

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS DE PP CON SBS IRRADIADOS CON COBALTO 60**

Tutores académicos:

Prof. Carmen Albano (UCV, IVIC)

Prof. Jeanette González (USB)

Trabajo Especial de Grado presentado ante la  
ilustre Universidad Central de Venezuela  
para optar al título de Ingeniero Químico  
por el Br. Luis A. Belgoderi V.

Caracas, Mayo del 2002

**Luis A. Belgoderi V.**

## **ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS DE PP CON SBS IRRADIADOS CON COBALTO 60.**

**Tutores Académicos: Prof. Carmen Albano. Jeanette González. Tesis.  
Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Química. 2002, 144 p.**

**Palabras Claves:** Radiación gamma, Propiedades Mecánicas, Espectroscopia,  
Resonancia Paramagnética Electrónica, Termogravimetría.

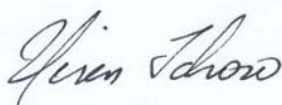
**Resumen.** La radiación de macromoléculas representa una aplicación de importancia tanto en el ámbito tecnológico como de investigación, la cual se ha desarrollado para modificar las propiedades químicas y físicas de un gran número de productos hechos a partir de materiales poliméricos. Por lo tanto, el objetivo de esta investigación es el de analizar el efecto de la radiación gamma a diferentes dosis integrales sobre la mezcla física de polipropileno/estireno-butadieno-estireno (PP/SBS) a composiciones de 0, 10, 20, 30 y 40% de SBS, mediante las técnicas de Espectroscopia de Infrarrojo, Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica, el comportamiento termodegradativo, grado de entrecruzamiento, índice de fluidez, colorimetría y propiedades mecánicas. Debido a la aparición de grupos carbonilos, decaimiento del módulo de Young, la aparición de un doble pico en las curvas de fusión y el aumento vertiginoso en su índice de fluidez; se concluye que el PP puro sufre una ruptura de cadenas a medida que se aumenta la dosis de radiación. En cuanto a las mezclas con SBS se infiere que con la presencia del elastómero, la degradación es menor lo cual podría indicar que este sirve de escudo a la degradación del PP como lo demostraron las técnicas de FTIR, DSC, colorimetría e índice de fluidez. Por último se puede concluir que se puede inferir que es posible realizar la vulcanización del elastómero a través de la irradiación gamma.

Caracas, Mayo 2002

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

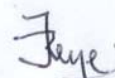
**“Análisis del comportamiento de mezclas de PP con SBS  
irradiados con Cobalto 60”**

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



Prof. Miren Ichazo

Jurado



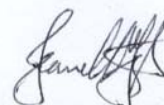
Prof. Jacobo Reyes

Jurado



Prof. Carmen Albano

Tutor Académico



Prof. Jeanette González

Tutor Académico

*A mis padres y a mi hermano.*

## **Agradecimientos**

A mi otro hermano Davito, por toda su ayuda y consejos durante toda la carrera y por ser motivo de inspiración.

A mi cuñada Ma. Alejandra y mi sobrina-ahijada Isabella.

A las Profesoras Carmen Albano y Jeanette González porque no se puede pedir mejores tutoras.

Un agradecimiento muy especial a la Profesora Rosestela Perera (USB) por su ayuda en FTIR, MFI y DSC, y porque a pesar de no figurar como Tutora o Jurado fue mas allá.

Al Profesor Héctor Rojas (USB) por su ayuda en la parte de ensayos mecánicos, FTIR e Índice de fluidez.

Al Sr. Próspero Soto, por toda su gentileza y proactividad.

Al Dr. Pedro Silva (IVIC) por toda la parte de EPR.

A los Profesores Arquímedes Karam (IVIC) y Giuseppe Agrifoglio (IVIC) por su ayuda prestada durante la investigación.

A los compañeros del IVIC Emilio Casas, Gabriel Verde, Luis Rosales, Nohemí Domínguez, Jesús Pastrán y en especial a Edgar Catarí porque encontré en él un gran amigo, a todos por su ayuda y por hacerme sentir en casa.

A mis amigos Vladimir Sykora, Gerardo Delgado, David Kaiser, Tiziano Aquino, Roberto Frontado, Miguel Angel Castillo, Andrés Otero, Anita, Fabiola, Ana Clora, porque de una forma directa o indirecta estuvieron.

A los Laboratorios del IVIC, UCV y USB por todos los equipos e implementos prestados para desarrollar ésta investigación.

A todas éstas personas, Gracias .... totales.

## SUMARIO

Cuando se vulcaniza un elastómero, para que éste alcance sus propiedades que lo caracterizan es necesaria la intervención de agentes vulcanizantes como lo son el peróxido entre otros. Estos agentes representan un problema ya que son muy nocivos para el ser humano. Por otra parte, al irradiar polímeros, se producen efectos en la cadena polimérica, como por ejemplo: el rompimiento, entrecruzamiento, injerto y polimerización que modifican sus propiedades físicas y químicas.

