de manera uniforme, ya que las dimensiones del beaker utilizado mejoran el área efectiva y además, porque no se utilizó la chaqueta de enfriamiento.

Además, a raíz de que se utilizó el beaker redondo en lugar del reactor, fue necesario buscar un nuevo tapón que se ajustara al mismo para poder trabajar en un medio inerte (Figura 24).

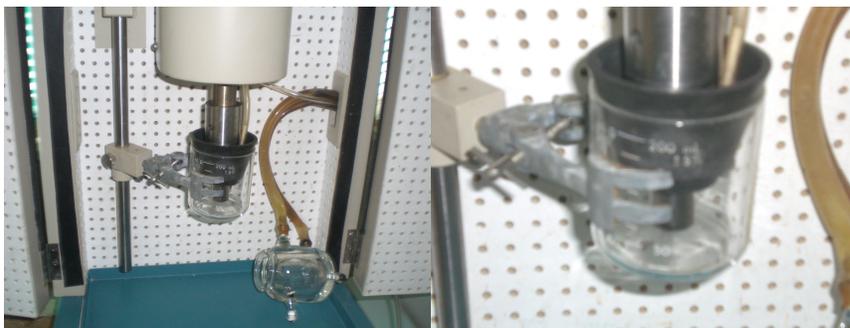


Figura 24. Ultrasonido usando un beaker redondo en lugar del reactor.

Por último, para determinar el efecto que produce la radiación ultrasónica en el polipropileno, se procedió a realizar análisis de los espectros de infrarrojo para determinar el índice de grupos carbonilo, GPC y ensayos térmicos (DSC), todo ello, con el fin de verificar el grado de degradación en el polímero.

Según los resultados obtenidos (ver gráfica 33, sección de resultados y discusión), el proceso de optimización de las formulaciones con ultrasonido no es tan efectivo, por lo tanto, se procedió a realizar las formulaciones en solución, mediante el siguiente procedimiento:

- En un beaker de 250 ml, se procedió a colocar 15 gr de polipropileno en 250 ml decalina.
- Luego se colocó un tapón de goma en el beaker junto con una conexión de dos entradas (Tipo T), con el fin de trabajar con un recipiente hermético donde se pueda introducir el nitrógeno.
- Una vez instalado el sistema (Figura 25), se hizo pasar nitrógeno y luego se liberó, con el fin de arrastrar un poco el oxígeno existente en la solución.

- La solución se colocó en un baño de aceite, y por medio de un controlador se alcanzó una temperatura de hasta 165 °C, para lograr la dilución del mismo.
- Una vez obtenida la dilución, se procedió a abrir el sistema y adicionar 0,2% del antioxidante más sensible a la temperatura (Vitamina C).
- Luego se hizo pasar nitrógeno nuevamente, para disminuir el oxígeno existente producto de abrir el sistema.
- Se procedió a dejarlo mezclando bajo agitación, para un tiempo de 90 seg, 3min, 5min y 10min.
- Por último, se escogió el tiempo óptimo de mezclado del polipropileno con los distintos antioxidantes.



Figura 25. Sistema para realizar las formulaciones.

Proceso de recuperación del polipropileno

Una vez realizados ambos procedimientos, se procedió a:

1. Realizar cuatro lavados a la solución, es decir uno con etanol y tres con hexano, cada lavado se dejó aproximadamente una hora con agitación.
2. Después de cada lavado se procedió a filtrar la solución.
3. Luego el polímero recuperado, se colocó en la estufa por 24 horas al vacío, con el fin de extraer restos del solvente y obtener un producto más seco.

Preparación de las formulaciones

A continuación se presenta en la Tabla 4, la matriz de estudio para la preparación de las formulaciones de polipropileno con los antioxidantes.

Tabla 4. Matriz de estudio

<i>Muestras</i>	<i>Concentración(%) Vitamina E</i>	<i>Concentración(%) Vitamina C</i>	<i>Concentración(%) Aminoácido</i>
Muestra 1	0,1	-	-
Muestra 2	0,3	-	-
Muestra 3	0,5	-	-
Muestra 4	0,8	-	-
Muestra 5	-	0,1	-
Muestra 6	-	0,3	-
Muestra 7	-	0,5	-
Muestra 8	-	0,8	-
Muestra 9	-	-	0,1
Muestra 10	-	-	0,3
Muestra 11	-	-	0,5
Muestra 12	-	-	0,8
Muestra 13	0,1	0,1	-
Muestra 14	0,3	0,3	-
Muestra 15	0,5	0,5	-
Muestra 16	0,8	0,8	-
Muestra 17	0,3	0,6	-
Muestra 18	0,7	1	-
Muestra 19	0,1	-	0,1
Muestra 20	0,3	-	0,3
Muestra 21	0,5	-	0,5
Muestra 22	0,8	-	0,8
Muestra 23	0,3	-	0,6
Muestra 24	0,7	-	1
Muestra 25	-	0,1	0,1
Muestra 26	-	0,3	0,3
Muestra 27	-	0,5	0,5
Muestra 28	-	0,8	0,8
Muestra 29	-	0,3	0,6
Muestra 30	-	0,6	0,3

Irradiación Gamma

Las formulaciones de PP con los antioxidantes se sometieron a irradiación gamma, a manera de estudiar el efecto de ésta sobre las propiedades del material resultante y compararlo además cuando no se utilizan dichos aditivos, es decir, usando el polipropileno puro previamente irradiado. Por lo tanto, se irradiaron las formulaciones y el polímero puro (sin antioxidante) a una dosis de radiación de 25 kGy inicialmente, y luego, la mejor muestra obtenida de las formulaciones, se estudió a 50 kGy a una velocidad de dosis de 4,8 kGy/h generada por una fuente de cobalto-60. Este proceso se llevó a cabo en el Centro de Física del I.V.I.C. Para determinar el efecto de la radiación sobre los compuestos, se realizaron análisis de espectros de infrarrojo, curva de distribución de pesos moleculares determinada por GPC, pruebas mecánicas y térmicas.

Caracterización de las muestras

En esta etapa de estudio, se explica el proceso que se llevó a cabo para el montaje de los distintos ensayos, los cuales se realizaron tanto al polímero puro como a las muestras irradiadas, como son: espectroscopía de infrarrojo (FTIR), cromatografía de permeación de gel (GPC), ensayos térmicos y mecánicos, que permiten determinar el comportamiento y las características presentes en los compuestos obtenidos.

Preparación de las muestras para el análisis de Espectroscopia de Infrarrojo

- **Preparación de las Pastillas**

Se prepararon las pastillas de los antioxidantes a utilizar (Vitamina E, C, y aminoácido), para posteriormente realizar el ensayo de espectroscopia de infrarrojo.

1. Se colocó una pequeña cantidad de bromuro de potasio (KBr) y de antioxidantes en el mortero, en una relación de aproximadamente 10 a 1.
2. Se pulverizó la mezcla sólida hasta obtener un polvo fino y homogéneo.
3. Se limpió el molde y el portamuestra con etanol técnico.

4. Se colocó una porción del polvo de manera uniforme en un molde para pastillas, y posteriormente se introdujo el pistón y se ajustó con la prensa hidráulica.
5. Se conectó la prensa a una bomba de vacío.
6. Se reguló la presión de la prensa a un valor de 5 psi.
7. Se liberó la presión.
8. Se repitieron cuatro veces los pasos 6 y 7.
9. Posteriormente se reguló la presión en 15 psi y se mantuvo así por tres minutos.
10. Concluidos los tres minutos, se procedió a apagar la bomba. Luego se liberó el vacío y se retiró el molde de la prensa.
11. Se verificó que la pastilla no se encontrara muy blanca y/o gruesa. Una vez hecho esto, se colocó en el portamuestras del equipo lo más traslúcida posible.

- **Preparación de películas**

A las muestras irradiadas se les realizó un espectro de infrarrojo, es decir, tanto al blanco (polímero sin antioxidantes) como a las formulaciones del polímero con los antioxidantes, con el fin de determinar posibles cambios en su estructura inicial producto de la irradiación, y así evaluar cómo actúan los antioxidantes. Para ello, se realizaron las películas en la prensa hidráulica (Figura 26), de las muestras antes de irradiar siguiendo el proceso que se explica a continuación:

1. Se encendió el equipo y se fijó la temperatura en el controlador a 170 °C.
2. Se envolvieron las placas de moldeo con papel aluminio.
3. Se colocó una pequeña porción de muestra en las placas.
4. Se ubicaron las placas con la muestra en la prensa hidráulica.
5. Se ajustó la presión de la prensa según el ciclo que se observa en la Tabla 5.

Tabla 5. Ciclo de moldeo por compresión.

Tiempo (s)	Presión (lbf / área de prensa)
60	0
60	6000
15	0
60	10000
15	0
90	15000

6. Luego se disminuyó la presión a 0 lb.
7. Se retiraron las placas de moldeo de la prensa, y se introdujeron rápidamente en un baño de agua con hielo.
8. Se colocó el regulador de temperatura en 25 °C y se procedió a abrir la válvula de agua de enfriamiento.
9. Se extrajeron las películas de las placas y se secaron un poco.
10. Una vez alcanzada la temperatura en el sistema, se procedió a apagar el equipo.
11. Posteriormente las películas se irradiaron a una dosis de 25 kGy, para luego realizar las pruebas de espectroscopia de infrarrojo.



Figura 26. Prensa hidráulica Carver Modelo C.

a. Espectroscopia Infrarroja.

Esta prueba se efectuó en el Laboratorio de Espectroscopia del Centro de Química del I.V.I.C, en el equipo Magna-IR 560 Nicolet (Figura 27), siguiendo el procedimiento mostrado a continuación:

1. Se colocó la muestra (película o pastilla) en un portamuestra.
2. Se procedió a hacer un barrido del espectro sin introducir la muestra en el equipo (realizar un background).
3. Se colocó el portamuestra en el equipo.
4. Se realizaron 16 barridos del espectro desde 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} , con una precisión de 2 cm^{-1} .



Figura 27. Magna-IR 560, Nicolet.

b. Cromatografía de Permeación de Geles.

Con esta técnica de caracterización se procedió a determinar los pesos moleculares promedio en número y en peso, la curva de distribución de pesos moleculares y el índice de polidispersidad de las muestras en estudio, mediante el empleo de un equipo de cromatografía de permeación de geles (GPC) de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM D 3536:

1. Se prepararon soluciones al 0,09% p/v empleando como solvente 1,2,4 triclorobenceno (TCB) a $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ por un lapso de aproximadamente dos horas, hasta alcanzar disolución total.

2. Se colocaron los viales dentro del carrusel del cromatógrafo GPCV 2000 (Figura 28) y se procedió a inyectar las muestras a una temperatura de 135 °C y un caudal de fase móvil (1, 2, 4 Triclorobenceno) de 1 ml/min.
3. Finalmente, se obtuvieron los Cromatogramas, los cuales se procesaron mediante el Software Millenium, empleando una curva de calibración realizada con estándares de poliestireno de peso molecular desde 1300 hasta 3.850.000 g/mol, para determinar las características mencionadas inicialmente.



Figura 28. Cromatógrafo de permeación de geles.

c. Ensayos térmicos

Se realizaron en el laboratorio de Polímeros, ubicado en el Centro de Química del I.V.I.C.

➤ Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Este ensayo se realizó en el equipo DSC 822^o (Figura 29), según el procedimiento descrito en la Norma ASTM D 3417, cuyo protocolo es mostrado a continuación:

- Se pesaron 10 mg de muestra (irradiada previamente).
- Se colocó la muestra en una cápsula de aluminio, y posteriormente en el equipo.

- Se realizó un primer calentamiento desde 25 °C a 200 °C, a razón de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.
- Se mantuvo la temperatura a 200 °C por 3min, para borrar la historia térmica del polímero
- Luego se enfrió desde 200 °C hasta 25 °C a una velocidad de 10 °C/min, para obtener la correspondiente exoterma de cristalización
- Posteriormente, se calentó nuevamente hasta 200 °C a una velocidad de 10 °C/min, con el fin de obtener la endoterma de fusión.
- Por último, se enfrió la muestra hasta una temperatura de 25 °C y se retiró la cápsula.

Con los resultados obtenidos, se determinó la temperatura de fusión, de cristalización y el porcentaje de cristalinidad del polímero, correspondiente a cada muestra.



Figura 29. Calorímetro diferencial de barrido DSC 822^e Mettler Toledo.

➤ **Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Esta prueba se realizó en un TGA/SDTA 851^e (Figura 30), siguiendo los pasos mostrados a continuación:

- Se pesó aproximadamente 10 mg de muestra (irradiada previamente).
- Luego se colocó en un crisol.
- Se introdujo el crisol en el equipo.

- Se realizó un calentamiento de la muestra desde 25 °C hasta 700 °C a una razón de 10 °C/min.
- Los resultados o termogramas obtenidos fueron registrados por el procesador.

Luego con estos datos, se determinó la temperatura de inicio de descomposición y la energía de activación del proceso.



Figura 30. Equipo TGA/SDTA 851° Mettler Toledo.

d. Ensayos mecánicos

La metodología utilizada para este ensayo, consiste en la elaboración de placas y probetas, para luego hacer las pruebas de tracción.

- **Preparación de las probetas**

Se elaboraron láminas por compresión, menores a 1mm de espesor en una prensa hidráulica Carver (Figura 26) ubicada en el Laboratorio de Polímeros del IVIC, por medio del siguiente procedimiento:

1. Se encendió el equipo y se fijó la temperatura en el controlador a 170 °C.
2. Se forraron las placas de moldeo con papel aluminio.
3. Se colocaron 8 gr de muestra en las placas.
4. Se ubicaron las placas con la muestra en la prensa hidráulica.
5. Se ajustó la presión de la prensa según el ciclo que se observa en la Tabla 5.

6. Se disminuyó la temperatura del equipo, abriendo la válvula de agua de enfriamiento y posteriormente colocando el controlador a 25°C
7. Una vez alcanzada la temperatura se disminuyó la presión a 0 lb.
8. Las láminas de moldeo se retiraron y se apagó el equipo.
9. Posteriormente se realizó el troquelado de las láminas para obtener las probetas siguiendo las especificaciones de la Norma ASTM D-638.
10. Una vez troqueladas las láminas, se procedió a irradiar a la dosis de 25 kGy, para realizar posteriormente los ensayos de tracción.

- **Ensayos de tracción**

Este ensayo se ejecutó en la máquina de ensayos Universales Instron 4204 (Figura 31), localizada en el laboratorio de caracterización de PDVSA– INTEVEP, según el procedimiento descrito en la norma ASTM D-638.

- En la probeta obtenida, se procedió a limar levemente la parte del cuello de la misma, con el fin de eliminar ciertas irregularidades y obtener un cuello lo más liso posible.
- Para cada probeta se midieron sus dimensiones en tres zonas diferentes, es decir, ancho y espesor del cuello, tomando luego el promedio.
- Se colocó cada probeta entre las mordazas del equipo.
- Se introdujeron las dimensiones de la probeta en el procesador.
- Luego el equipo estiró cada probeta, hasta la ruptura del mismo, a una velocidad constante de 1 mm/min.
- Los resultados de esfuerzo y deformación a la fluencia, módulo de Young, esfuerzo y deformación a la ruptura fueron reportados por el software del equipo.



Figura 31. Máquina de Ensayos Universales Lloyd, modelo EZ20.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados obtenidos al caracterizar el polipropileno mediante los distintos ensayos; análisis de espectroscopia infrarrojo por transformada de fourier (FTIR), cromatografía de permeación de geles (GPC), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y propiedades mecánicas. Además, se realizó el análisis del método más adecuado de procesamiento del polímero.

Efecto del procesamiento en el polipropileno.

Esta sección consiste en comparar las propiedades del polipropileno en gránulos (sin procesar) y cuando se somete a dos métodos de procesamiento, es decir, mezclado en el ultrasonido y en solución, con el fin de estudiar los cambios producidos en el polímero derivado al procesamiento y de esta manera poder determinar cuál de ambos métodos es el más conveniente para realizar las respectivas formulaciones. Se realizaron análisis de FTIR, GPC y DSC para estudiar cuán severo pudo ser el efecto degradativo en el PP.

A continuación, en la Tabla 6 se presentan los resultados del FTIR, donde se reportan los valores correspondientes al índice de carbonilo (Ic). Este parámetro se determinó a partir de la relación de alturas entre las bandas propias de los grupos carbonilo, específicamente cetonas (1705-1725), y la banda de 1165 cm^{-1} característica del estiramiento del enlace C-CH₃ del polipropileno. En el espectro FTIR del polipropileno (figura 32), se puede observar la ubicación de estas bandas.

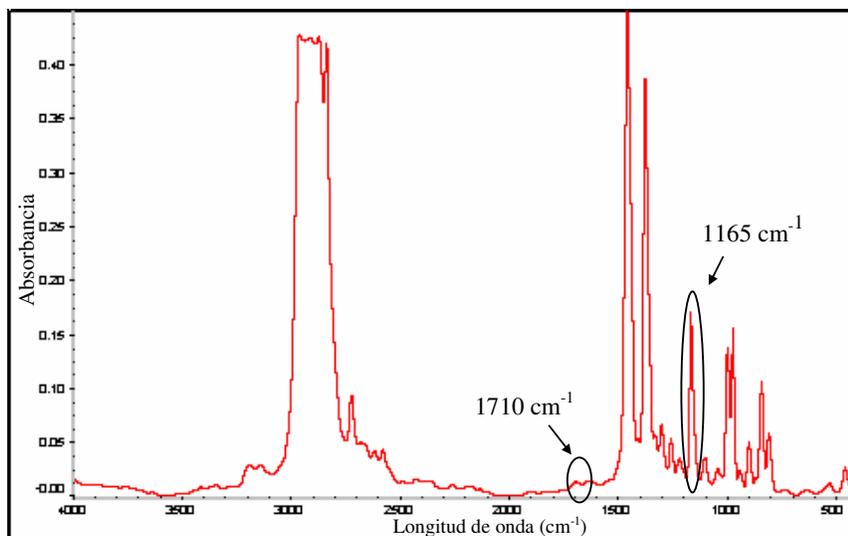


Figura 32. Espectro de FTIR del polipropileno.

Tabla 6. Valores de índice de carbonilo (I_c) para el polipropileno sin procesar y procesado.

Muestra	$I_c (\pm 0,01)$
PP gránulos	0,02
PP (solución)	0,03
PP (ultrasonido)	0,04

En la Tabla 6, se observa que el polipropileno en gránulos presenta un cierto valor de I_c , lo cual se debe según Gavrila (1996), a que normalmente el polímero contiene pequeñas cantidades de impurezas, es decir, concentración de grupos vinilo, carbonilo e hidroperóxido, producto del proceso de polimerización del mismo. En cuanto al polímero ya procesado (solución y ultrasonido), ocurre un ligerísimo aumento del I_c cuando se compara con el valor del PP sin procesar, concluyendo por lo tanto, que ambos procesos no tienen un efecto negativo tan significativo sobre el PP.

Adicionalmente, se realizó una evaluación cuantitativa del peso molecular del polímero sin procesar y procesado mediante el análisis de GPC, cuyos resultados se observan en la figura 33. Sin embargo, es importante acotar que los mismos están sujetos a un 10 % de error experimental por parte del equipo.

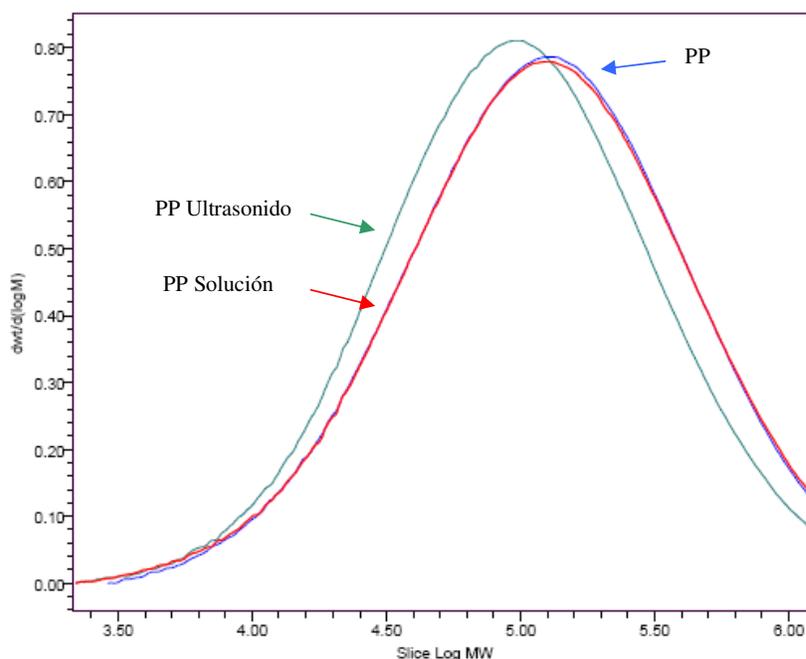


Figura 33. Distribución de pesos moleculares del polipropileno sin procesar y procesado en ultrasonido y en solución.

En la figura 33, se compara la curva de distribución de pesos moleculares del polipropileno sin procesar (gránulos) y las del procesado, y se obtuvo que utilizando ultrasonido se genera una mayor degradación, ya que se produce un desplazamiento de la curva hacia la zona de menor peso molecular del polímero. Este resultado se debe principalmente a las reacciones de escisión de cadenas. Esto a su vez está en concordancia con lo reportado por Hyungsu & Jae (2001), en cuyo trabajo de investigación utilizaron el ultrasonido como proceso de mezclado del polipropileno con poliestireno, y determinaron que se produce una disminución de la viscosidad del polímero como consecuencia de la ruptura de enlaces, lo cual se refleja en un menor peso molecular promedio. En cuanto al procesamiento en solución, se observa un solapamiento con la curva del polímero sin procesar, lo cual indica que prácticamente no se produjo degradación con este método.

En la Tabla 7, se presentan los resultados obtenidos por medio de la aplicación de la técnica de DSC, con la cual se compara al polipropileno sin procesar (gránulos)

con el procesado por los dos métodos que se estudiaron, es decir, ultrasonido y solución.