En vista de esto se plantea estudiar la acción de la radiación gamma proveniente de una fuente de Cobalto 60 en presencia de aire, a dosis integrales de 0, 25, 50, 100, 627 y 934 kGy, con una velocidad de dosis de radiación de 4.8 kGy/h, sobre el comportamiento de una mezcla de polipropileno y el elastómero termoplástico estireno-butadieno-estireno (PP/SBS).

El estudio del efecto de la radiación gamma sobre las muestras se realiza mediante ensayos mecánicos, Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), análisis termodegradativo (TGA), colorimetría, porcentaje de gel e índice de Fluidez.

Una vez mezclados físicamente los materiales, se introducen en una extrusora para obtener los materiales en forma de gránulos, luego se procede a moldear por compresión las probetas para posteriormente irradiar a las dosis integrales respectivas, y sucesivamente se realizan los ensayos mecánicos. Los gránulos también se irradian para determinar los porcentajes de gel, los estudios

termogravimétricos, los espectros de resonancia paramagnética e índice de fluidez. Por otra parte, para los espectros de infrarrojo se moldearon los gránulos para producir películas y posteriormente se irradiaron.

Luego de haber realizado los ensayos mecánicos se pudo observar que el módulo disminuye a medida que incrementa la concentración de SBS en la mezcla. Se pudo detectar como esta propiedad decae para la primera dosis (25 kGy) en todas las mezclas, principalmente en el rango de 0-20% en las cuales se produce una degradación. Luego se observa que a 100 kGy el módulo experimenta un ligero incremento debido probablemente a un entrecruzamiento ocurrido en la fase elastomérica, ya que este efecto se nota más en las mezclas con mayor contenido de SBS. Luego, a partir de 100 kGy, se observa que los valores de módulo se mantienen aproximadamente constantes, debido probablemente a una competencia de procesos entre la degradación oxidativa y el entrecruzamiento; finalmente se observó que a partir de 627 kGy hay una degradación completa de las mezclas.

Los estudios de propiedades mecánicas así como las otras antes realizadas se corroboran con el índice de fluidez. Para el PP y para las mezclas de PP con 10, 20% de SBS, incrementó el índice de fluidez con la dosis de radiación, lo que implica un proceso de degradación, específicamente de ruptura de cadenas. En cambio para las mezclas de PP con 30 y 40% de SBS, sucede lo contrario, se produce una disminución del índice de fluidez con la radiación. Estos resultados fueron corroborados a través de fotografías de los extrudados. De esto se infiere que en estas últimas mezclas ocurre una competencia de mecanismos de ruptura de cadenas y entrecruzamiento, predominante esto último.

La mayor concentración de radicales libres la produjo el polipropileno frente a las mezclas con SBS; de éstas la que posee más radicales libres es la de 40%, resultado esperado ya que es una de las mezclas donde ocurre tanto degradación



como entrecruzamiento. En todas las mezclas se vio como los radicales se fueron estabilizando con el tiempo, bien sea por recombinación y/ó acoplamiento.

De los ensayos termodegradativos se determinó que la mezcla que probablemente mas estabilizó térmicamente fue la de 10% de SBS, observándose cómo mantenía su tendencia a aumentar su Energía de activación a través de la dosis de radiación. También se corroboró como el PP puro experimentó una disminución de la energía de activación a medida que aumentaba la dosis de irradiación, lo cual corrobora su degradación.

De los estudios de cristalización se detectó que la irradiación produjo un cambio en la estructura cristalina del PP, lo cual tiende a ser menos pronunciada cuando está presente SBS en la mezcla, independientemente de su concentración.

De los estudios de colorimetría se infiere que las probetas irradiadas correspondientes a las mezclas con SBS fueron las que mostraron un cambio abrupto de color, es decir, un amarillamiento en este caso, debido a la presencia de radicales libres y/ó dobles enlaces conjugados, producto de los cambios estructurales.

En el presente trabajo se puede inferir que es posible realizar la vulcanización del elastómero a través de la irradiación gamma.

---

**Indice General**

	Pág.
INDICE DE TABLAS	13
INDICE DE FIGURAS	15
INTRODUCCIÓN	21
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	22
OBJETIVOS	23
CAPÍTULO I	24
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	24
1.1 POLIPROPILENO	24
1.2 ELASTÓMEROS	25
1.2.1 ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS	26
1.2.2 MEZCLAS DE ELASTÓMEROS CON TERMOPLÁSTICOS	29
1.3 POLIMEZCLAS	29
1.4 VULCANIZACIÓN	30
1.5 POLÍMEROS EXPUESTOS A LA RADIACIÓN	31
1.6 PROPIEDADES MECÁNICAS DE POLÍMEROS IRRADIADOS	36
1.6.1 PROPIEDADES MECÁNICAS A TEMPERATURA AMBIENTE	36
1.6.2 ENSAYOS MECÁNICOS DE LOS POLÍMEROS	41
1.6.2.1 ENSAYOS DE TRACCIÓN	41
1.7 CARACTERIZACIÓN	45

	11
1.7.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	45
1.7.2 CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO	45
1.7.3 PORCENTAJE DE GEL	46
1.7.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	46
1.7.5 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA	47
1.7.6 ÍNDICE DE FLUIDEZ	48
1.7.7 COLORIMETRÍA	49
1.7.7.1 CAMBIOS DE COLOR DEBIDO A LA RADIACIÓN	50
1.8 ANTECEDENTES	51
CAPÍTULO II	57
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	57
2.1 MATERIALES	57
2.2 EQUIPOS	58
2.3 PLAN DE EXPERIENCIAS	61
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	66
3.1 ESPECTROSCOPIA DE RADIACIÓN INFRARROJA	66
3.2 COLORIMETRÍA	78
3.3 INDICE DE FLUIDEZ	82
3.4 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA	85
3.5 PROPIEDADES TENSILES	92
3.5.1 MÓDULO DE YOUNG	93
3.5.2 PUNTO DE FLUENCIA	94
3.5.3 PUNTO DE RUPTURA	96
3.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	98
3.7 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	101
3.8 PORCENTAJE DE GEL	112
CONCLUSIONES	113

RECOMENDACIONES	115
BIBLIOGRAFÍA	116
ANEXOS	119
ANEXO A Fotografías de probetas para el estudio de colorimetría	119
ANEXO B Espectros de Resonancia Paramagnética	129
ANEXO C Valores de los parámetros cinéticos	133
ANEXO D Termogramas	137
ANEXO E Clasificación de elastómeros	141

---

**INDICE DE TABLAS**

TABLAS	Pág.
1. Comportamiento de diferentes polímeros frente a la irradiación.	33
2. Resistencia de los plásticos a la radiación.	35
3. Perfil de Temperaturas en la extrusora.	62
4. Condiciones de moldeo por compresión a 200 °C de las películas para FTIR y DSC.	63
5. Resultados de índice de fluidez para todas las mezclas en un intervalo de radiación de 0-100 kGy (gr./10 min.)	83
6. Resultados de índice de fluidez para SBS puro en un intervalo de radiación de 0-100 kGy (gr./10min.).	85
7. Deformación a la fluencia para todas las mezclas en función de la dosis de irradiación.	95
8. Resultados obtenidos para esfuerzo a la Ruptura (MPa).	96
9. Resultados obtenidos para deformación a la Ruptura (%).	97
10. Temperaturas de inicio de descomposición en grados centígrados para las diferentes mezclas a diferentes dosis.	100
11. $\Delta H$ de fusión, Temperaturas pico de y onset de fusión para el PP puro a diferentes dosis de irradiación.	103
12. $\Delta H$ de cristalización, Temperaturas pico y onset de cristalización para el PP puro a diferentes dosis de irradiación.	104
13. $\Delta H$ de fusión, temperaturas onset y pico de fusión para la mezcla 20% PP/SBS a diferentes dosis de irradiación.	106
14. $\Delta H$ de cristalización, temperaturas onset y pico de cristalización para la mezcla 20% PP/SBS a diferentes dosis de irradiación.	107

15. $\Delta H$ de fusión, temperaturas onset y pico de fusión para la mezcla 30% PP/SBS a diferentes dosis de irradiación.	108
16. $\Delta H$ de cristalización, temperaturas onset y pico de cristalización para la mezcla 30% PP/SBS a diferentes dosis de irradiación.	109
17. $\Delta H$ de fusión, temperaturas onset y pico de fusión para la mezcla 40% PP/SBS a diferentes dosis de irradiación.	110
18. $\Delta H$ de cristalización, temperaturas onset y pico de cristalización para la mezcla 40% PP/SBS a diferentes dosis de irradiación.	111
C1. Parámetros cinéticos para la mezcla 0% PP/SBS a 25 kGy	133
C2. Parámetros cinéticos para la mezcla 10% PP/SBS a 25 kGy	133
C3. Parámetros cinéticos para la mezcla 20% PP/SBS a 25 kGy	133
C4. Parámetros cinéticos para la mezcla 30% PP/SBS a 25 kGy	134
C5. Parámetros cinéticos para la mezcla 40% PP/SBS a 25 kGy	134
C6. Parámetros cinéticos para la mezcla 0% PP/SBS a 50 kGy	134
C7. Parámetros cinéticos para la mezcla 10% PP/SBS a 50 kGy	134
C8. Parámetros cinéticos para la mezcla 20% PP/SBS a 50 kGy	135
C9. Parámetros cinéticos para la mezcla 30% PP/SBS a 50 kGy	135
C10. Parámetros cinéticos para la mezcla 40% PP/SBS a 50 kGy	135
C11. Parámetros cinéticos para la mezcla 0% PP/SBS a 100 kGy	134
C12. Parámetros cinéticos para la mezcla 10% PP/SBS a 100 kGy	136
C13. Parámetros cinéticos para la mezcla 20% PP/SBS a 100 kGy	136
C14. Parámetros cinéticos para la mezcla 30% PP/SBS a 100 kGy	136
C15. Parámetros cinéticos para la mezcla 40% PP/SBS a 100 kGy	136
19. Requerimientos básicos para establecer el TIPO por temperatura	141
20. Requerimientos básicos para establecer la CLASE por hinchamiento en volumen	143
21. Aceites referencia ASTM.	144