Tabla 7. Comportamiento de las propiedades térmicas y del grado de cristalinidad del polipropileno sin procesar y procesado.

Muestra	Tf (°C)	Tc (°C)	X (%)
PP gránulos	165	115	53
PP (solución)	163	116	53
PP (ultrasonido)	161	115	50

Los resultados no muestran cambios significativos en las propiedades térmicas. Sin embargo, se observa que utilizando el ultrasonido como método de procesamiento se produce una ligera disminución de la temperatura de fusión así como del grado de cristalinidad, debido probablemente al decrecimiento del peso molecular promedio del PP. Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que el método más conveniente para realizar las respectivas formulaciones es el mezclado en solución.

Con respecto al tiempo de mezclado del polipropileno con la Vitamina C, se observó que para un tiempo de 5 min, el aditivo presentó cierta decoloración, es decir, tiende a cambiar de color (amarillo), lo cual es posiblemente indicio de degradación por parte del antioxidante. Dicho comportamiento no ocurrió para los tiempos de 1:30 seg y 3 min, escogiendo por lo tanto, como tiempo óptimo de mezclado este último, debido a que a mayor tiempo se garantiza una distribución más homogénea.

Efecto de la radiación gamma en el polipropileno sin estabilizar.

El polipropileno fue sometido a un proceso de radiación con rayos gamma, para así determinar que tan significativos son los cambios producidos en las propiedades del mismo. Publicaciones como las de Martakis et al. (1996), han demostrado que el polipropileno se degrada cuando es irradiado a dosis a partir de 25 kGy, la cual es la dosis mínima empleada para la esterilización de artículos

médicos. Además, reportaron que la principal causa de la degradación del polipropileno en presencia de aire se debe a la ruptura de enlaces en las cadenas poliméricas, originando una disminución del peso molecular y cambios en las demás propiedades del polímero (térmicas y mecánicas).

Producto de lo anterior, es importante determinar cuánto se degeneran las propiedades del polímero debido a la irradiación, y para ello primeramente se realizaron análisis de Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).

Tabla 8. Valores de índice de carbonilo del polipropileno sin irradiar e irradiado a 25 kGy.

Dosis de irradiación (kGy)	Ic ($\pm 0,01$)
0	0,02
25	0,06

En la Tabla 8 se compara el índice de carbonilo del polipropileno sin irradiar con el irradiado, y se observa que con la irradiación se produce un aumento de la concentración de los grupos carbonilo. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Fintzou et al. (2005), quienes señalaron que este comportamiento se debe principalmente a la descomposición de los hidroperóxidos producidos durante la irradiación, los cuales dan lugar a la formación de radicales alcoxilo (RO \cdot), los cuales producen la ruptura de enlaces de la cadena polimérica para originar la formación de grupos carbonilo.

Posteriormente, se realizó el análisis de GPC para determinar la variación del peso molecular del polipropileno producto de la irradiación. En la figuras 34 y 35, se presentan la curva de distribución de pesos moleculares y el comportamiento del peso molecular promedio en número y en peso del PP, respectivamente.

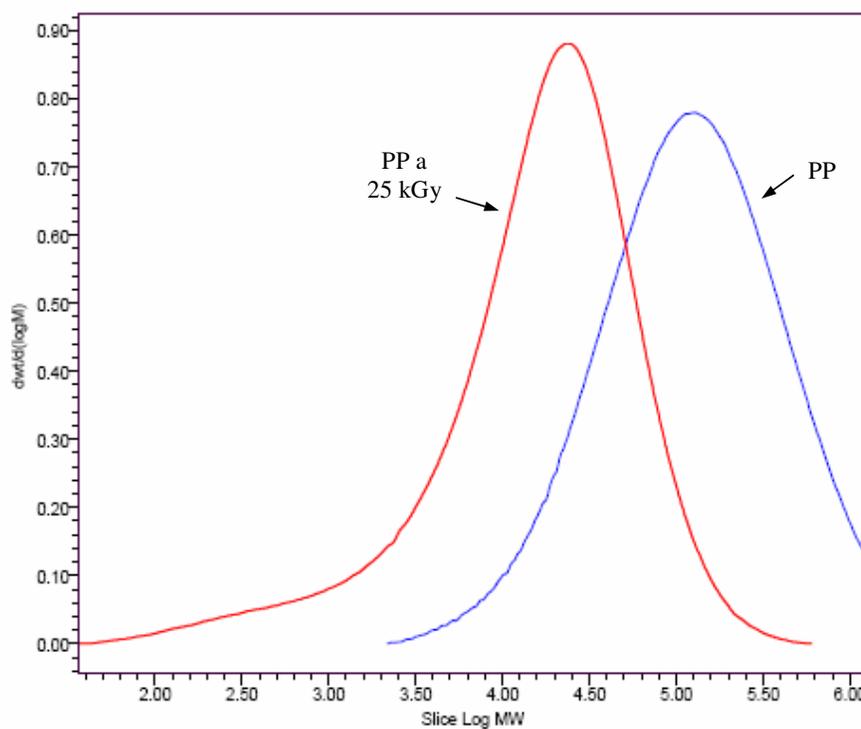


Figura 34. Distribución de pesos moleculares del polipropileno sin irradiar e irradiado a 25 kGy.

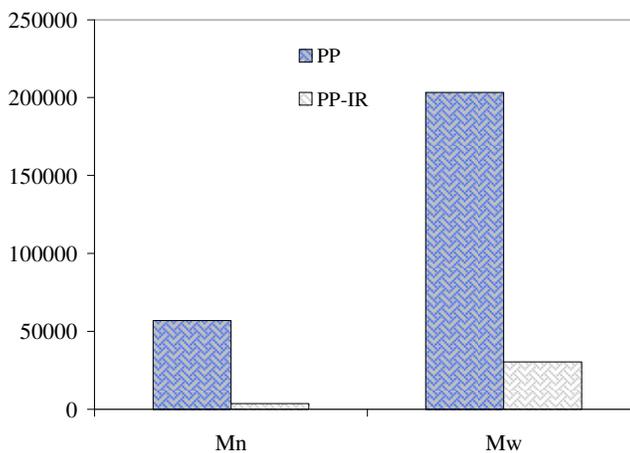


Figura 35. Comportamiento del peso molecular promedio en número y en peso del polipropileno sin irradiar (PP) e irradiado a 25 kGy (PP-IR).

Se puede observar en ambas figuras, que la radiación gamma produce una disminución significativa del peso molecular promedio del polipropileno con respecto al polímero sin irradiar, lo cual se debe al mecanismo de degradación por

escisión de cadenas. Como consecuencia, se generan cadenas más cortas y por tanto, de pesos moleculares menores a la del polímero sin irradiar (Tidjani & Watanabe, 1996). Adicionalmente, producto de la variedad de pesos moleculares, se reporta en la Tabla 9 un aumento en el índice de dispersión del polipropileno con la irradiación, como consecuencia de una población más heterogénea de tamaños de moléculas en el material.

Tabla 9. Índice de dispersión del polipropileno sin irradiar e irradiado.

Dosis de irradiación (kGy)	ID
0	4
25	8

Además, para determinar cuánto se degeneran las propiedades térmicas del polipropileno producto de la irradiación, en la Tabla 10 se presentan los resultados obtenidos a través de los ensayos de DSC, en los cuales se obtuvo una disminución de la temperatura de fusión del polímero con la irradiación. Caso contrario ocurre con el grado de cristalinidad del polímero, el cual tiende a aumentar ligeramente cuando es sometido a radiación gamma. Estos resultados coinciden con lo reportado por Kostoski et al. (1994), los cuales señalaron que el incremento del grado de cristalinidad se debe a la reorganización molecular producto de la ruptura de cadenas. El decrecimiento en la temperatura de fusión es originado posiblemente, por la disminución del tamaño y perfección de los cristales (Busfield et al., 1978). Tales resultados se corresponden con los obtenidos por medio del FTIR y GPC, debido a que en este análisis se corrobora la ocurrencia de escisiones de cadenas.

Tabla 10. Efecto de la irradiación en el comportamiento térmico (DSC) del polipropileno.

Dosis de irradiación (kGy)	Tf (°C)	Tc (°C)	X (%)
0	165	116	53
25	156	114	56

Adicionalmente, se presentan a continuación en la figura 36, la curva correspondiente a las endotermas de fusión del polipropileno sin irradiar e irradiado, obtenidas de los ensayos de DSC.

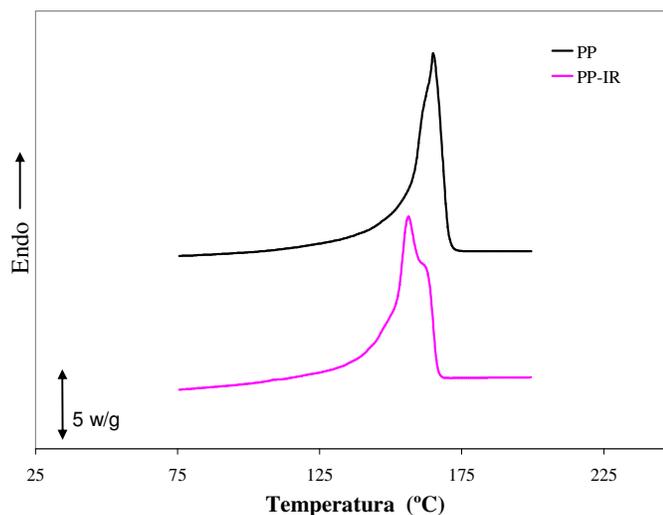


Figura 36. Endoterma de fusión del polipropileno sin irradiar (PP) e irradiado (PP-IR).

Como se puede observar en la figura 36, el polipropileno irradiado presenta una endoterma de fusión con dos máximos, a diferencia del polímero sin irradiar, el cuál posee un único máximo. Esto concuerda con lo reportado por Yoshii et al. (1995), quienes señalaron que derivado a la ruptura de enlaces producto de la irradiación, se obtienen poblaciones que corresponden a las cadenas de altos y bajos pesos moleculares, las cuales funden a mayor y menor temperatura de fusión, respectivamente. Por lo tanto, estos resultados coinciden con la tendencia presentada en la distribución de pesos moleculares y en el índice de dispersión.

En la tabla 11 se presentan los valores obtenidos en la energía de activación (E_a) del polipropileno antes y después de irradiar, determinados del análisis termogravimétrico (TGA) mediante el método E_2 .

Tabla 11. Efecto de irradiación en la Ea del polipropileno.

Dosis de irradiación (kGy)	Ea (KJ/mol)
0	332
25	274

Se puede observar una disminución de la energía de activación cuando el polipropileno es sometido a irradiación. Este comportamiento se debe principalmente a las rupturas de cadenas, que dan lugar a cristales de distintos tamaños y perfección, así como también al hecho de que la irradiación produce defectos en la estructura del polímero, que disminuyen la estabilidad térmica del mismo (Krupa & luyt, 2001).

Por último, se realizaron ensayos tensiles al polipropileno con el fin de evaluar el efecto de la irradiación en sus propiedades mecánicas. En la Tabla 12 se observa que el valor del Módulo de Young (E) del PP presenta un incremento cuando es sometido a radiación con rayos gamma. Este comportamiento coincide con lo reportado por Zhang et al., (1999), quienes lo atribuyeron a la fragilidad del polipropileno como consecuencia de la escisión de cadenas, originando una reorganización molecular que incrementa el grado de cristalinidad y por ende el módulo.

Tabla 12. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles del polipropileno.

Dosis de irradiación (kGy)	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
0	755,80 ± 9,97	20,70 ± 1,5	4,69 ± 0,25
25	1023,25 ± 11,91	10 ± 0,13	1,75 ± 0,03

Con respecto al esfuerzo y deformación a la fluencia, el polipropileno irradiado no presenta valores de estos parámetros debido a la fragilidad del mismo, lo cual corresponde con lo reportado por Soebianto et al. (1995).

En cuanto a la esfuerzo (σ) y deformación a la ruptura (ϵ_r), se observa una disminución con la irradiación, lo cual es atribuido a un decrecimiento en la longitud molecular producto del rompimiento de enlaces en las cadenas macromoleculares (Geuskens & Nedelkos, 1995).

A partir de todos los resultados obtenidos anteriormente, se puede corroborar el efecto degradativo de la radiación gamma en el polipropileno, lo cual origina escisión de cadenas que dan lugar a una disminución del peso molecular. Además, dichas rupturas afectan las regiones cristalinas originando un decaimiento de las propiedades mecánicas del polímero.

Sistemas de polipropileno con aditivos.

Debido a la degradación que sufre el polipropileno al ser sometido ante la radiación con rayos gamma, surge la necesidad de emplear ciertos aditivos que actúen como antioxidantes. Estos deben ofrecer mayor estabilidad ante la degradación por irradiación gamma, que es empleada hoy en día como método de esterilización de artículos médicos. En este proyecto se estudia la posibilidad de usar Vitamina E, C y el Aminoácido (DL-Metionina) como estabilizantes.

Formulaciones de polipropileno con Vitamina E.

En este primer caso, se utilizó un antioxidante primario (Vitamina E) suministrado por Aldrich, el cual es un tipo de estabilizante fenólico de poco impedimento estérico que actúa interceptando los radicales peróxido ($\text{ROO}\cdot$), evitando así la formación de los hidroperóxidos a partir del hidrógeno abstraído de la molécula de polipropileno (R.7), y disminuyendo por tanto, el proceso de autooxidación en los polímeros. Para evaluar su eficiencia, se procedió a preparar distintas formulaciones de polipropileno con Vitamina E, para luego realizar los distintos ensayos de caracterización.

La Tabla 13 se presenta el efecto de utilizar distintas concentraciones de Vitamina E en la cuantificación del índice de carbonilo del polipropileno irradiado a 25 kGy.

Tabla 13. Efecto de la irradiación en el índice de carbonilo de las formulaciones de Polipropileno/Vitamina E.

Polipropileno/ Vitamina E (%)	Ic ($\pm 0,01$)
	Dosis (kGy) 25
0	0,06
0,1	0,07
0,3	0,08
0,5	0,06
0,8	0,08

*PP a 0 kGy: Ic= 0,02.

Se puede observar que en las formulaciones de polipropileno con distintas concentraciones de Vitamina E no se encontró ningún efecto en el retardo del crecimiento de los grupos carbonilo. Estos resultados reflejan que posiblemente no se produjo disminución en las rupturas de las cadenas poliméricas. Sin embargo, cabe destacar que en investigaciones realizadas por Bracco et al. (2007), quienes estudiaron el efecto de la Vitamina E en polietileno irradiado, se obtuvo un claro efecto estabilizante por parte de la Vitamina, debido a que se produjo un retardo en la formación de los grupos carbonilo, específicamente para una concentración de 0,5% del mismo. Además, se encontraron estudios similares realizados por Mallegol et al. (2001), los cuales reportaron igualmente una disminución de la formación de grupos carbonilo en polietileno de alta densidad, utilizando una concentración de esta Vitamina de 0,18%. Por lo tanto, de los resultados de índice de carbonilo (Ic) obtenidos en este proyecto, pudiera inferirse que la Vitamina E no parece tener un efecto estabilizante en el PP.

Seguidamente, se realizó la evaluación cuantitativa del peso molecular promedio del polipropileno obtenido mediante el análisis de GPC, para así estudiar la influencia de la Vitamina E en las propiedades físico-químicas del polímero durante la irradiación.

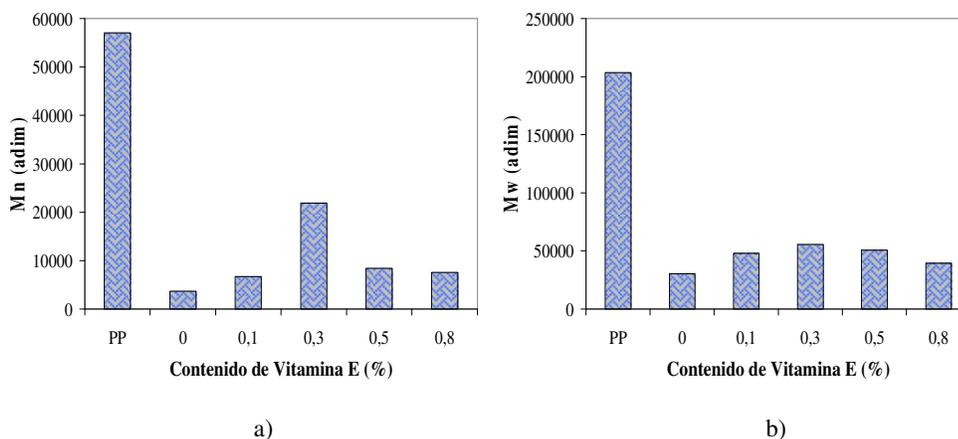


Figura 37. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio de las muestras de polipropileno con y sin Vitamina E, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) Mn; (b) Mw.

En la figura 37, se aprecia una disminución significativa del peso molecular promedio en número (a) y en peso (b), tanto del polímero sin aditivo como con distintas concentraciones de Vitamina E, comparado con el polímero sin irradiar. Esto se debe, a que la irradiación produce gran cantidad de rupturas de las cadenas poliméricas como consecuencia de la formación de hidroperóxidos, lo cual, al parecer, no es neutralizado por la Vitamina E. Esto permite inferir que el aditivo usado probablemente no está actuando adecuadamente como estabilizante. Adicionalmente es de hacer notar, que la disminución tan marcada del peso molecular promedio, también pudiera atribuirse a que las muestras fueron procesadas en el GPC aproximadamente 4 meses después de la irradiación, por no tener disponibilidad del equipo, originando que en este lapso de tiempo, los radicales formados por la irradiación generaran más defectos en el polímero.

Este gran descenso del peso molecular promedio, puede ser atribuido además, a una degradación adicional ocurrida en el polímero al momento de realizar el ensayo de GPC, debido a que la muestra es disuelta en triclorobenceno a 135 °C por un lapso de tiempo relativamente largo para lograr la completa disolución. Por lo tanto, durante este tiempo los radicales atrapados en las zonas cristalinas formados durante la irradiación, poseen mayor movilidad para reaccionar con las cadenas poliméricas, originando escisiones de cadenas que degradan aún más el polímero. Estos resultados se corresponden con la tendencia obtenida en la formación de grupos carbonilo, por lo que se corrobora el mecanismo de degradación vía ruptura de enlaces.

Posteriormente, se estudió el comportamiento térmico de las muestras de polipropileno con Vitamina E, y en la figura 38 se aprecia que la temperatura de cristalización (a) presenta un incremento con la adición de diversas concentraciones de Vitamina E, lo cual se debe a que ésta posiblemente esté actuando como agente nucleante para facilitar el plegamiento de las cadenas poliméricas, obteniéndose mayor número de cristales pero de menor tamaño. Tal resultado es más notable para una concentración de 0,3%, lo cual además se evidencia en un aumento del grado de cristalinidad (c) como resultado del

reordenamiento molecular, producto de plegamiento de las mismas (Oral et al, 2005). Además, se observa que la temperatura de fusión (b) del PP no se ve prácticamente afectada por la incorporación de Vitamina E con respecto al polímero sin aditivo, ya que al no producirse una mejoría importante en el peso molecular, se originan cadenas más cortas y por lo tanto, las secuencias cristalizables serán de menor longitud provocando cristales de menor espesor que requieren de menor temperatura para ser fundidos. En cuanto a la energía de activación (d), se produce un ligero aumento con la adición de la Vitamina E con respecto al polímero sin aditivo, debido a que posiblemente la mayor cantidad de cristales formados mejora la estabilidad térmica del polímero.

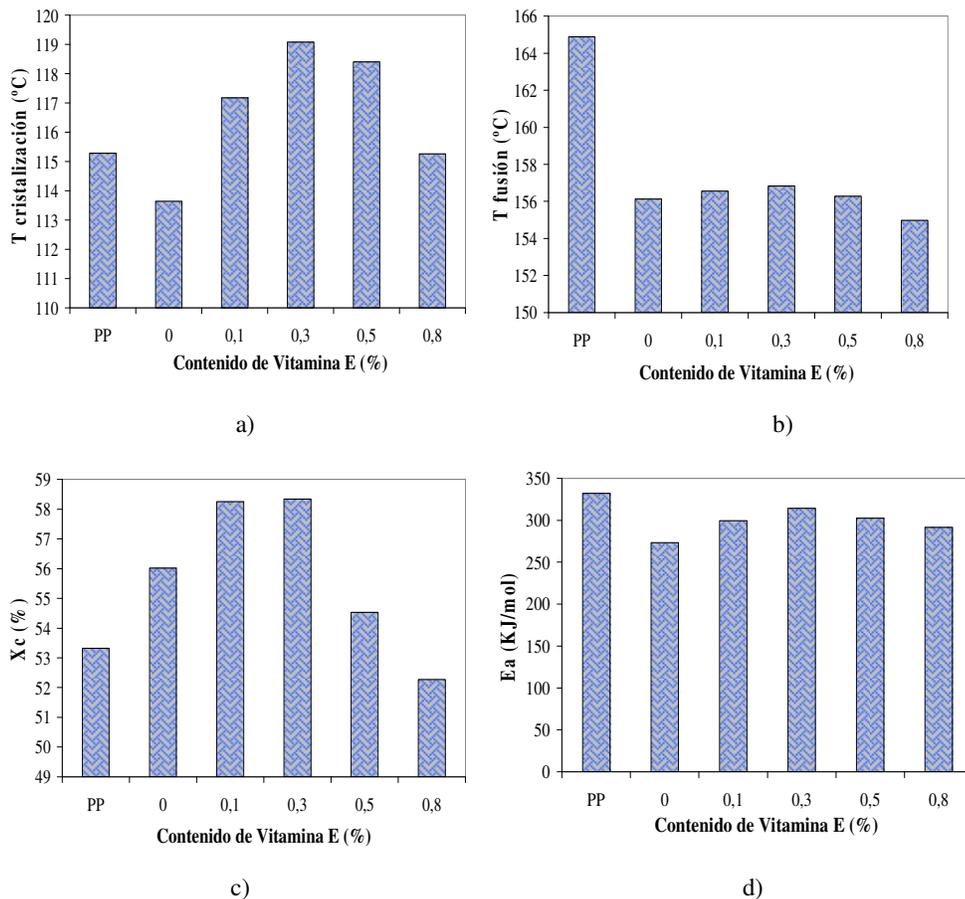


Figura 38. Comportamiento térmico de las muestras de polipropileno irradiado con y sin Vitamina E, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) T_c; (b) T_f; (c) X_c; (d) E_a.

A continuación en la figura 39 se observa una comparación de las exotermas de cristalización de las formulaciones de polipropileno con y sin Vitamina E, con respecto al polímero sin irradiar.

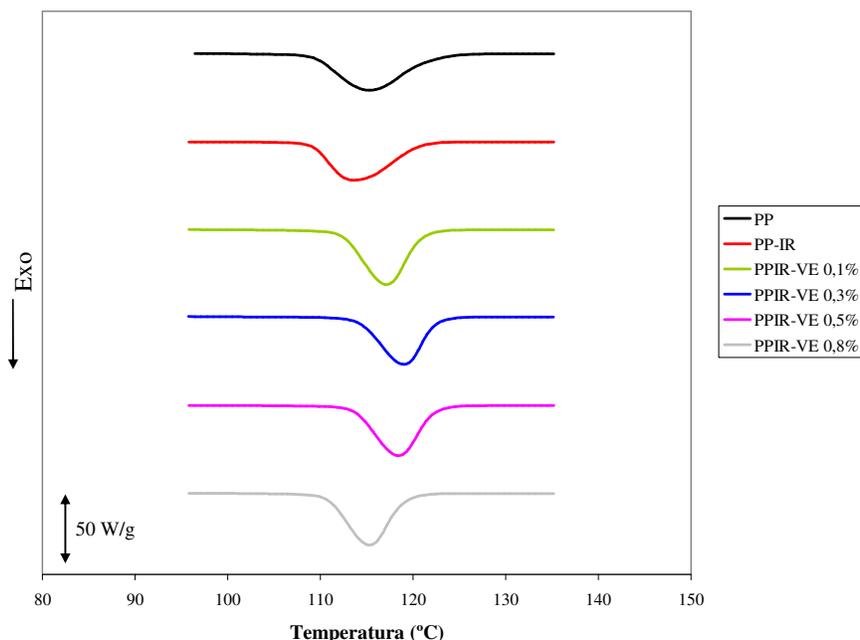


Figura 39. Exotermas de cristalización del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Vitamina E.

En las exotermas de cristalización se analizan dos aspectos importantes; la temperatura y el ancho de la curva. Se observa que a medida que se adicionan distintas concentraciones de Vitamina E, la temperatura de cristalización aumenta siendo más pronunciada entre 0,3-0,5%, lo cual es indicativo de que actúan como agente nucleante facilitando el plegamiento de las cadenas poliméricas y disminuyendo el tamaño de las esferulitas, lo cual se evidencia en la reducción del ancho en la exoterma comparada con la del polímero sin aditivo (Sen & Kumar, 1995).

En la figura 40, se presenta una comparación de las endotermas de fusión del polipropileno irradiado con y sin Vitamina E, con respecto al polímero sin irradiar. En éstas se observa que el polipropileno irradiado sin aditivo, presenta en

la endoterma de fusión dos máximos de menor y mayor temperatura (ver sección apéndices, TF1 y TF2 respectivamente), comparado con el polímero sin irradiar que presenta prácticamente un único máximo a alta temperatura y un hombro a menor temperatura. Se aprecia que a medida que se agregan distintas concentraciones de Vitamina E, específicamente hasta 0,5%, se logra obtener prácticamente una única temperatura de fusión, siendo entonces la concentración que produce un mayor efecto nucleante la correspondiente a 0,3%, ya que en ésta se logra disminuir casi en su totalidad el segundo hombro. Estos resultados coinciden con lo obtenido en la figura 39, debido a que cuanto mayor es el efecto nucleante, se obtiene un endoterma de fusión más uniforme.

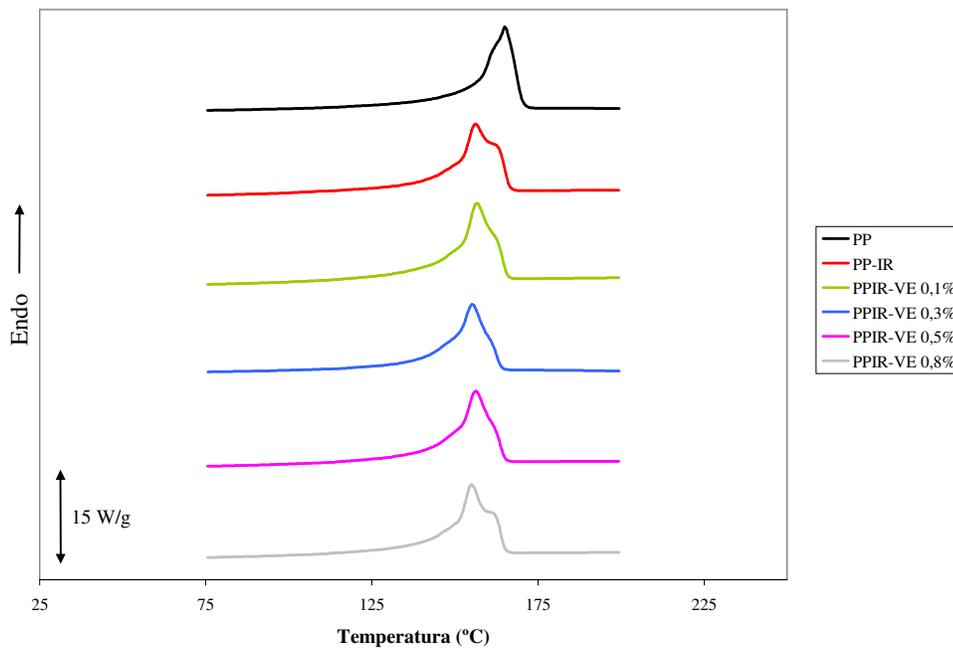


Figura 40. Endotermas de fusión del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Vitamina E.

Además, es importante señalar que usando una concentración de Vitamina E de 0,8% se obtiene nuevamente el segundo máximo, por lo que se infiere que pierde el efecto nucleante. Estos resultados coinciden con lo reportado por Allen et al. (1991), quienes determinaron que para un rango de 0,1-0,5% de Vitamina E, se lograría un significativo retraso en la oxidación térmica del polipropileno.

Por último en la figura 41, se presentan los resultados de los ensayos tensiles del polipropileno irradiado con y sin Vitamina E.

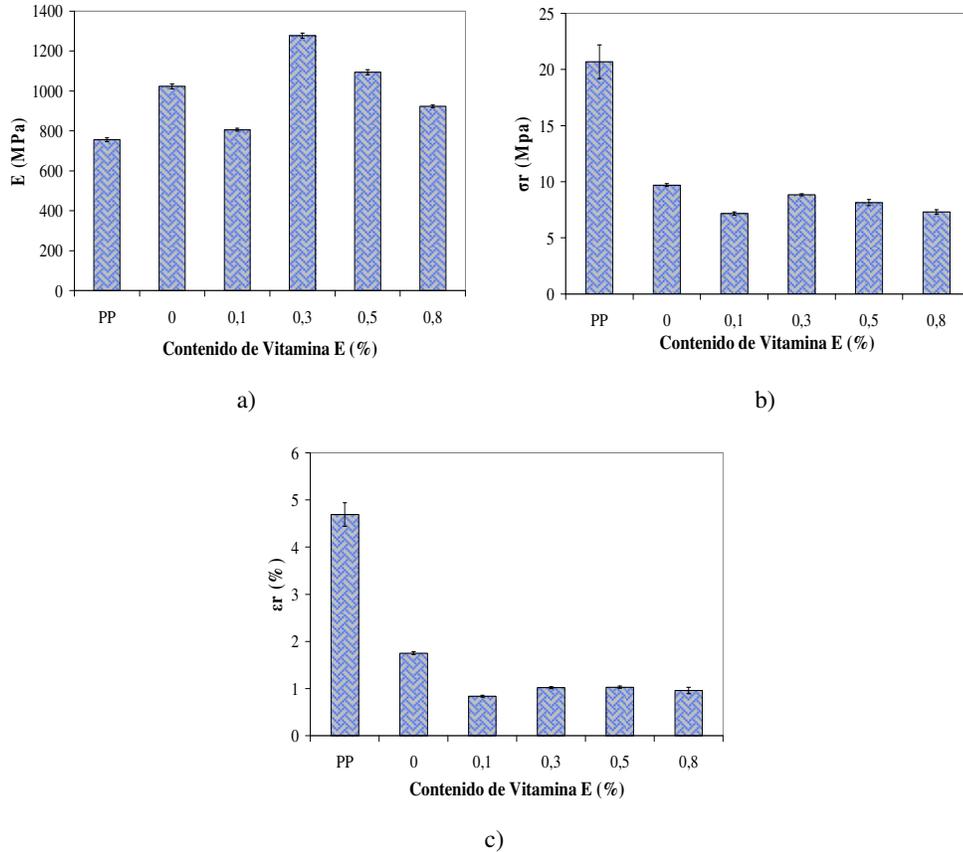


Figura 41. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles de las muestras de polipropileno con y sin Vitamina E, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) E; (b) σ_r ; (c) ϵ_r .

En los resultados tensiles, se puede observar de manera general que no parece haber efectos estabilizantes por la incorporación de Vitamina E. Es decir, en cuanto al Módulo de Young (a), a pesar de que se produce un ligero aumento entre 0,3-0,5%, con respecto al polímero irradiado sin aditivo, esto puede ser atribuido al efecto nucleante que produce un incremento en la rigidez del material, lo cual se corresponde con el aumento del grado de cristalinidad. Sin embargo, se observa que tanto el esfuerzo (b) como la deformación a la ruptura (c) disminuyen significativamente en las muestras que contienen Vitamina E una vez irradiadas, motivado al decrecimiento de la longitud molecular de las cadenas poliméricas como consecuencia de la degradación oxidativa. Según investigaciones realizadas

por Abdul et al. (1988), la incorporación de un agente nucleante en el polipropileno disminuye la estabilidad del mismo durante la irradiación, debido a que la deformación tiende a decrecer más con el uso de la Vitamina E, como consecuencia de la reducción del tamaño de las esferulitas.

Por lo tanto, estos resultados corroboran la existencia de escisiones de cadenas que afectan tanto a la zona cristalina y amorfa del polímero, produciendo un decaimiento en las propiedades tensiles. Sin embargo, en estudios realizados por Oral et al. (2005), se obtuvo que adicionando al polietileno una concentración de 0,1-0,3% de Vitamina E, no se producen cambios significativos en los ensayos tensiles cuando se irradian las muestras. Estos resultados se deben a que posiblemente el polietileno se entrecruce por efecto de la irradiación y por lo tanto, el efecto de los rayos gamma sobre el material sea menos evidente.

Además es importante acotar que las muestras irradiadas estabilizadas con Vitamina E no mostraron valores de fluencia, presentando un comportamiento similar al del polipropileno irradiado sin aditivo.

Formulaciones de polipropileno con Aminoácido (DL-Metionina).

El DL-Metionina es un tipo de antioxidante primario suministrado por Aldrich, el cual es utilizado en la estabilización de polímeros debido a su bajo peso molecular, lo cual le permite tener mayor movilidad entre las moléculas y de esta manera neutraliza parte de los radicales formados en el polímero como consecuencia de la irradiación. Por lo tanto, una vez realizadas las formulaciones de polipropileno con este Aminoácido se procedió a irradiarlas, para así evaluar el efecto del estabilizante en las propiedades del material por medio de las técnicas de caracterización. El análisis de FTIR fue la primera técnica de caracterización empleada, que permitió cuantificar mediante relaciones de alturas ya establecidas, la formación de grupos carbonilo, estos resultados se reportan en la Tabla 14.

Tabla 14. Efecto de la irradiación en el índice de carbonilo de las formulaciones de Polipropileno/Aminoácido.

Polipropileno/ Aminoácido (%)	Ic ($\pm 0,01$)
	Dosis (kGy) 25
0	0,06
0.1	0,07
0.3	0,10
0.5	0,06
0.8	0,07

*PP a 0 kGy: Ic= 0,02

Se puede apreciar que el índice de carbonilo no presenta un decrecimiento cuando el polipropileno es mezclado con Aminoácido (DL-Metionina), manteniendo valores similares con respecto al polímero sin aditivo. Sin embargo es importante acotar, que a pesar que el Aminoácido posee grupos C=O, la cual es una característica de los grupos carbonilo, éste no influye en el aumento de esta propiedad, ya que la banda 1710 cm^{-1} observada en las muestras irradiadas no se encuentra en el espectro del Aminoácido. Los resultados indican que el Aminoácido no tiene un efecto estabilizante ante la radiación gamma, debido a que no se produjo disminución de la formación de grupos carbonilo producto de las escisiones de cadenas poliméricas.

Posteriormente en la figura 42, se realizó el análisis de GPC a las formulaciones de polipropileno con Aminoácido (DL-Metionina) para evaluar cuantitativamente los cambios ocurridos en el peso molecular promedio del polímero. Se observa una disminución importante del peso molecular promedio en número (a) y en peso (b) del polipropileno irradiado con respecto al polímero sin irradiar, sin observar una mejora significativa cuando es estabilizado con distintas concentraciones de Aminoácido. Es decir, a pesar del ligero aumento del peso molecular promedio con la adición del antioxidante, comparado con el polímero irradiado sin estabilizante no es tan relevante. Estos resultados se corresponden con lo obtenido por el FTIR, indicando que continúa la degradación por escisión de cadenas que

contribuye a la formación de compuestos de bajo peso molecular. Por lo tanto, el aditivo usado probablemente no está actuando de manera eficiente, debido a que no se observó una mejora notable en la estabilidad de la muestra.

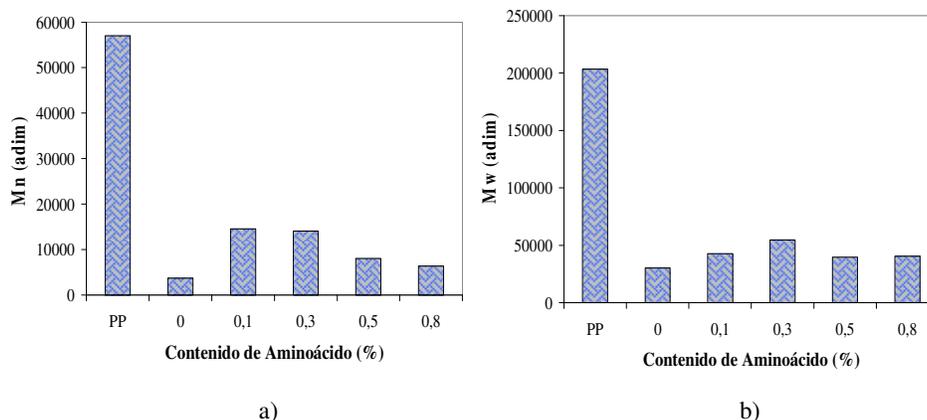


Figura 42. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio de las muestras de polipropileno con y sin Aminoácido (DL-Metionina), comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) Mn; (b) Mw.

Sin embargo, este importante decrecimiento del peso molecular pudo ser atribuido, además, a una degradación adicional durante el proceso de disolución de las muestras para el GPC, así como en el tiempo que permanecieron sin ser procesadas en el equipo luego de ser irradiadas, originando que el polímero continuara degradándose en el período de almacenamiento.

En la figura 43 se reportan los resultados del comportamiento térmico de las muestras de polipropileno con DL-Metionina y se observa que la temperatura de cristalización (a) del PP presenta un incremento con la incorporación de distintas concentraciones de Aminoácido, siendo más significativo cuando se adiciona 0,5% del mismo. Estos resultados se deben a que el Aminoácido probablemente esté actuando como agente nucleante, aumentando la cantidad y disminuyendo el tamaño de las esferulitas, lo cual se evidencia en un ligero aumento de la energía de activación (d) con respecto al polímero sin estabilizante, presentando a su vez, un comportamiento similar al del polímero sin irradiar (puro). Caso contrario ocurre con la temperatura de fusión (b), la cual disminuye notablemente comparada con la del polímero sin irradiar, presentando una tendencia semejante

al polímero sin aditivo. Esto se debe a la presencia de ruptura de enlaces en las cadenas poliméricas 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. Por lo tanto, se producen cadenas más cortas y las secuencias cristalizables serán de menor longitud, lo cual producirá cristales de menor espesor que funden a menor temperatura.

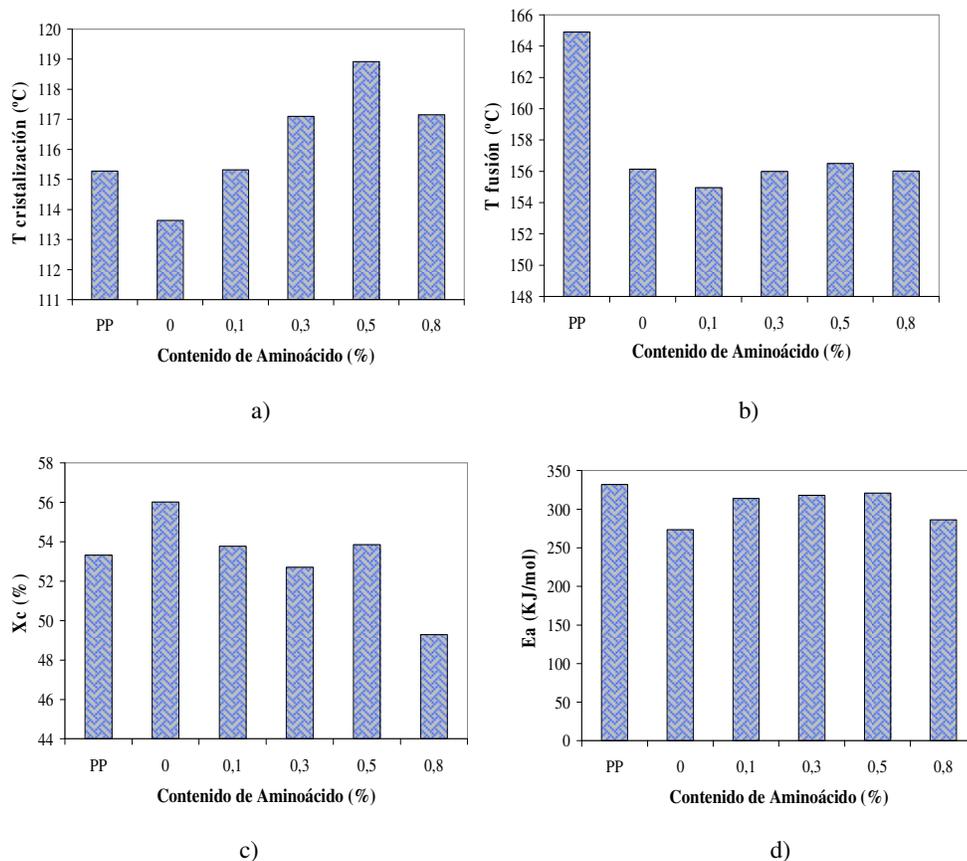


Figura 43. Comportamiento térmico de las muestras de polipropileno irradiado con y sin Aminoácido (DL-Metionina), comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) T_c ; (b) T_f ; (c) X_c ; (d) E_a .

Sin embargo, en cuanto al grado de cristalinidad (c), se observa que no hay una variación notable comparado con el polímero sin irradiar, a excepción de la muestra con una concentración de 0,8% de Aminoácido, la cual presentó una disminución del mismo.

En la figura 44, se comparan las exotermas de cristalización del polipropileno sin irradiar e irradiado con y sin Aminoácido.

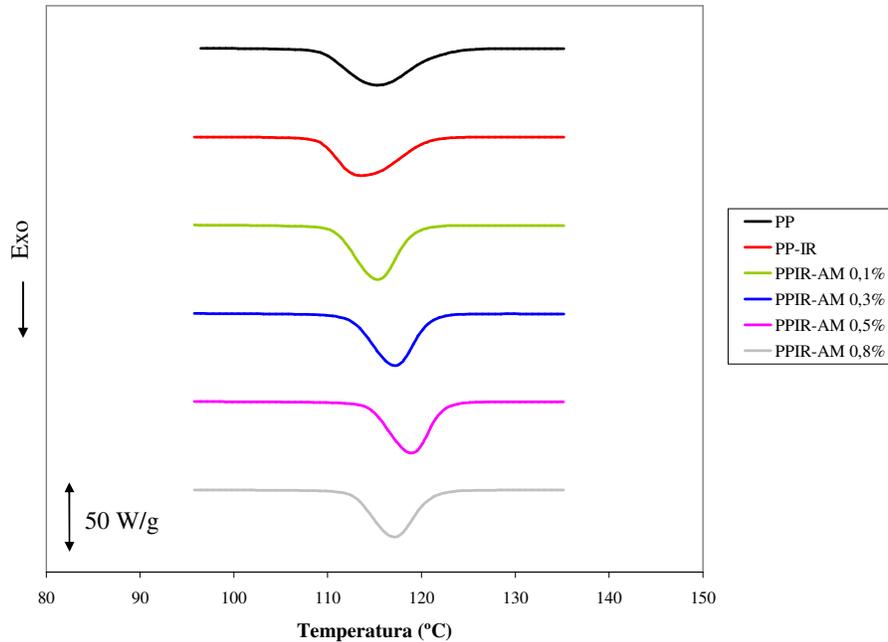


Figura 44. Exotermas de cristalización del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Aminoácido (DL-Metionina).

En las exotermas de cristalización se observa que a medida que se adicionan distintas concentraciones de Aminoácido la temperatura de cristalización aumenta, siendo más notable para un 0,5%, lo cual es indicativo de un efecto nucleante que produce mayor cantidad de cristales de menor tamaño. Esto se confirma por la reducción del ancho del exoterma, como consecuencia del aumento de la homogeneidad de los cristales.

Posteriormente en la figura 45, se analizan las endotermas de fusión del polipropileno irradiado con y sin Aminoácido, y se observa que para un rango de concentraciones entre 0,3-0,8% del aditivo, se produce la disminución del segundo máximo correspondiente a una mayor temperatura de fusión, hasta prácticamente su desaparición completa, siendo 0,5% la concentración en la que

se obtiene una curva más homogénea, debido al mayor efecto nucleante demostrado en la figura 44.

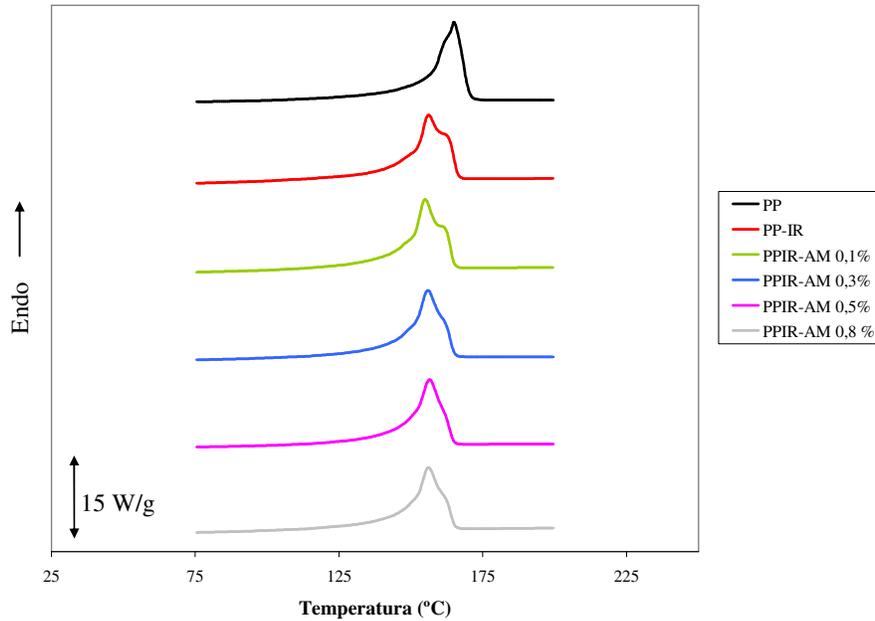


Figura 45. Endotermas de fusión del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Aminoácido (DL-Metionina).

Por último, en la figura 46 se presentan los resultados de los ensayos tensiles de las muestras de polipropileno con y sin DL-Metionina. Se puede observar, que al agregar distintas concentraciones de Aminoácido no se produce gran variación en el Módulo de Young (a) con respecto al polímero sin irradiar, permitiendo inferir que el aditivo mantiene la rigidez del material. Sin embargo, es importante acotar, que derivado a la fragilidad de las muestras producto de la irradiación, las muestras arrojaban una carga por debajo de la que requiere el equipo para registrar una señal más precisa y confiable.

En cuanto al esfuerzo (b) y deformación a la ruptura (c), éstas presentan una disminución significativa con respecto al polímero sin irradiar, por lo que se afirma que el Aminoácido no contribuye a disminuir la degradación, debido a que se produce un decrecimiento notable en el peso molecular, originando menor elongación del material y provocando que se fracture con mayor facilidad.

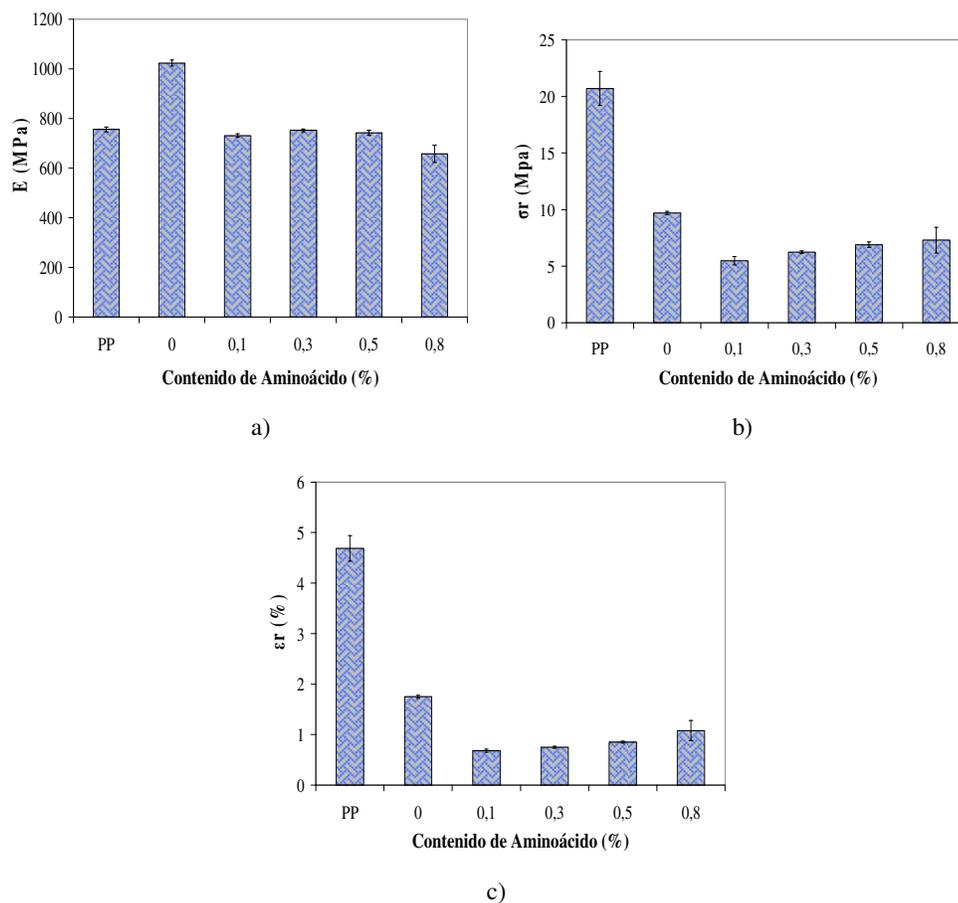


Figura 46. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles del polipropileno sin estabilizar y estabilizado con Aminoácido, comparado con el polímero sin irradiar. (a) E ; (b) σ_r ; (c) ϵ_r .

Finalmente, las muestras que contenían Aminoácido tampoco mostraron valores de fluencia, presentando, en este sentido, un comportamiento similar al del polipropileno sin aditivo.

Formulaciones de polipropileno con Vitamina C.

En este caso, se utilizó un antioxidante secundario (Vitamina C), el cual fue suministrado por Aldrich, el cual posee un bajo peso molecular, que le permite tener una alta movilidad para actuar rápidamente, descomponiendo los hidroperóxidos en productos más estables y evitando por lo tanto, la continuación de la reacción en cadena. Para la estabilización del polipropileno se utilizaron

distintas concentraciones de Vitamina C, para evaluar cuál es la concentración óptima que permitiera disminuir los procesos degradativos en el polímero.

En primer lugar, se presenta en la Tabla 15 el efecto de distintas concentraciones de Vitamina C en el índice de carbonilo del polipropileno.

Tabla 15. Efecto de la irradiación en el índice de carbonilo de las formulaciones de Polipropileno/Vitamina C.

Polipropileno/ Vitamina C (%)	Ic ($\pm 0,01$)
	Dosis (kGy) 25
0	0,06
0,1	0,07
0,3	0,06
0,5	0,07
0,8	0,08

*PP a 0 kGy: Ic= 0,02

Se puede observar en el índice de carbonilo, que en las muestras que contienen Vitamina C, los valores se mantienen relativamente constantes comparado con el polímero sin aditivo, lo cual permite inferir que la misma no inhibe la formación de grupos carbonilo. Además, es importante aclarar, que a pesar que la Vitamina C posee grupos C=O, ésta no influye en el aumento del índice de carbonilo, ya que la banda 1710 cm^{-1} observada en las muestras irradiadas no se encuentran en el espectro del ácido ascórbico. Sin embargo, hay que destacar que los distintos aditivos estudiados hasta ahora no contribuyen a disminuir el índice de carbonilo.

Seguidamente, se realizó una evaluación cuantitativa del peso molecular promedio del polipropileno, para así estudiar el efecto de la adición de Vitamina C en el polímero. En la figura 47, se observa que los pesos moleculares promedio en número (a) y en peso (b) del polipropileno son mayores para una concentración de 0,5% de Vitamina C comparado con el polímero sin aditivo. Esto puede ser atribuido a que la Vitamina C descompone los hidroperóxidos en productos más

estables disminuyendo un poco la ruptura de las cadenas. Sin embargo, existen factores que pudieron contribuir a un mayor decrecimiento en el peso molecular, como el tiempo de disolución de las muestras en triclorobenceno (TCB) y el período de post-irradiación, ya que las muestras se procesaron unos meses después, por no tener disponibilidad del equipo.

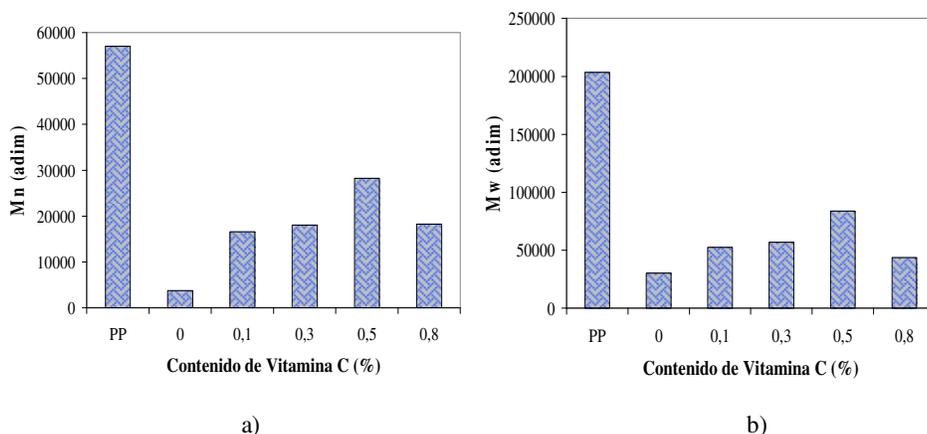


Figura 47. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio del polipropileno sin estabilizar y estabilizado con Vitamina C comparado con el polímero sin irradiar. (a) Mn; (b) Mw.

Posteriormente en la figura 48, se estudió el comportamiento térmico de las muestras de polipropileno con y sin Vitamina C. Se aprecia que las temperaturas de cristalización y de fusión (a y b) del polipropileno estabilizado con distintas concentraciones de Vitamina C, presentan un aumento con respecto al polímero sin aditivo, siendo más pronunciado este aumento para una concentración de 0,5%. El incremento significativo en la temperatura de cristalización es derivado al posible efecto nucleante de la Vitamina C, lo cual se evidencia además en un ligero aumento del grado de cristalinidad (c), permitiendo la formación de mayor cantidad de cristales de menor tamaño producto del plegamiento de las mismas y mejorando a su vez, la estabilidad térmica del PP (d), la cual es más notable para una concentración de 0,5% del aditivo. Esto se corresponde con los resultados obtenidos en el peso molecular, debido a que para esta misma concentración se produce la menor disminución del mismo, lo cual se debe posiblemente al efecto nucleante que permite una mayor movilidad molecular originando que ciertos radicales formados en la región cristalina desaparezcan, migrando hacia la región

amorfa del polímero y como resultado se produce una disminución en la ruptura de las cadenas en dicha región cristalina, generando mayor cantidad de grupos carbonilo en la región amorfa.

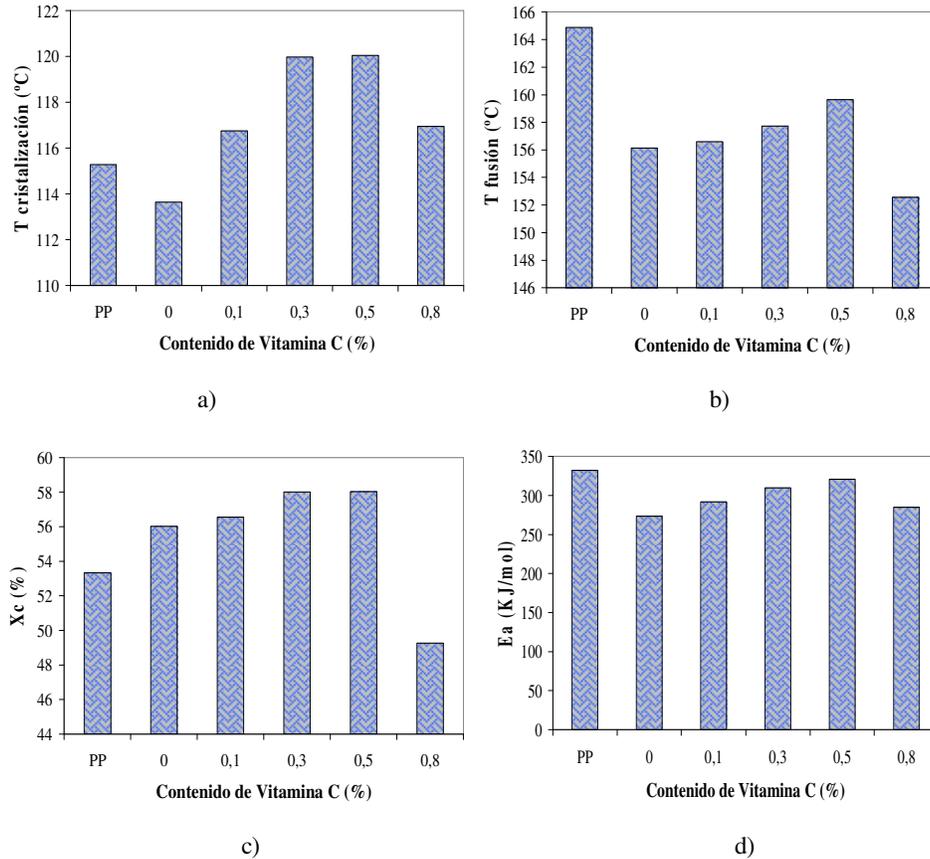


Figura 48. Comportamiento térmico del polipropileno irradiado con y sin Vitamina C, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) Tc; (b) Tf; (c) Xc; (d) Ea.

En la figura 49, se observan las exotermas de cristalización del polipropileno irradiado con y sin Vitamina C, las cuales se comparan con el polímero sin irradiar. Se observa que para una concentración entre 0,3-0,5% de Vitamina C, se produce un desplazamiento notable de las curvas hacia la zona de mayor temperatura, donde a su vez se hace más pronunciada, disminuyendo el ancho de la misma con respecto al polipropileno sin Vitamina C. Esto es derivado a la reducción y homogeneización del tamaño de los cristales, originado por el posible efecto nucleante de este aditivo. Sin embargo, para una concentración de 0,8% de

Vitamina C el comportamiento cambia, notándose una disminución de la temperatura y del ensanchamiento de la exoterma, producto de la pérdida del efecto nucleante.

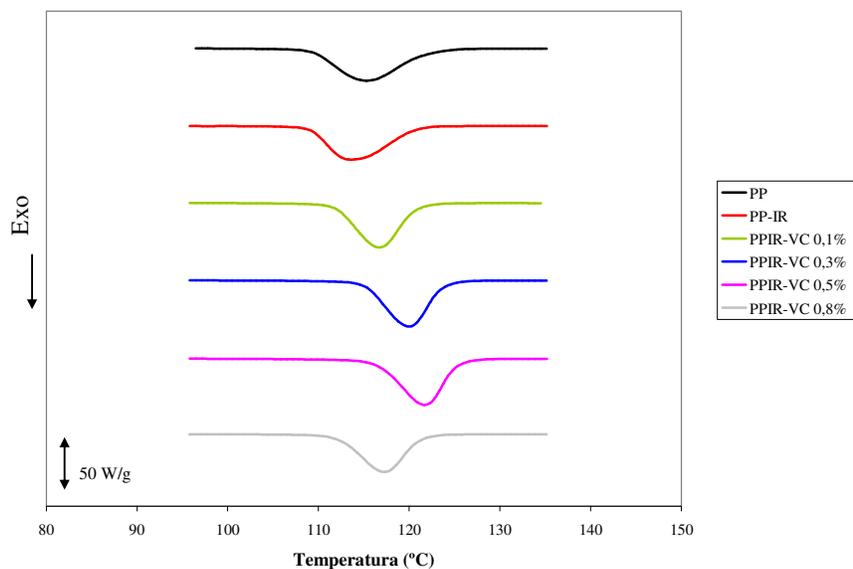


Figura 49. Exotermas de cristalización del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Vitamina C.

En la figura 50 se presenta una comparación de las endotermas de fusión del polipropileno irradiado con y sin distintas concentraciones de Vitamina C, con respecto al polímero sin irradiar.

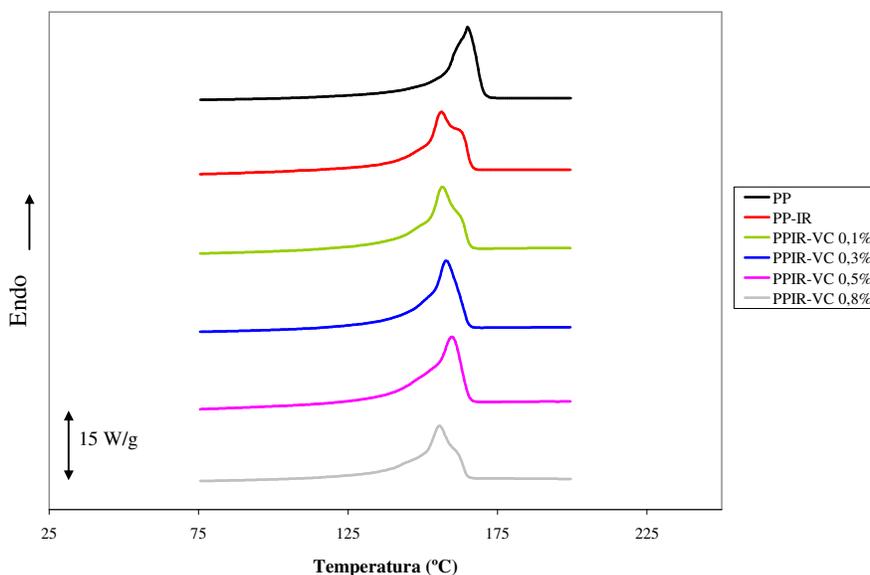


Figura 50. Endotermas de fusión del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Vitamina C.

En las endotermas de fusión se observa que para el rango de concentraciones entre 0,3-0,5% se obtiene una única temperatura pico de fusión, con respecto al polímero sin aditivo generándose una curva más homogénea, siendo 0,5% la concentración en la que se obtiene mayor temperatura de fusión. Sin embargo, para una concentración de 0,8 % se aprecia una curva menos homogénea, debido a que aparece nuevamente el segundo máximo de mayor temperatura motivado a la presencia de dos fases cristalinas de mayor y menor peso molecular, producto de la escisión de cadenas. Esto se debe, a que para esta concentración la Vitamina C disminuye el efecto nucleante, lo cual coincide con los resultados de la figura 49, produciendo un decrecimiento en la temperatura de cristalización.

Finalmente en la figura 51, se presentan los resultados de los ensayos tensiles del polipropileno con Vitamina C. Se puede observar en el Módulo de Young (a), un incremento en la rigidez del material para el rango de concentraciones de Vitamina C entre 0,3-0,5% comparado con el polímero sin irradiar, lo cual es producto del aumento del grado de cristalinidad inducida por el aditivo. En cuanto a la elasticidad del material, estas se ven afectadas por la radiación, debido a que las muestras irradiadas con y sin aditivo no presentaron valores de fluencia,

provocando además una disminución notable en la deformación a la ruptura (b) de todas las formulaciones irradiadas. Estos resultados se corresponden con la tendencia presentada por el peso molecular, debido a que al generarse cadenas de menor longitud, la deformación frente a un esfuerzo tensil es menor, lo cual también se evidencia en una disminución del esfuerzo a la ruptura (c).

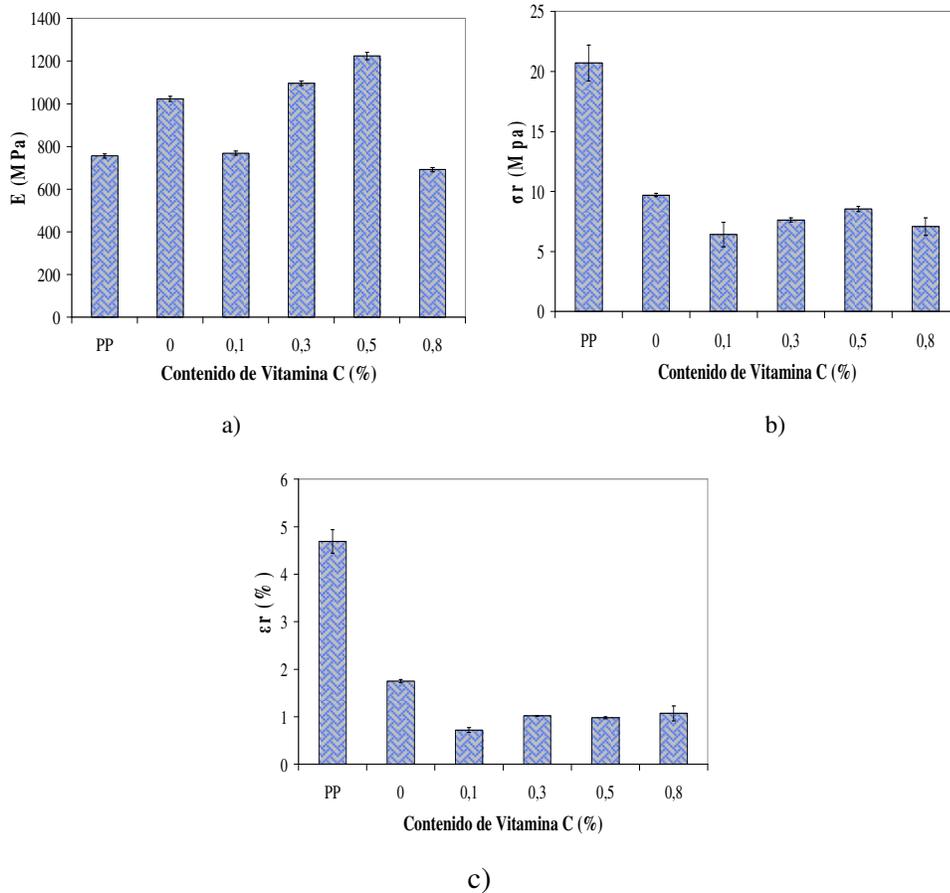


Figura 51. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles del polipropileno sin estabilizar y estabilizado con Vitamina C, comparado con el polímero sin irradiar. (a) E; (b) σ_r ; (c) ϵ_r .

Formulaciones de polipropileno con Vitamina E y Aminoácido.

En la estabilización de polímeros con mezclas de antioxidantes, pudiera resultar un sistema que combine las mejores propiedades y características de cada uno de los estabilizantes originales, lo cual es comúnmente llamado efecto sinérgico.

Para determinar si es posible tal efecto, se utilizaron concentraciones tanto de igual como de diferentes proporciones de los aditivos, para luego evaluar el desempeño de los mismos por medio de las distintas técnicas de caracterización.

En primer lugar, se estudió el efecto de adicionar Vitamina E y Aminoácido en las propiedades del polímero cuando es sometido a radiación gamma, mediante la cuantificación de los grupos carbonilo, a través de espectros obtenidos por el análisis de FTIR.

En la Tabla 16, se puede apreciar que incorporando formulaciones combinadas de Vitamina E y Aminoácido en el polipropileno, no se obtiene disminución en el índice de carbonilo en comparación al valor presentado por el polipropileno sin aditivos, mostrando que esa combinación de compuestos no inhibe la formación de grupos carbonilo en el polímero. Estos resultados indican que posiblemente no se produce un efecto sinérgico entre ambos aditivos, probablemente por ser ambos compuestos del tipo primario, los cuales no neutralizan los radicales y por lo tanto, se generan rupturas de enlaces.

Tabla 16. Efecto de la irradiación en el índice de carbonilo de las formulaciones de Polipropileno/Vitamina E/Aminoácido.

Polipropileno	Ic ($\pm 0,01$)
VitaminaE/Aminoácido	Dosis (kGy)
(%)	25
0/0	0,06
0,1/0,1	0,07
0,3/03	0,06
0,5/0,5	0,07
0,8/0,8	0,09
0,3/0,6	0,10
0,7/1,0	0,11

*PP a 0 kGy: Ic= 0,02

Seguidamente, se estudió el comportamiento del peso molecular promedio del polipropileno, cuando se realizan las respectivas formulaciones con Vitamina E/Aminoácido y los resultados se observan en la figura 52.

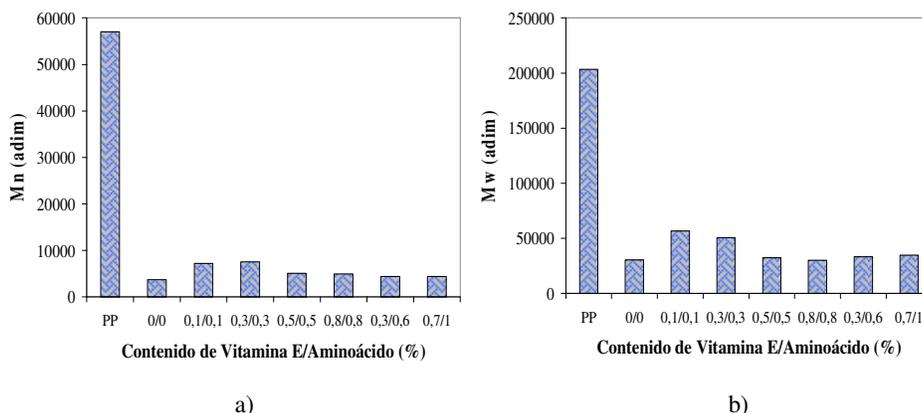


Figura 52. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio de las muestras de polipropileno con y sin Vitamina E /Aminoácido, comparado con el polímero sin irradiar. (a) Mn; (b) Mw.

El peso molecular promedio en número (a) y en peso (b), disminuyen significativamente con la irradiación, sin apreciar mejoría importante con la adición de Vitamina E/Aminoácido, demostrando que los mismos no actúan como estabilizantes. Estos resultados conllevan a afirmar que no se produjo disminución en la cantidad de escisiones de cadenas, lo cual se evidencia en los resultados obtenidos por el índice de carbonilo.

Por último, cabe destacar que la disminución crítica del peso molecular puede ser atribuido a que las muestras irradiadas no se procesaron inmediatamente en el GPC, sino luego de aproximadamente 4 meses, debido a que el equipo no se encontraba operando. A su vez, otro factor es el tiempo de disolución de las muestras en TCB para realizar el análisis, el cual fue prolongado.

Los resultados del análisis de los ensayos térmicos de las formulaciones de PP con Vitamina E/ Aminoácido se observan en la figura 53. Se aprecia un incremento de la temperatura de cristalización (a), con la adición de ambos compuestos, siendo

más pronunciado para las concentraciones de 0,5/0,5% y 0,3/0,6%, lo cual indica que éstas posiblemente tienen un mayor efecto nucleante, lo cual no se evidencia en un aumento en el grado de cristalinidad (c), pero si en la energía necesaria para la degradación (d) con respecto al polímero sin aditivos. Sin embargo, la temperatura de fusión (b) con y sin Vitamina E/Aminoácido disminuye de manera importante comparada con la del polímero sin irradiar, sin presentar cambios notables con respecto al polímero sin aditivos, a excepción de la concentración de 0,8/0,8%.

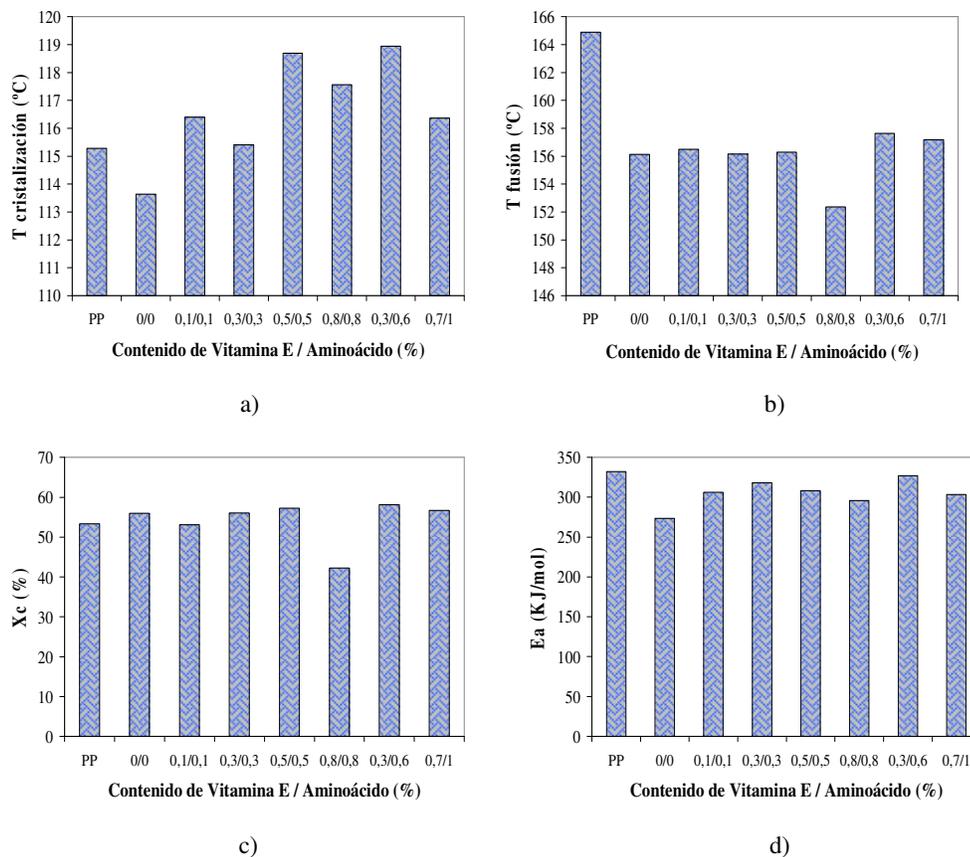


Figura 53. Comportamiento térmico del polipropileno irradiado con y sin Vitamina E/Aminoácido, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) T_c; (b) T_f; (c) X_c; (d) E_a.

En cuanto a las exotermas de cristalización del polipropileno irradiado con y sin distintas concentraciones de Vitamina E/Aminoácido, los resultados se presentan en la figura 54 y se comparan con el polímero sin irradiar. Se observa que para concentraciones de 0,5/0,5% y 0,3/0,6% de aditivos, se tiene un aumento de la

temperatura pico de cristalización, por lo que se demuestra que a dichas concentraciones se tiene un mayor efecto nucleante, lo cual se evidencia además, en la formación de un exoterma de forma más estrecha con respecto a la obtenida con el polímero puro.

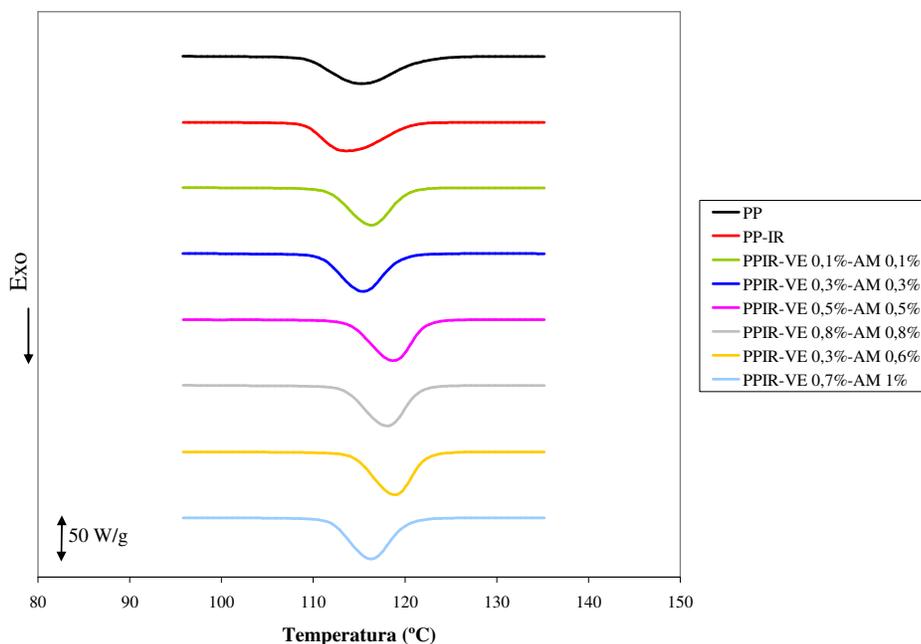


Figura 54. Exotermas de cristalización del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Vitamina E/Aminoácido.

En la figura 55, se reportan las endotermas de fusión de las muestras de polipropileno con Vitamina E y Aminoácido.

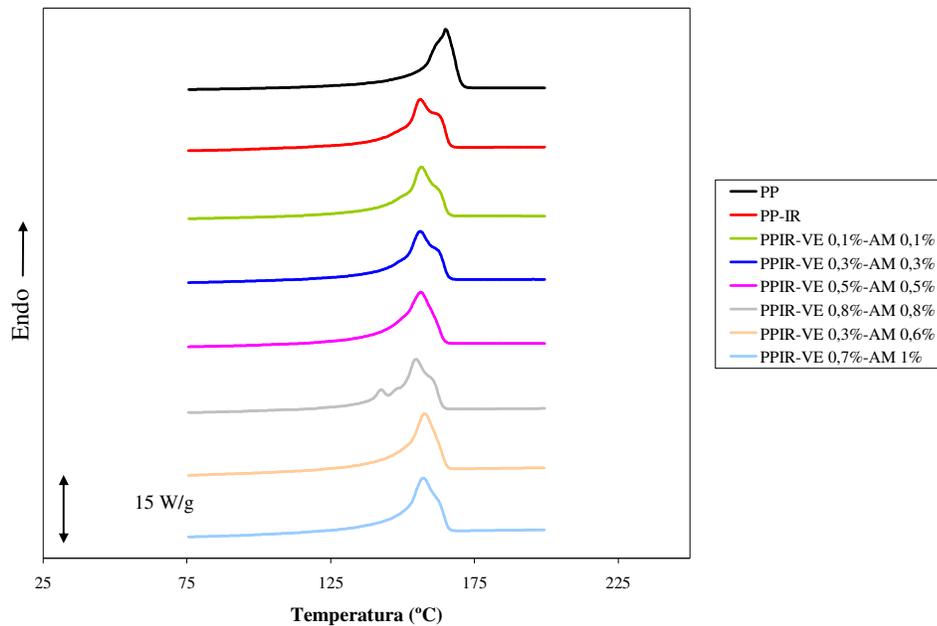


Figura 55. Endotermas de fusión del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Vitamina E/Aminoácido.

En la mencionada figura, se observa que utilizando una concentración de ambos compuestos de 0,5/0,5% y 0,3/0,6%, se obtienen unas curvas más homogéneas en relación al resto de los endotermas, lo cual indica la presencia de una fase cristalina más uniforme, producto del mayor efecto nucleante (Ver figura 54), debido a que desaparece el segundo pico de mayor temperatura que se observa en el polímero irradiado sin aditivo.

En la figura 56, se presentan los resultados de los análisis de los ensayos tensiles de las muestras de PP mezclado con Vitamina E/Aminoácido. En ésta se puede observar, que usando distintas formulaciones de Vitamina E y Aminoácido, el Módulo de Young (a) disminuye con respecto al polímero sin irradiar, lo que indica que dichos compuestos no contribuyen a mantener la rigidez del polipropileno puro. Esta tendencia no es la esperada, debido a que según resultados previos se observó que los aditivos actúan como agentes nucleantes, y en teoría, debería incrementarse la rigidez del material, como consecuencia de la formación de mayor cantidad de cristales. Además se aprecia, que los resultados del esfuerzo (b) y la deformación a la ruptura (c) presentan ciertas desviaciones

estándar producto de la fragilidad de las muestras, ya que a raíz de ello, éstas poseen una carga por debajo de la necesaria para que el equipo registre una buena señal, restando confiabilidad a los resultados.

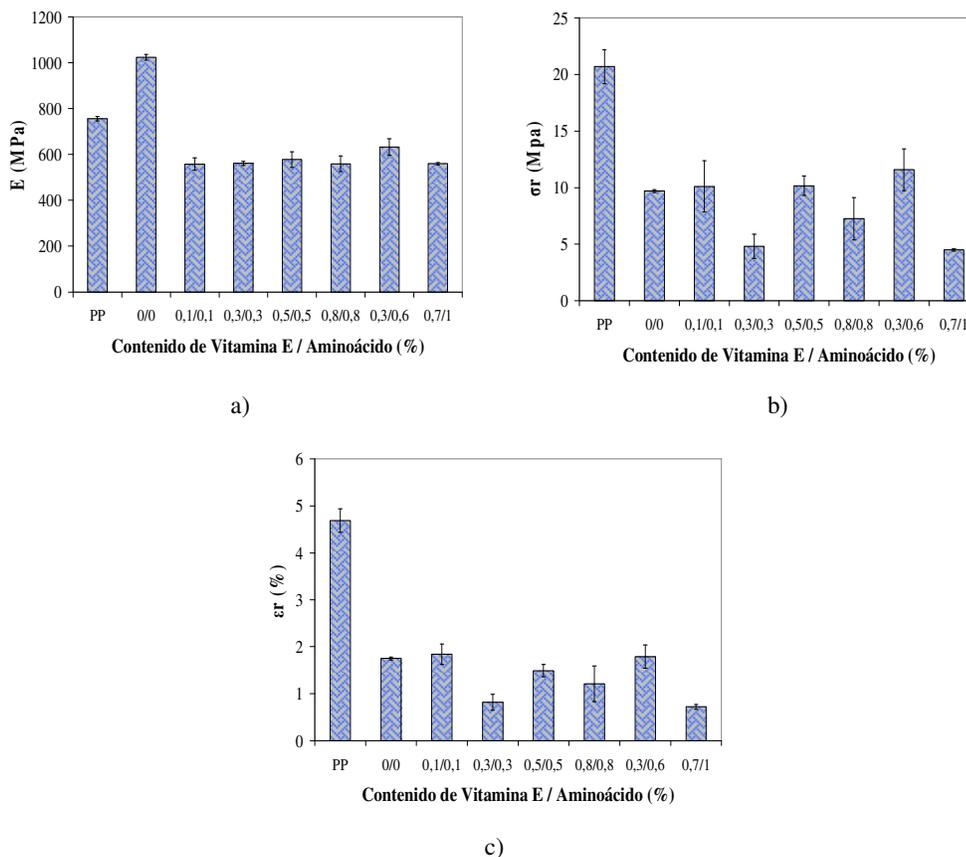


Figura 56. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles del polipropileno con y sin Vitamina E/Aminoácido, comparado con el polímero sin irradiar (puro).

(a) E; (b) σ ; (c) ϵ_r .

Formulaciones de polipropileno con Vitamina E y C.

Para este caso de estudio, se utilizó una combinación de Vitamina E y C como posibles antioxidantes primario y secundario respectivamente, y se evaluó el efecto combinado de estos estabilizantes para reducir la degradación del polipropileno ante la radiación gamma. Packer et al. (1979), obtuvieron una directa interacción entre ambos compuestos y reportaron que se produce un efecto sinérgico, en el sentido de que la Vitamina C regenera a la Vitamina E. Por lo

tanto, para verificar si tal efecto se producía en el PP irradiado, se realizaron formulaciones de este polímero con ambos aditivos, utilizando en algunos casos menor cantidad de Vitamina E debido a su efecto regenerativo.

En la Tabla 17, se presentan los resultados del índice de carbonilo del polipropileno combinado con Vitaminas E/C. Se puede observar en la mencionada tabla, que utilizando una combinación de esas Vitaminas no se genera una disminución importante en el índice de carbonilo, indicando que ambos aditivos no presentaron un efecto sinérgico que ayudara a disminuir la formación de los grupos carbonilo. Por lo tanto, se infiere que la combinación de estos compuestos no impediría las rupturas de las cadenas poliméricas durante el proceso de irradiación.

Tabla 17. Efecto de la irradiación en el índice de carbonilo de las formulaciones de Polipropileno/Vitamina E/Vitamina C.

Polipropileno Vitamina E/C (%)	Ic (±0,01)
	Dosis (kGy) 25
0/0	0,06
0,1/0,1	0,08
0,3/0,3	0,06
0,5/0,5	0,08
0,8/0,8	0,11
0,3/0,6	0,08
0,7/1,0	0,07

*PP a 0 kGy: Ic= 0,02

En la figura 57 se presentan los resultados del peso molecular promedio del polímero, utilizando una combinación de Vitamina E y C como aditivos durante la irradiación. Se observa en esta figura, que el peso molecular promedio en número (a) y en peso (b) de las muestras con ambos compuestos, presenta un decrecimiento relevante con la irradiación, sin poner en evidencia una variación notable con respecto al polímero sin las Vitaminas. Estos resultados indican que

efectivamente no se está logrando estabilizar al polímero ante la radiación con el uso de estos aditivos.

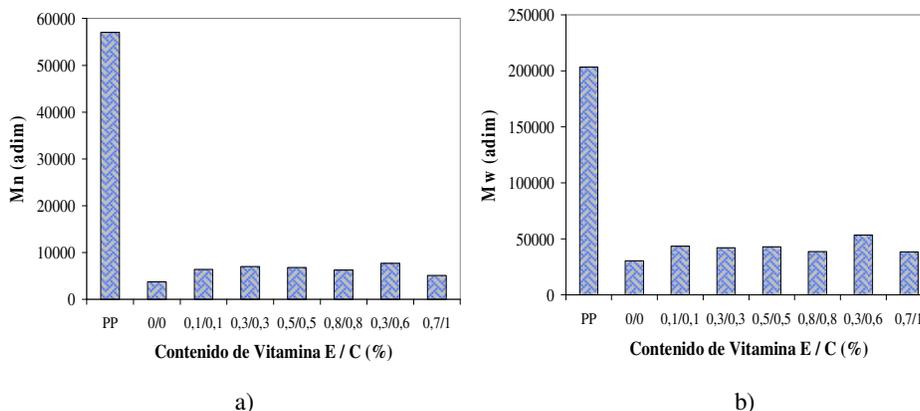


Figura 57. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio del polipropileno con y sin Vitaminas E/C, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) Mn; (b) Mw.

Sin embargo, es importante destacar que existen dos factores que pudieron aportar aún más en el decaimiento del peso molecular; el largo tiempo de disolución de las muestras en triclorobenceno a 135 °C para poder realizar el ensayo de GPC, y el procesamiento de las muestras después de aproximadamente 4 meses de irradiadas, debido a que no se tenía disponibilidad del equipo inmediatamente después de la irradiación.

En la figura 58 se observan los resultados de los análisis de los ensayos térmicos de las formulaciones de PP con Vitamina E/C. Es evidente que para una concentración de 0,5/0,5% de dichos aditivos, la temperatura de cristalización (a) y de fusión (b) presentan un incremento en comparación con el polímero sin aditivos. Estos resultados demuestran un probable aumento en la densidad nucleante, que facilita la formación de cristales, dando lugar además, a un ligero aumento de la estabilidad térmica del polipropileno (d). En cuanto al grado de cristalinidad (c), se observa una dispersión en los resultados, obteniendo sin embargo para esta misma concentración un aumento del mismo, en comparación con las demás formulaciones combinadas con ambas Vitaminas.

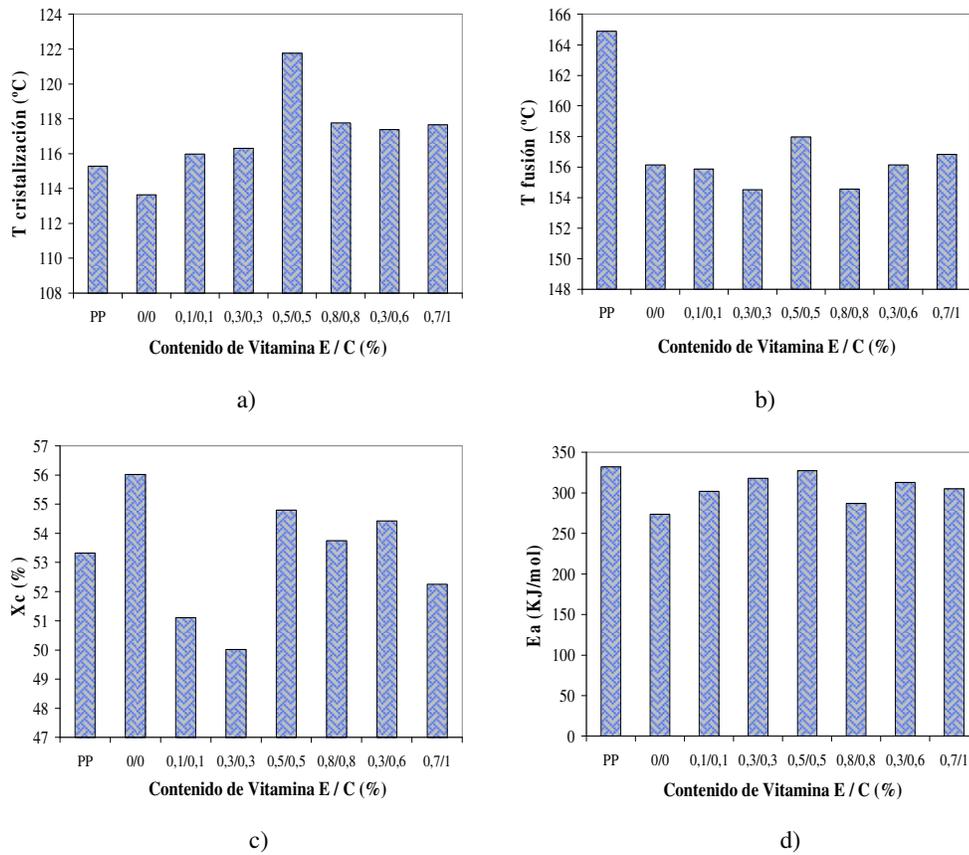


Figura 58. Comportamiento térmico del polipropileno irradiado con y sin Vitaminas E / C, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) T_c; (b) T_f; (c) X_c; (d) E_a.

Las exotermas de cristalización del polipropileno irradiado con y sin Vitaminas E/C se muestran en la figura 59, las cuales se comparan con el polímero sin irradiar. Se observa que para una concentración de 0,5/0,5% de ambas Vitaminas se tiene un aumento notable de la temperatura de cristalización, obteniéndose a su vez una exoterma más pronunciada, lo cual se atribuye al efecto nucleante generado por la combinación de dichos aditivos, que permiten la formación de una fase cristalina más homogénea.

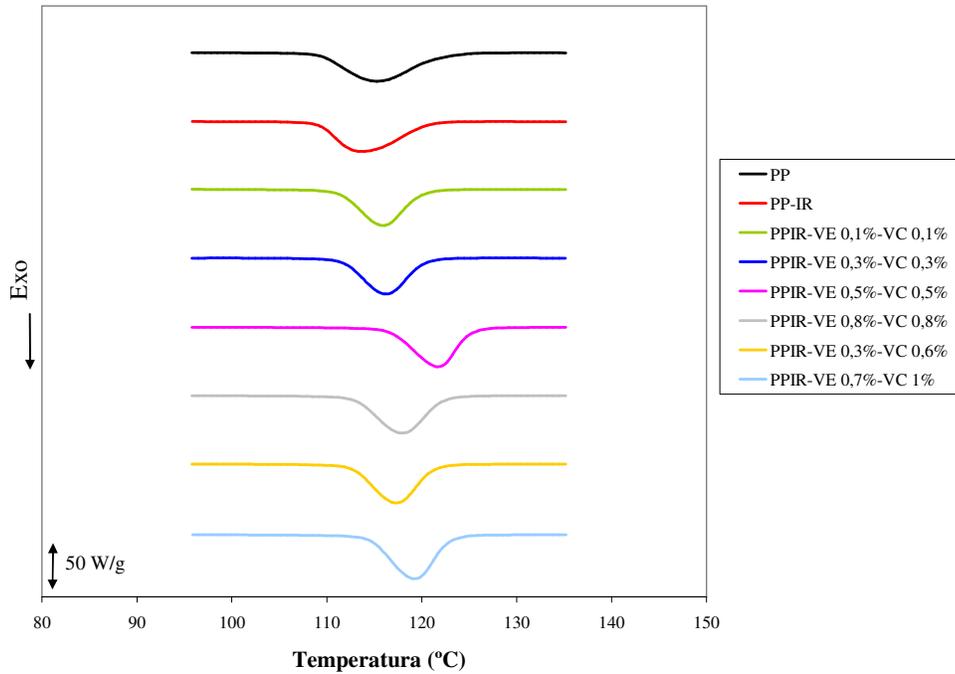


Figura 59. Exotermas de cristalización del polipropileno sin irradiar e irradiado con y sin Vitaminas E / C.

Seguidamente, en la figura 60 se presenta el comportamiento de las endotermas de fusión de las mismas muestras y se observa, que para una concentración de 0,5/0,5% y 0,7/1% de Vitaminas E/C, se disminuye en su totalidad el segundo máximo de mayor temperatura que se aprecia en el polímero sin antioxidantes. Sin embargo, para una concentración de 0,5/0,5% se obtiene una endoterma de fusión desplazada hacia la zona de mayor temperatura, la cual se aprecia de manera más notable en la figura 58 (b). Por lo tanto, estos resultados presentan la misma tendencia observada con los demás aditivos, en el sentido de que a mayor efecto nucleante observado en la figura 59, se obtiene una endoterma de fusión más homogénea.

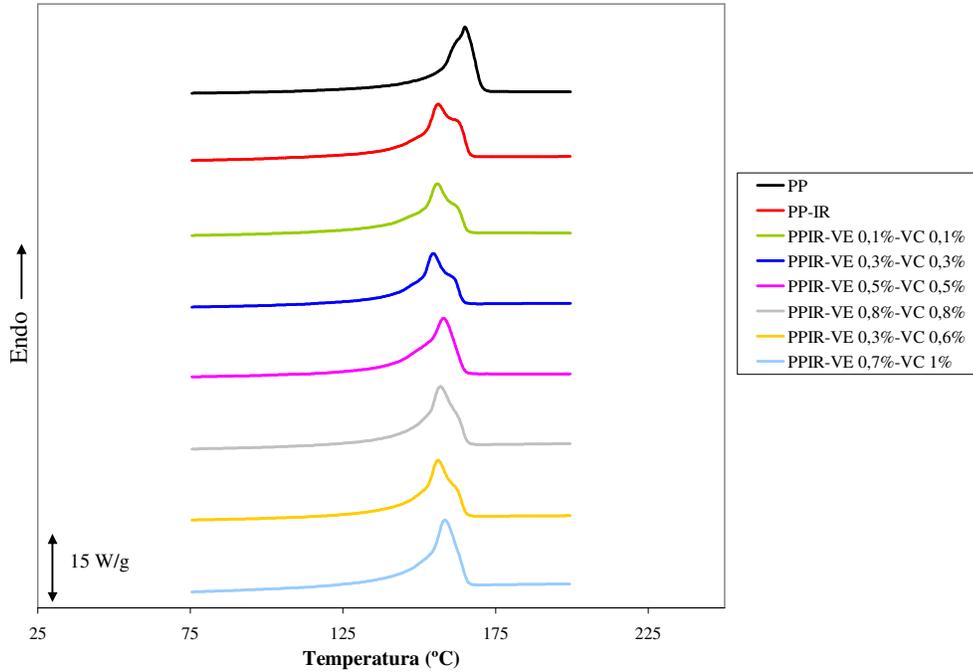


Figura 60. Endotermas de fusión del polipropileno sin irradiar e irradiado con y sin Vitaminas E / C.

En la figura 61, se presentan los resultados de los análisis de las propiedades tensiles de las muestras de PP irradiadas con Vitaminas E/C. Se obtuvo que la rigidez del material (a) disminuye con la incorporación combinada de ambas Vitaminas con respecto a la del polímero irradiado sin aditivo, cuya tendencia no es la esperada, ya que producto del efecto nucleante debería incrementarse la rigidez del material. Mientras que en los resultados del esfuerzo y la deformación a la ruptura (a y b) la tendencia presenta cierta dispersión, debido a la fragilidad de las muestras por la irradiación, lo cual se ve reflejado además, en una alta desviación estándar principalmente en el esfuerzo a la ruptura.

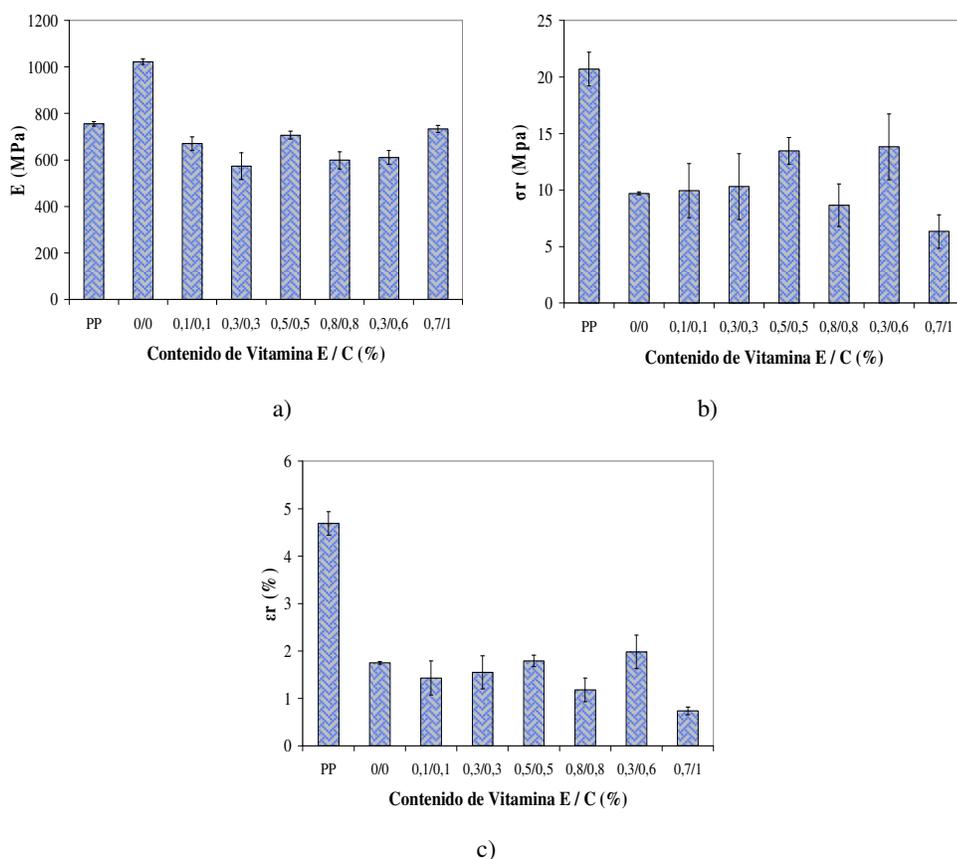


Figura 61. Efecto de la ir radiación en las propiedades tensiles del polipropileno con y sin Vitaminas E / C, comparado con el polímero sin irradiar (puro).

(a) E; (b) σ_r ; (c) ϵ_r .

Formulaciones de polipropileno con Aminoácido y Vitamina C.

Para este último caso, se estudió el efecto de combinar un Aminoácido con la Vitamina C, por ser considerados los mismos como un antioxidante del tipo primario y el otro del tipo secundario respectivamente. De esta forma podrían actuar de manera sinérgica para disminuir la degradación del polipropileno. Sin embargo, no se han realizado estudios que garanticen tal efecto, por lo que en el siguiente proyecto se pretende evaluar si es posible lograr una buena interacción entre ambos antioxidantes.

En la Tabla 18 se presentan los resultados del índice de carbonilo del polipropileno irradiado, combinado con Aminoácido/Vitamina C.

Tabla 18. Efecto de la irradiación en el índice de carbonilo de las formulaciones de Polipropileno/Aminoácido/Vitamina C.

Polipropileno Aminoácido/Vitamina C (%)	Ic (±0,01)
	Dosis (kGy) 25
0/0	0,06
0,1/0,1	0,10
0,3/0,3	0,07
0,5/0,5	0,10
0,8/0,8	0,06
0,3/0,6	0,09
0,6/0,3	0,11

*PP a 0 kGy: Ic= 0,02

Se puede apreciar, que utilizando una combinación de dichos aditivos, no se presenta una tendencia favorable que indique la disminución de la concentración de grupos carbonilos. Por lo tanto, se infiere que estos dos compuestos no presentaron un efecto sinérgico que ayudara en un decrecimiento notable de las rupturas de las cadenas poliméricas.

En la figura 62, se presentan los resultados del peso molecular promedio del polipropileno con Aminoácido/Vitamina C sometido a irradiación. Se observa que el peso molecular promedio en número (a) de las muestras con 0,1/0,1% y 0,3/0,6% de aditivos es superior al de las otras muestras irradiadas, mientras que en el peso molecular promedio en peso (b) de las mismas no se obtuvo variación importante con respecto al polímero sin Aminoácido y Vitamina C. De manera general, se presenta un decrecimiento notable de este parámetro con la irradiación, indicando que entre los aditivos añadidos no se produjo sinergismo que permitiera la estabilización del polipropileno.

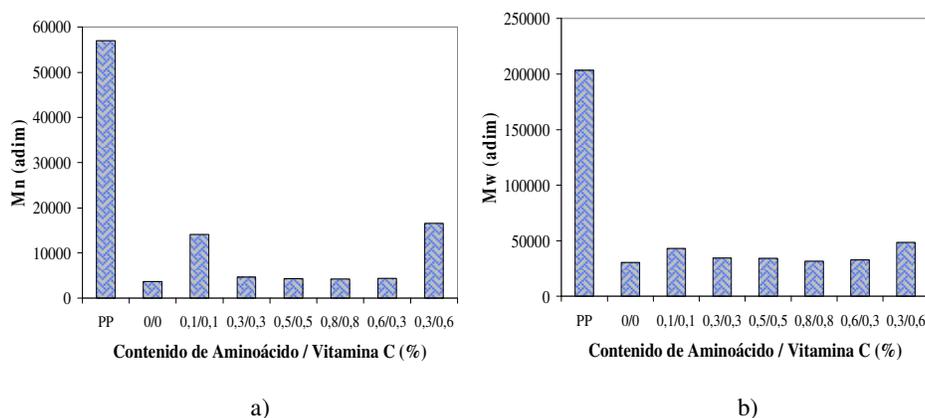


Figura 62. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio del polipropileno con y sin Aminoácido/Vitamina C, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) Mn; (b) Mw.

Seguidamente, en la figura 63 se presentan los resultados de los análisis de los ensayos térmicos de las muestras que contienen Aminoácido/Vitamina C. Se aprecia, que con la adición de distintas concentraciones de ambos compuestos la temperatura de cristalización (a) se incrementa, siendo este efecto más pronunciado para 0,8/0,8%. Por lo contrario, la temperatura de fusión (b) no varía notablemente con respecto al polímero irradiado sin aditivos. En cuanto al grado de cristalinidad (c), se produce una disminución en comparación con el polímero sin irradiar, lo cual no corresponde con la tendencia esperada, debido a que producto de la acción nucleante y del reordenamiento molecular generado por el plegamiento de las cadenas poliméricas, se debería reflejar en un aumento de este parámetro. Por último, en la energía de activación (d) para una concentración de 0,5/0,5% de Aminoácido/Vitamina C, presenta un comportamiento similar a la del polipropileno puro. Esto es derivado posiblemente, al incremento del número de cristales, las cuales le confieren mayor estabilidad al PP.

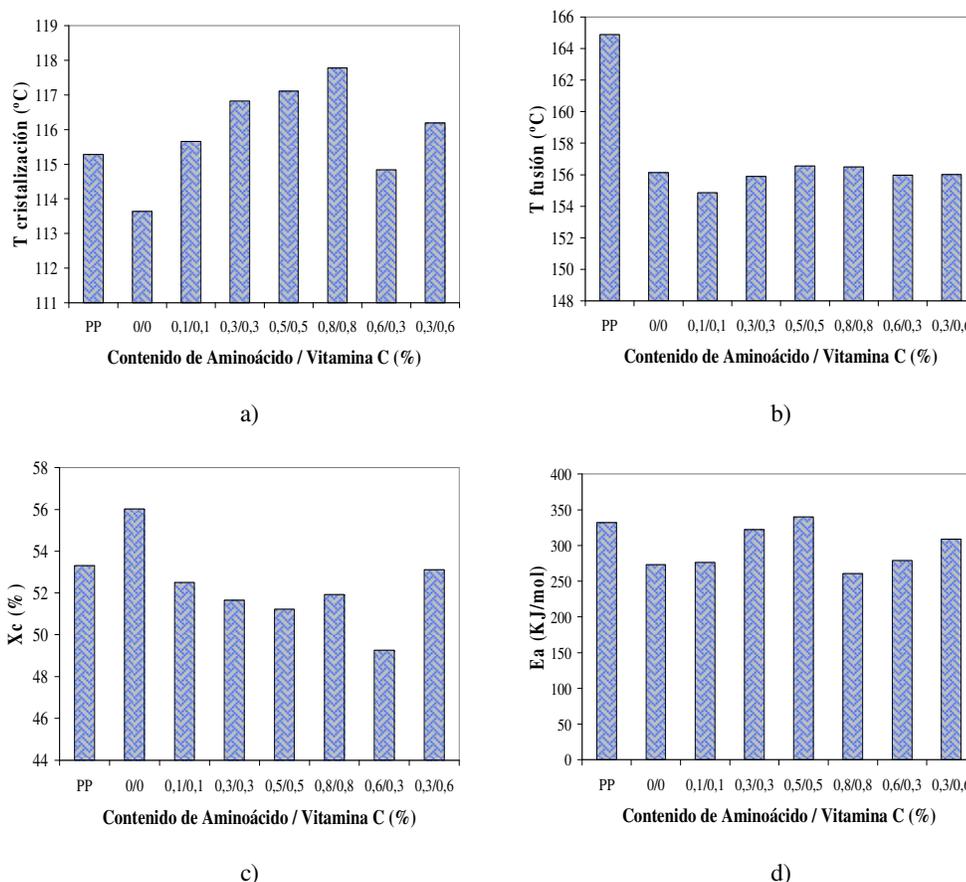


Figura 63. Comportamiento térmico del polipropileno irradiado con y sin Aminoácido/Vitamina C, comparado con el polímero sin irradiar (puro). (a) T_c; (b) T_f; (c) X_c; (d) E_a.

En la figura 64, se observan las exotermas de cristalización del polipropileno irradiado con y sin Aminoácido/Vitamina C. En éstas se aprecia que para el rango de concentraciones entre 0,3/0,3% y 0,8/0,8% de ambos aditivos, se presenta un incremento de la temperatura de cristalización y una disminución del ancho de la curva, indicando la presencia de un efecto nucleante. Sin embargo, cabe destacar, que incorporando distintas concentraciones de cada compuesto, se produce un decrecimiento en la temperatura de cristalización, disminuyendo por lo tanto, la densidad nucleante.

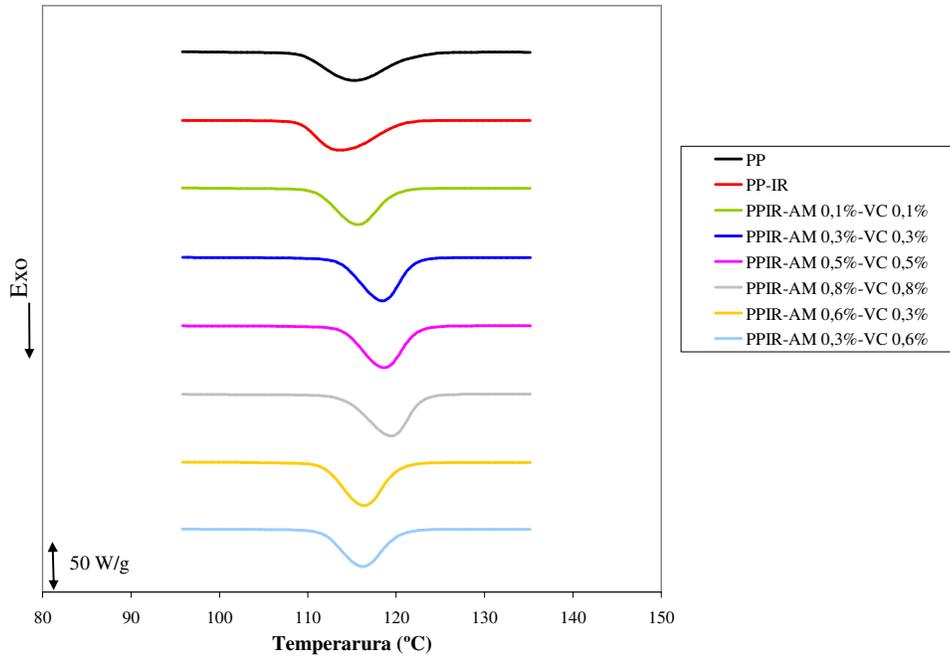


Figura 64. Exotermas de cristalización del polipropileno sin irradiar (puro) e irradiado con y sin Aminoácido/Vitamina C.

En la figura 65 se presentan las endotermas de fusión del polipropileno irradiado con Aminoácido/Vitamina C. Se observa que para las concentraciones de 0,3/0,3% y 0,8/0,8% de esos compuestos, se obtiene un endoterma de fusión más homogénea, lo cual coincide con el mayor efecto nucleante reflejado en la figura 64. Por lo tanto, la disminución del segundo máximo en el pico de estas muestras, se deriva de la formación de una fase cristalina más uniforme, en el sentido de que no se generan dos fases cristalinas de mayor y menor peso molecular.

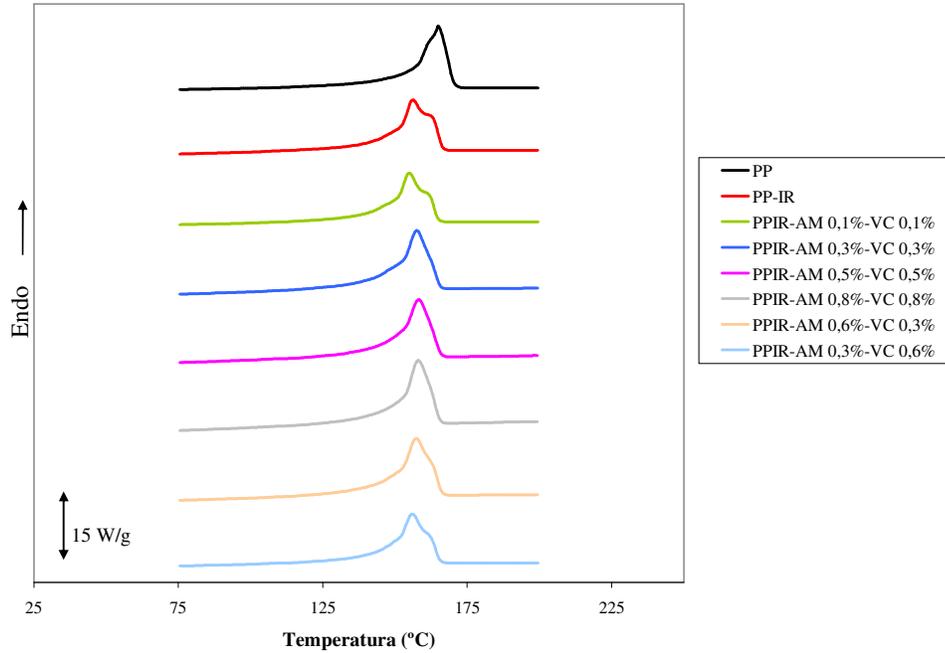


Figura 65. Endotermas de fusión del polipropileno sin irradiar e irradiado con y sin Aminoácido/Vitamina C.

Finalmente, en la figura 66 se comparan los resultados de los ensayos tensiles del polipropileno irradiado con Aminoácido/Vitamina C. Tal y como se ve, de las muestras irradiadas con ambos compuestos, el Módulo de Young (a) disminuye con respecto al del polímero sin irradiar, cuya tendencia no es la esperada. Estos resultados se deben posiblemente, a errores significativos por la alta fragilidad de las muestras. El esfuerzo y la deformación a la ruptura (b y c), disminuyen aún más con la adición de ambos aditivos, lo cual es derivado al efecto nucleante ya que éste tiende a reducir la región amorfa de polímero, que en cierta parte es la responsable de las propiedades elásticas del mismo.

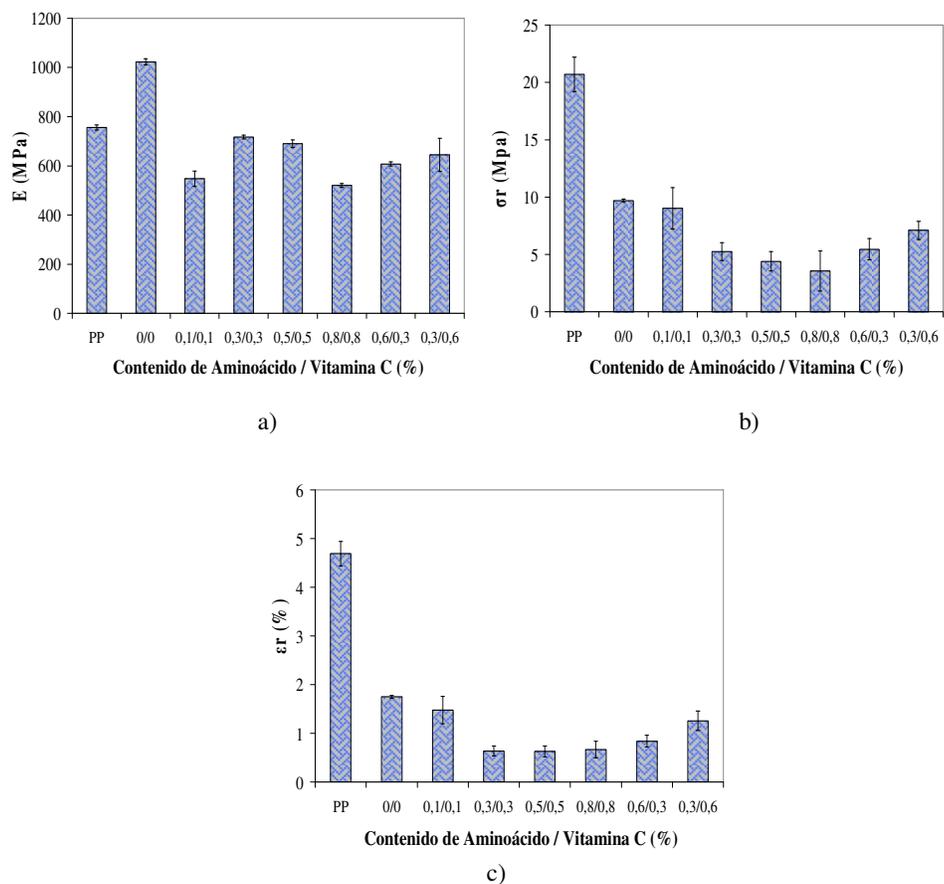


Figura 66. Efecto de la ir radiación en las propiedades tensiles del polipropileno con y sin Aminoácido/Vitamina C, comparado con el polímero sin irradiar (puro).

(a) E; (b) σ_r ; (c) ϵ_r .

Comparación de las formulaciones de polipropileno con los distintos aditivos.

De manera general, según los resultados ya planteados se observó que los distintos aditivos utilizados no presentaron un efecto antioxidante, sino más bien, actuaron como agentes nucleantes. Comparando los ensayos de FTIR para cada caso, no se produjo un retardo en la formación de grupos carbonilo, presentando un comportamiento similar al del polipropileno irradiado sin aditivos. En cuanto a los resultados obtenidos por medio del cromatógrafo de permeación de geles (GPC), en su mayoría se observó una disminución importante tanto del peso molecular promedio en número y en peso del polímero atribuido a la irradiación, a excepción de la muestra con 0,5% de Vitamina C, la cual presentó un incremento de esta propiedad en relación con el resto de los aditivos.

Con respecto a los ensayos térmicos, de manera global se obtuvo que la temperatura de fusión no presentó un incremento importante con respecto al polímero sin aditivos. Sin embargo, en cuanto a la estabilidad térmica del polipropileno, utilizando Vitamina E, C y Aminoácido de manera individual se produjo un ligero aumento, siendo 0,5% de Vitamina C y 0,1-0,5% de Aminoácido las concentraciones que mantienen prácticamente la estabilidad térmica del polímero. La temperatura de cristalización aumenta con la adición de dichos compuestos, siendo más notable en la Vitamina C, específicamente para concentraciones entre 0,3-0,5%. En cuanto a sistemas combinados de polipropileno con dichos aditivos, se observa que para una concentración de Aminoácido/Vitamina C de 0,5/0,5 % se mantiene la estabilidad del polipropileno, lo cual igualmente ocurre para 0,3/0,6% de Vitamina E/Aminoácido y 0,5/0,5% de Vitamina E/C, donde a su vez, para esta última se obtuvo la mayor temperatura de cristalización. Además, para ciertas concentraciones de Vitamina C y E de manera individual y combinada, se produce un aumento del grado de cristalinidad, mientras que para el resto de los aditivos la tendencia se inclina más a disminuir.

En lo referente a las endotermas y exotermas de fusión y cristalización respectivamente, se observó de manera general, que con la incorporación de los distintos aditivos, para ciertas concentraciones se logra obtener tanto una endoterma más homogénea como un exoterma de menor ancho, siendo por lo tanto, las concentraciones que presentan este efecto 0,3% (Vitamina E), 0,5% (Aminoácido), 0,5% (Vitamina C), y en sistemas combinados 0,3/0,6% (Vitamina E/Aminoácido), 0,5/0,5% (Vitamina E/C) y 0,8/0,8% (Aminoácido/Vitamina C).

Por último, en los ensayos tensiles, la deformación y el esfuerzo a la ruptura disminuyen notablemente en relación al polímero puro con la adición de los distintos compuestos, sin observar una mejora importante para un aditivo en particular. Con respecto a la rigidez del polipropileno, se observó un incremento para 0,3% de Vitamina E y 0,5% de Vitamina C, mientras que el Aminoácido tiende a mantener la rigidez del mismo. En cambio, utilizando aditivos combinados la tendencia no es la esperada debido a que disminuye el Módulo.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

En esta sección se presentan las conclusiones más importantes obtenidas al realizar el presente Trabajo Especial de Grado.

Polipropileno:

- El proceso óptimo de mezclado es en solución debido a que no causa degradación en el polímero.
- La radiación gamma genera un decaimiento significativo en las propiedades del polipropileno sin estabilizar.

Formulaciones de Polipropileno con los distintos aditivos:

- La incorporación de los distintos aditivos de manera individual y combinada, no retarda la formación de grupos carbonilo en el polipropileno con la irradiación.
- El peso molecular promedio del polipropileno no presenta un incremento significativo con la adición de los diversos estabilizantes, comparado con el polímero sin aditivos.
- En cuanto a los ensayos de tracción, se produjo un aumento de la rigidez del material para formulaciones con aditivos individuales, ocurriendo lo contrario para sistemas combinados, con un decrecimiento de la deformación y el esfuerzo a la ruptura con respecto al polímero sin aditivos.
- En los ensayos térmicos, se obtuvo un aumento de la temperatura de cristalización con la incorporación de los distintos compuestos, demostrando un efecto nucleante sobre el polipropileno.

- Para una concentración de Vitamina E (0,3%), Vitamina C (0,5%) y Aminoácido (0,5%) se obtuvo un mayor efecto nucleante, así como una endoterma de fusión más homogénea y una exoterma de cristalización menos ancha.
- De los resultados obtenidos se puede concluir que no se produjo un efecto sinérgico por la combinación de los distintos aditivos, sino más bien un aumento en la densidad nucleante del polipropileno, cuyo efecto es más relevante para una concentración de Vitamina E/Aminoácido (0,3/0,6)%, Vitamina E/C (0,5/0,5)% y Aminoácido/Vitamina C (0,8/0,8)%.

De manera General:

- Los distintos aditivos utilizados no actuaron eficientemente como antioxidantes, sino más bien como agentes nucleantes.

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar estudios de calorimetría diferencial de barrido aplicando la técnica de nucleación y recocido en etapas sucesivas, a fin de dilucidar cambios en la distribución de poblaciones cristalinas después de la irradiación de los materiales.
- Realizar pruebas morfológicas (microscopía óptica) a las mejores muestras obtenidas, con el propósito de verificar y observar el efecto nucleante sobre el polipropileno.
- Realizar estudios de resonancia electrónica paramagnética (EPR), con el fin de determinar los tipos de radicales formados en el polímero por efecto de la radiación, y a su vez estudiar su comportamiento con el tiempo.
- Por último, se deberían realizar algunas formulaciones de Polipropileno con los distintos aditivos, utilizando el método de mezclado en fundido (Rheomix), con el fin de compararlo con el proceso en solución y observar si con este método se logra obtener un efecto estabilizante por parte de los aditivos.

CAPÍTULO VII

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM D 3417 (1975); “Heats of fusion and crystallization of polymers by thermal analysis”.
- ASTM D 638 (1977); “Tensile properties of plastics”.
- ASTM D 1238 (1979); “Flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer”.
- Abdul Z., Yoshii F., Makuuchi K., Ishigaki I. (1989); “Durability of radiation-sterilized polymers: 12. The effects of nucleating agent on the oxidative degradation of polypropylene”. *Polymer*, Vol. 30, 1425-1432.
- Allen D., Crowson A., Leathard D., Mistry U. (1991); “The effects of gamma- and electron beam-irradiation on α -tocopherol (Vitamin E) present as an antioxidant in polypropylene”. *Chemistry & Industry*, 580-581.
- Al-Malaika S. (1994); “Some Aspects of Polymer Stabilisation”. *International Journal of Polymeric Materials*, Vol. 24, 47-58.
- Al-Malaika S., Goodwin C., Issenhuth D., Burdick D. (1998); “The antioxidant role of α -tocopherol in polymers. II. Melt stabilizing effect in polypropylene”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 64, 145-156.
- Al-Malaika S., Issenhuth S. (1999); “The antioxidant role of α -tocopherol in polymers. III. Nature of transformation products during polyolefins extrusion”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 65, 143-151.

- ASTM D 3536 (2001); “Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution by Liquid Exclusion Chromatography (Gel Permeation Chromatography-GPC)”.
- ASTM D 3536; “Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution by Liquid Exclusion Chromatography (Gel Permeation Chromatography-GPC 2001).
- Abraham G., Cuadrado T. (2004); Métodos de Caracterización de Biomateriales. Biomateriales. Editorial: Faenza Editrice Ibérica. Capítulo 9.
- Al-Malaika S. (2004); “Perspectives in Stabilisation of Polyolefins”. *Advances in Polymer Science*, Vol. 169, 121-150.
- Aldrich (2007-2008); *Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment*, editorial Sigma-Aldrich, 249; 1610; 2346.
- Argó, A. (2006); Esterilización de productos farmacéuticos por rayos gamma de cobalto-60. *Farmespaña Industrial* [Revista en línea]. Disponible:
<http://farmaindustrial.com/articulos/articulospdf/ingenieria/Aragogamma.pdf> [Consulta: 2007, Junio 20].
- Billmeyer F. (1975); *Ciencia de los polímeros*. 2da. Edición. Editorial Reverté. Barcelona. Capítulos 4-5, 107-241.
- Busfield W., O’Donnel J. (1979); “Effects of gamma radiation on the mechanical properties and crystallinity of polypropylene film”. *European Polymer Journal*, Vol. 15, 379-387.
- Briceño M. (1999); Cuaderno FIRP 524: “Reometría”. Laboratorio de Fenómenos Interfaciales y Recuperación de Petróleo. Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela.

- Breese K., Lamethe J, DeArmitt C. (2000); “Improving synthetic hindered phenol antioxidants: learning from vitamin E”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 70, 89-96.
- Bracco P., Brunella V., Zanetti M., Luda M., Costa L. (2007); “Stabilisation of ultra-high molecular weight polyethylene with Vitamin E”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, 2155-2162.
- Chapiro A. (1962); “Radiation Chemistry Systems”. *High Polymers*, Vol. XV, Interscience Publishers.
- Coats, A.W., Redfern J.P. (1964); “Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data”. *Nature*, Vol. 201, 68-69.
- Carroll B., Manche M. P. (1972); “Thermochemica”. Vol. 3, 449.
- Chen H., Lai K., lin Y. (2004); “Methods for Determining the Kinetic Parameters from Nonisothermal Thermogravimetry: A Comparison of Reliability”. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 37, 1172-1178.
- Dogue I., Mermilliod N., Genoud F. (1994); “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.
- Fintzou A., Badeka A., Kontominas M., Riganakos K. (2006); “Changes in physicochemical and mechanical properties of γ -irradiated polypropylene syringes as a function of irradiation dose”. *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 75, 87-97.
- Gavrilă D.E. (1996); “Specific Characteristics of Infrared Spectra of Irradiated γ -Polypropylene”. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, 71-76.

- Geuskens G., Nedelkos G. (1996); “The post-irradiation oxidation of polypropylene. II: Influence on the mechanical properties”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 51, 223-225.
- Gensler R., Plummer C., Kausch H., Kramer E., Pauquet J., Zweifel H. (2000); “Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 67, 195-208.
- Hudson B (1990); “Food antioxidants”. Elsevier Applied Science. Capítulos 1-5, 1-232.
- Hyungsu K., Lee J. (2002); “Effect of ultrasonic wave on the degradation of polypropylene melt and morphology of its blend with polystyrene”. *Polymer*, Vol. 43, 2585-2589.
- Imai M., Xu L., Ametani K., Tutiya M. (1989); “ γ -Irradiation of Polypropylene in Vacuum and in Air”. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 27, 1763-1773.
- Kostoski D., Stojanovic Z. (1995); “Radiation-induced crystallinity changes and melting behavior of drawn isotactic polypropylene”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 47, 353-356.
- Kharisov B., Ortíz U. (1999); “Uso del ultrasonido en procesos químicos”. *Ingenierías [Revista en línea]*, Vol II, 13-21. Disponible: www.ingenierias.uanl.mx/5/pdf/5_Boris_uso_del_ultrason.pdf [Consulta: 2007, Julio 01].
- Krupa I., Luyt A. (2001); “Thermal properties of isotactic polypropylene degraded with gamma irradiation”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 72, 505-508.

- Laermer S. (1990); “Use of biological antioxidants as polypropylene stabilizers”. *Plastics and Rubber Processing and Applications*, Vol. 14, 235-239.
- López A. (1992); “Aditivos para materiales plásticos”. Limusa Noriega. México, 20-45.
- Martakis N., Niaounakis M., Pissimissis D. (1994); “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.
- Marcano D., Cortés L. (1998); “Fundamentos de Química Orgánica”. Ediciones Vicerrectorado Académico - UCV. (SADPRO).
- Mallégol J., Carlsson D., Deschenes L. (2001); “Post- γ -irradiation reactions in vitamin E stabilized and unstabilised HDPE”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Vol. 185, 283-293.
- Muller D., Voigt W., Ghosh J. (2001); “Vitamin E – A New Choice for polyolefin Stabilization”. *Macromolecular Symposia*, Vol. 176, 17-29.
- Nikitina T., Zhuravskaya E., Kuzminskyi A. (1963); “Effect of ionizing Radiation on high polymers”. Gordon and Breach Science Publishers, New York . Capítulo II, 9-38.
- Othmer K. (1963); “Ascorbic Acid”. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Editorial Sraff. Segunda edición, Vol. 2, 747-761.
- Oral E., Greenbaum E., Malhi A., Harris W., Muratoglu O. (2005); “Characterization of irradiated blends of α -tocopherol and UHMWPE”. *Biomaterials*, Vol. 26, 6657-6663.

- Packer J., Slater T., Willson R. (1979); “Direct observation of free radical interaction between Vitamin E and Vitamin C”. *Nature*, Vol. 278, 737-738.
- Pretsch E., Clerc T., Seibel J., Simon W. (1995); “Textos auxiliares de clases prácticas”. Laboratorio de Química Orgánica. Editorial Alhambra.
- Peacock A. (2000); “Handbook of polyethylene, structures, properties and applications”, Editorial Marcel Dekker, 258-261.
- Reinton R., Rogstad A. (1981); “Antioxidant Activity of Tocopherols and Ascorbic Acid”. *Journal of Food Science*, Vol. 46, 970-973.
- Rubin I., (1998); “Materiales plásticos, propiedades y aplicaciones”. Limusa Noriega. México. Capítulo 7, 93-114.
- Rivaton A., Lalande D., Gardette J. (2004); “Influence of the structure on the γ -irradiation of polypropylene and on the post-irradiation effects”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics*. Vol. 222, 187-200.
- Sen K., kumar P. (1995); “Influence of Gamma-Irradiation on Structural and Mechanical Properties of Polypropylene yarn”. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 55, 857-863.
- Soebianto Y., Kusuhata I., Katsumura Y., Ishigure K., Kubo J., Kudoh H., Seguchi T. (1995); “Degradation of polypropylene under gamma irradiation: protection effect of additives”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 50, 203-210.
- Shackelford J. (1998); “Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros”. Prentice Hall. Madrid. Capítulo 9, 372-390.
- Schubnell M (2001); “Determination of polymer crystallinity with DSC measurements”. Université Catholique de Louvain (UCI). Laboratoire des hauts polymeres. Belgium.

- Tidjani A., Watanabe Y. (1996) ; “Study of the Effect of γ -Dose Rate on the Oxidation of Polypropylene”. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 60, 1839-1845.
- Wylie A.W. (1984); “Nuclear assaying of mining boreholes: an introduction”. Editorial Elsevier. Amsterdam. Capítulo I, 1-6.
- Wade, L (2004); “Química Orgánica”. Segunda Edición, Prentice Hall. México. Capítulo 24-26, 1114-1199.
- Yoshii F., Meligi G., Sasaki T., Makuuchi K., Rabie A., Nishimoto S. (1995); “Effect of irradiation on the degradability of polypropylene in the natural environment”. Polymer Degradation and Stability, Vol. 49, 315-321.
- Zhang X., Cameron R. (1999); “The Morphology of Irradiated Isotactic Polypropylene”. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 74, 2234-2242.
- [<http://www.nutrinform.com.ar/pagina/info/vitc0.html>]. [Documento en línea] [Consulta: 2007, Junio 23].
- [<http://www.pslc.ws/spanish/dsc.htm>] [Documento en línea] [Consulta: 2007, Julio 16].
- [<http://www.pslc.ws/spanish/tg.htm>] [Documento en línea] [Consulta: 2007, Julio 16].
- [http://www.propilven.com/pro_poli.asp] [Documento en línea] [Consulta: 2007, Julio 23].
- [<http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Methionine.png>] [Documento en línea] [Consulta: 2007, Julio 28].
- [http://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S036616442000000200014&script=sci_arttext]. [Documento en línea] [Consulta: 2007, Agosto 05].

CAPÍTULO VIII.

APÉNDICES

APÉNDICE A. Resultados del peso molecular promedio en número (Mn) y en peso (Mw) del polipropileno con Vitamina E.

Tabla A1. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio de las muestras de polipropileno con Vitamina E.

Polipropileno Vitamina E (%)	Mn (adim)	Mw (adim)
0	3725	30359
0,1	6687	47979
0,3	21909	55605
0,5	8398	50706
0,8	7534	39398

*PP a 0 kGy: Mn=57028; Mw=203473

APÉNDICE B. Resultados del análisis térmico del polipropileno con Vitamina E.

Tabla B1. Efecto de la irradiación en el comportamiento térmico de las muestras de polipropileno con Vitamina E.

Polipropileno Vitamina E (%)	Tc (°C)	Tf 1 (°C)	Tf 2 (°C)	X (%)
	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)
	25	25	25	25
0	114	156	163	56
0,1	117	157	-	58
0,3	119	157	-	58
0,5	118	156	-	55
0,8	115	155	163	52

*PP a 0 kGy: Tf 1= 165°C; Tc=115°C; X= 53%

Tabla B2. Efecto de irradiación en la Ea del polipropileno con Vitamina E.

Polipropileno Vitamina E (%)	Ea (KJ/mol)
	Dosis (kGy) 25
0	274
0,1	300
0,3	314
0,5	303
0,8	292

*PP a 0 kGy: Ea= 332 KJ/mol

APÉNDICE C. Resultados de las propiedades tensiles del polipropileno con Vitamina E.

Tabla C1. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles del polipropileno con Vitamina E.

Polipropileno Vitamina E (%)	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
	Dosis (kGy) 25	Dosis (kGy) 25	Dosis (kGy) 25
0	1023,3 ± 11,2	9,7 ± 0,1	1,75 ± 0,03
0,1%	805,9 ± 7,3	7,2 ± 0,2	0,84 ± 0,02
0,3%	1277,4 ± 12,5	8,8 ± 0,1	1,02 ± 0,02
0,5%	1093,8 ± 12,6	8,1 ± 0,3	1,03 ± 0,02
0,8%	923,1 ± 6,1	7,3 ± 0,2	0,96 ± 0,07

*PP a 0 kGy: E= 755,8 ± 10,0 MPa; σ_r = 20,7 ± 1,5 MPa; ϵ_r = 4,7 ± 0,2%

APÉNDICE D. Resultados del peso molecular promedio en número (Mn) y en peso (Mw) del polipropileno con Aminoácido DL-Metionina.

Tabla D1. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio de las muestras de polipropileno con Aminoácido.

Polipropileno Aminoácido (%)	Mn (adim)	Mw (adim)
	0	3725
0,1	14524	42817
0,3	14044	54652
0,5	8022	39564
0,8	6399	40556

*PP a 0 kGy: Mn=57028; Mw=203473

APÉNDICE E. Resultados del análisis térmico del polipropileno con Aminoácido DL-Metionina.

Tabla E1. Efecto de la irradiación en el comportamiento térmico de las muestras de polipropileno con Aminoácido.

Polipropileno Aminoácido (%)	Tc (°C)	Tf 1 (°C)	Tf 2 (°C)	X (%)
	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)
	25	25	25	25
0	114	156	163	56
0,1	115	155	163	54
0,3	118	156	161	53
0,5	119	157	-	54
0,8	117	156	-	49

*PP a 0 kGy: Tf 1= 165°C; Tc=115°C; X= 53%

Tabla E2. Efecto de la irradiación en la Ea del polipropileno con Aminoácido.

Polipropileno Aminoácido (%)	Ea (KJ/mol)
	Dosis (kGy) 25
0	274
0,1	314
0,3	318
0,5	321
0,8	286

*PP a 0 kGy: Ea= 332 KJ/mol

APÉNDICE F. Resultados de las propiedades tensiles del polipropileno con Aminoácido DL-Metionina.

Tabla F1. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles del polipropileno con Aminoácido.

Polipropileno Aminoácido (%)	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
	Dosis (kGy) 25	Dosis (kGy) 25	Dosis (kGy) 25
0	1023,3 ± 11,9	9,7 ± 0,1	1,75 ± 0,03
0,1	731,1 ± 7,3	5,5 ± 0,4	0,68 ± 0,03
0,3	751,6 ± 6,0	6,2 ± 0,1	0,75 ± 0,02
0,5	742,0 ± 10,0	6,9 ± 0,2	0,85 ± 0,02
0,8	657,6 ± 34,6	7,3 ± 1,1	1,08 ± 0,20

*PP a 0 kGy: E= 755,8 ± 10,0 MPa; σ_r = 20,7 ± 1,5 MPa; ϵ_r = 4,7 ± 0,2 %

APÉNDICE G. Resultados del peso molecular promedio en número (Mn) y en peso (Mw) del polipropileno con Vitamina C.

Tabla G1. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio de las muestras de polipropileno con Vitamina C.

Polipropileno Vitamina C (%)	Mn (adim)	Mw (adim)
0	3725	30359
0,1	16585	52654
0,3	18014	56990
0,5	28198	83773
0,8	18270	43842

*PP a 0 kGy: Mn=57028; Mw=203473

APÉNDICE H. Resultados del análisis térmico del polipropileno con Vitamina C.

Tabla H1. Efecto de la irradiación en el comportamiento térmico de las muestras de polipropileno con Vitamina C.

Polipropileno Vitamina C (%)	Tc (°C)	Tf 1(°C)	Tf 2(°C)	X (%)
	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)
	25	25	25	25
0	114	156	163	56
0,1	117	157	163	57
0,3	120	158	-	58
0,5	120	160	-	58
0,8	117	153	163	49

*PP a 0 kGy: Tf 1= 165°C; Tc=115°C; X= 53%

Tabla H2. Efecto de la irradiación en la E_a del polipropileno con Vitamina C.

Polipropileno Vitamina C (%)	E_a (KJ/mol)
	Dosis (kGy) 25
0	274
0,1	292
0,3	310
0,5	321
0,8	285

*PP a 0 kGy: $E_a = 332$ KJ/mol

APÉNDICE I. Resultados de las propiedades tensiles del polipropileno con Vitamina C.

Tabla II. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles del polipropileno con Vitamina C.

Polipropileno Vitamina C (%)	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
	Dosis (kGy) 25	Dosis (kGy) 25	Dosis (kGy) 25
0	$1023,3 \pm 11,9$	$9,7 \pm 0,1$	$1,75 \pm 0,03$
0,1	$768,9 \pm 9,2$	$6,4 \pm 1,0$	$0,72 \pm 0,05$
0,3	$1096,1 \pm 10,0$	$7,6 \pm 0,2$	$1,02 \pm 0,01$
0,5	$1224,1 \pm 17,4$	$8,6 \pm 0,2$	$0,98 \pm 0,02$
0,8	$692,2 \pm 9,7$	$7,1 \pm 0,7$	$1,07 \pm 0,16$

*PP a 0 kGy: $E = 755,8 \pm 10,0$ MPa; $\sigma_r = 21,0 \pm 1,5$ MPa; $\epsilon_r = 4,7 \pm 0,2$ %

APÉNDICE J. Resultados del peso molecular promedio en número (Mn) y en peso (Mw) del polipropileno con Vitamina E/Aminoácido.

Tabla J1. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio de las muestras de polipropileno con Vitamina E/Aminoácido.

Polipropileno VitaminaE/ Aminoácido (%)	Mn (adim)	Mw (adim)
0/0	3725	30359
0,1/0,1	7204	56689
0,3/0,3	7551	50539
0,5/0,5	5114	32198
0,8/0,8	4947	30127
0,3/0,6	4406	33213
0,7/1,0	4415	34585

*PP a 0 kGy: Mn=57028; Mw=203473

APÉNDICE K. Resultados del análisis térmico del polipropileno con Vitamina E/Aminoácido.

Tabla K1. Efecto de la irradiación en el comportamiento térmico de las muestras de polipropileno con Vitamina E/Aminoácido.

Polipropileno Vitamina E/ Aminoácido (%)	Tc (°C)	Tf 1(°C)	Tf 2(°C)	X (%)
	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)
	25	25	25	25
0/0	114	156	163	56
0,1/0,1	117	157	163	53
0,3/0,3	115	156	163	56
0,5/0,5	119	156	-	57
0,8/0,8	118	152	161	42
0,3/0,6	119	158	-	58
0,7/1,0	116	157	-	57

*PP a 0 kGy: Tf 1= 165°C; Tc=115°C; X= 53%

Tabla K2. Efecto de la irradiación en la E_a del polipropileno con Vitamina E/Aminoácido.

Polipropileno Vitamina E/ Aminoácido (%)	Ea (KJ/mol)
	Dosis (kGy) 25
0/0	274
0,1/0,1	306
0,3/0,3	318
0,5/0,5	308
0,8/0,8	296
0,3/0,6	327
0,7/1,0	304

*PP a 0 kGy: $E_a = 332$ KJ/mol

APÉNDICE L. Resultados de las propiedades tensiles del polipropileno con Vitamina E/Aminoácido.

Tabla L1. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles del polipropileno con Vitamina E/Aminoácido.

Polipropileno Vitamina E/ Aminoácido (%)	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
	Dosis (kGy) 25	Dosis (kGy) 25	Dosis (kGy) 25
0/0	1023,3 ± 11,9	9,7 ± 0,1	1,75 ± 0,03
0,1/0,1	557,5 ± 26,8	10,1 ± 2,3	1,84 ± 0,22
0,3/0,3	561,0 ± 9,23	4,8 ± 1,1	0,82 ± 0,17
0,5/0,5	578,0 ± 34,0	10,2 ± 0,9	1,49 ± 0,13
0,8/0,8	558,8 ± 34,0	7,3 ± 1,9	1,21 ± 0,38
0,3/0,6	631,7 ± 36,0	11,6 ± 1,8	1,79 ± 0,25
0,7/1,0	559,5 ± 4,9	4,5 ± 0,1	0,72 ± 0,05

*PP a 0 kGy: $E = 755,8 \pm 10,0$ MPa; $\sigma_r = 20,7 \pm 1,5$ MPa; $\epsilon_r = 4,7 \pm 0,2\%$

APÉNDICE M. Resultados del peso molecular promedio en número (Mn) y en peso (Mw) del polipropileno con Vitamina E/C.

Tabla M1. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio de las muestras de polipropileno con Vitamina E/C.

Polipropileno Vitamina E/C (%)	Mn (adim)	Mw (adim)
0/0	3725	30359
0,1/0,1	6380	43550
0,3/0,3	7005	42026
0,5/0,5	6823	43019
0,8/0,8	6244	38706
0,3/0,6	7705	53558
0,7/1,0	5127	38279

*PP a 0 kGy: Mn=57028; Mw=203473

APÉNDICE N. Resultados del análisis térmico del polipropileno con Vitamina E/C.

Tabla N1. Efecto de la irradiación en el comportamiento térmico de las muestras de polipropileno con Vitamina E/C.

Polipropileno Vitamina E/C (%)	Tc (°C)	Tf 1(°C)	Tf 2(°C)	X (%)
	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)
	25	25	25	25
0/0	114	156	163	56
0,1/0,1	116	156	163	51
0,3/0,3	116	155	161	50
0,5/0,5	122	158	-	55
0,8/0,8	118	155	-	54
0,3/0,6	117	156	163	54
0,7/1,0	118	157	-	52

*PP a 0 kGy: Tf 1= 165°C; Tc=115°C; X= 53%

Tabla N2. Efecto de la irradiación en la Ea del polipropileno con Vitamina E/C.

Polipropileno Vitamina E/C (%)	Ea (KJ/mol)
	Dosis (kGy) 25
0/0	274
0,1/0,1	302
0,3/0,3	318
0,5/0,5	327
0,8/0,8	287
0,3/0,6	313
0,7/1,0	305

*PP a 0 kGy: Ea= 332 KJ/mol

APÉNDICE O. Resultados de las propiedades tensiles del polipropileno con Vitamina E/C.

Tabla O1. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles del polipropileno con Vitamina E/C.

Polipropileno Vitamina E/C (%)	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
	Dosis (kGy) 25	Dosis (kGy) 25	Dosis (kGy) 25
0/0	1023,3 ± 11,9	9,7 ± 0,1	1,75 ± 0,03
0,1/0,1	669,9 ± 29,8	9,9 ± 2,4	1,43 ± 0,36
0,3/0,3	573,3 ± 58,2	10,3 ± 2,9	1,55 ± 0,35
0,5/0,5	706,7 ± 17,2	13,5 ± 1,2	1,79 ± 0,12
0,8/0,8	598,7 ± 37,1	8,7 ± 1,9	1,18 ± 0,25
0,3/0,6	611,1 ± 29,0	13,8 ± 2,9	1,98 ± 0,35
0,7/1,0	733,1 ± 15,4	6,3 ± 1,5	0,74 ± 0,08

*PP a 0 kGy: E= 755,8 ± 10,0 MPa; σ_r = 20,7 ± 1,5 MPa; ϵ_r = 4,7 ± 0,2%

APÉNDICE P. Resultados del peso molecular promedio en número (Mn) y en peso (Mw) del polipropileno con Aminoácido/Vitamina C.

Tabla P1. Efecto de la irradiación en el peso molecular promedio de las muestras de polipropileno con Aminoácido/Vitamina C.

Polipropileno Aminoácido/ Vitamina C (%)	Mn (adim)	Mw (adim)
0/0	3725	30359
0,1/0,1	14077	42986
0,3/0,3	4705	34488
0,5/0,5	4354	34332
0,8/0,8	4229	31457
0,3/0,6	4392	32911
0,7/1,0	16545	48646

*PP a 0 kGy: Mn=57028; Mw=20347

APÉNDICE Q. Resultados del análisis térmico del polipropileno con Aminoácido/Vitamina C.

Tabla Q1. Efecto de la irradiación en el comportamiento térmico de las muestras de polipropileno con Aminoácido/Vitamina C.

Polipropileno Aminoácido/ Vitamina C (%)	Tc (°C)	Tf 1(°C)	Tf 2(°C)	X (%)
	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)	Dosis (kGy)
	25	25	25	25
0/0	114	156	163	56
0,1/0,1	116	155	162	53
0,3/0,3	117	156	-	52
0,5/0,5	117	157	-	51
0,8/0,8	118	157	-	52
0,3/0,6	115	156	-	49
0,6-0,3	116	156	163	53

*PP a 0 kGy: Tf 1= 165°C; Tc=115°C; X= 53%

Tabla Q2. Efecto de la irradiación en la Ea del polipropileno con Aminoácido/VitaminaC

Polipropileno Aminoácido/ Vitamina C (%)	Ea (KJ/mol)
	Dosis (kGy) 25
0/0	274
0,1/0,1	276
0,3/0,3	322
0,5/0,5	340
0,8/0,8	261
0,3/0,6	279
0,6/0,3	309

*PP a 0 kGy: Ea= 332 KJ/mol

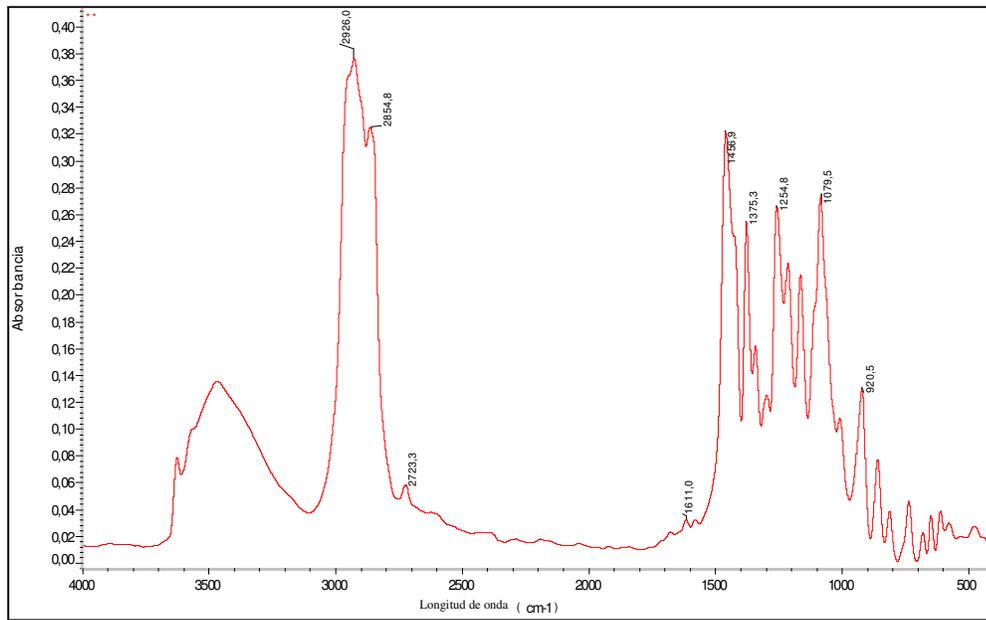
APÉNDICE R. Resultados de las propiedades tensiles del polipropileno con Aminoácido/Vitamina C.

Tabla R1. Efecto de la irradiación en las propiedades tensiles del polipropileno con Aminoácido/Vitamina C.

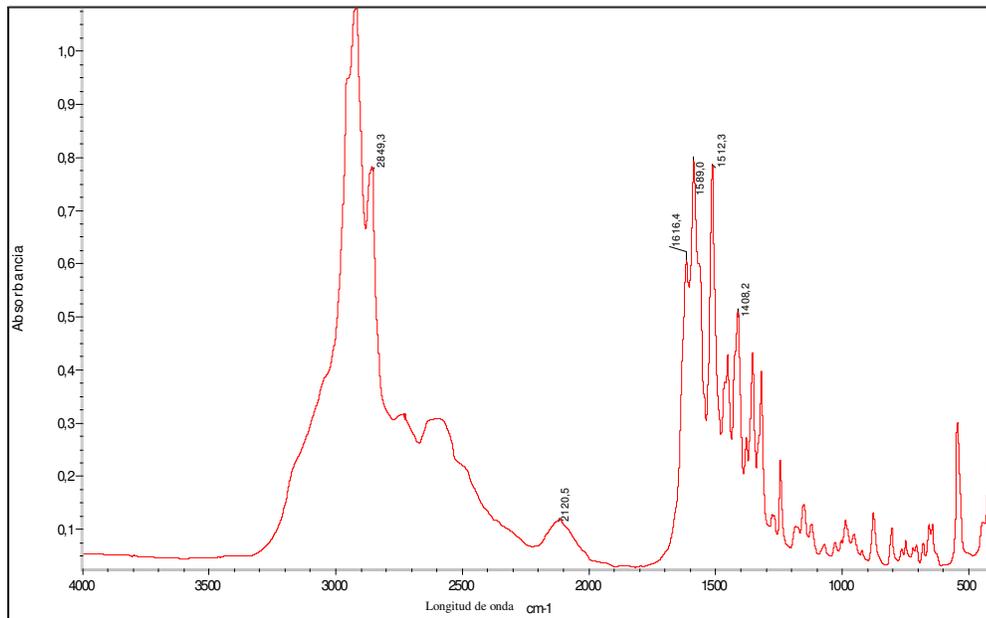
Polipropileno Aminoácido/ Vitamina C (%)	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
	Dosis (kGy) 25	Dosis (kGy) 25	Dosis (kGy) 25
0/0	1023,3 ± 11,9	9,7 ± 0,1	1,75 ± 0,03
0,1/0,1	548,2 ± 31,1	9,0 ± 1,8	1,48 ± 0,28
0,3/0,3	717,2 ± 8,09	5,3 ± 0,8	0,64 ± 0,10
0,5/0,5	689,9 ± 15,9	4,4 ± 0,9	0,63 ± 0,11
0,8/0,8	520,6 ± 7,8	3,6 ± 1,8	0,67 ± 0,17
0,3/0,6	607,8 ± 8,4	5,5 ± 0,9	0,84 ± 0,12
0,6/0,3	644,8 ± 67,1	7,1 ± 0,8	1,26 ± 0,20

*PP a 0 kGy: E= 755,8 ± 10,0 MPa; σ_r = 20,7 ± 1,5 MPa; ϵ_r = 4,7 ± 0,2 %

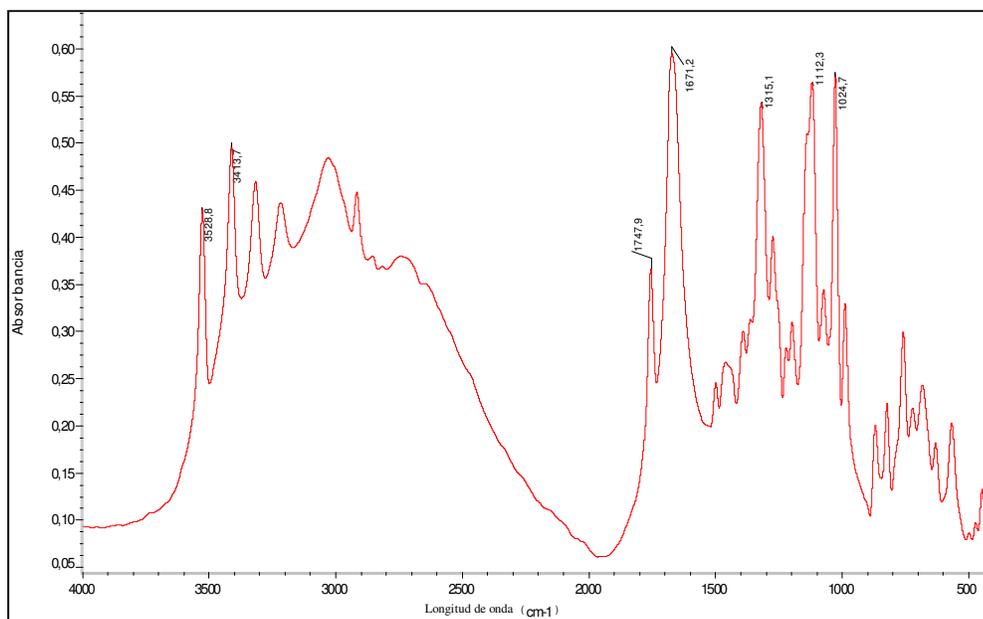
APÉNDICE S. Espectro de FTIR de la Vitamina E (α -Tocoferol).



APÉNDICE T. Espectro de FTIR del Aminoácido DL-Metionina.



APÉNDICE U. Espectro de FTIR de la Vitamina C (Acido ascórbico).



APÉNDICE V. Comparación de Espectros de FTIR, del polímero puro e irradiado.