---

**Indice de Figuras**

<b>FIGURA</b>	<b>Pág.</b>
1. Representación gráfica de la influencia de la dosis de radiación en las propiedades mecánicas del policlorotrifluoretileno.	37
2. Representación gráfica de la influencia de la dosis de radiación en las propiedades mecánicas del politetrafluoretileno (PTFE).	38
3. Representación gráfica de la influencia de la dosis de radiación en las propiedades mecánicas del polietileno.	39
4. Representación gráfica de la influencia de la dosis de radiación en las propiedades mecánicas del poliestireno.	40
5. Representación gráfica de los tipos generales de curvas esfuerzo – deformación.	42
6. Representación gráfica de la notación de las curvas esfuerzo – deformación.	42
7. Representación de un equipo de ensayos universales	44
8. Dimensiones de una probeta para los ensayos de tracción	44
9. Espectro de Resonancia Paramagnética	48
10. Esquema de un plastómetro	49
11. Representación de una extrusora de doble tornillo.	59
12. Representación de una granuladora.	59
13. Representación de una Prensa.	60
14. Representación de un Analizador Termogravimétrico.	60
15. Colorímetro marca BYK Gardner	61
16. Espectros FTIR del PP y sus mezclas con SBS sin irradiar.	67
17. Espectros FTIR del PP y sus mezclas con SBS sin irradiar.	

	16
Región 1200 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .	67
18. Espectros FTIR para diferentes concentraciones después de 33 días a 25 kGy	68
19. Espectros FTIR para diferentes concentraciones después de 33 días a 25 kGy. Región 1200 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .	68
20. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 0% a diferentes dosis integrales.	69
21. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 0% a diferentes dosis integrales. Región 1200 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .	70
22. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 20% a diferentes dosis integrales.	70
23. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 20% a diferentes dosis integrales. Región 1200 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .	71
24. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 0% a 25 kGy a través del tiempo.	71
25. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 0% a 25 kGy a través del tiempo. Región 1200 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .	72
26. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 20% a 25 kGy a través del tiempo.	72
27. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 20% a 25 kGy a través del tiempo. Región 1200 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .	73
28. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 0% a 50 kGy a través del tiempo	74
29. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 0% a 50 kGy a través del tiempo. Región 1200 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .	74
30. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 0% a 100 kGy a través del tiempo.	75
31. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 0% a 100 kGy a través del tiempo. Región 1200 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .	75
32. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 20% a 50 kGy a través del tiempo	76
33. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 20% a 50 kGy a través del tiempo. Región 1200 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .	76
34. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 20% a 100 kGy a través del tiempo.	77
35. Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 20% a 100 kGy a través del tiempo. Región 1200 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .	77
36. 'a' versus Dosis de irradiación para todas las mezclas.	78



	17
37. 'b' versus Dosis de irradiación para todas las mezclas.	79
38. 'L' versus Dosis (kGy) para toda las mezclas.	79
39. $\Delta E$ versus Dosis para todas las concentraciones.	80
40. Cambios de color para una mezcla de 40% PP/SBS.	82
41. Extrudados de PP puro sin irradiar y 40% PP/SBS a 100 kGy	84
42. Espectros de EPR para una mezcla con 20% de SBS.	86
43. Espectros de EPR para una mezcla con 20% de SBS a 100 kGy en función del tiempo.	87
44. Variación de la concentración de radicales libres en función de la dosis de irradiación para las mezclas con diferente contenido de SBS.	89
45. Decaimiento de radicales libres a 25 kGy de las mezclas con SBS.	90
46. Decaimiento de radicales libres para una mezcla con 20% de SBS a diferentes dosis.	91
47. Concentración de radicales libres versus concentración de SBS en la mezcla PP/SBS recién irradiados a diferentes dosis.	82
48. Módulo de Young en función de la dosis de irradiación.	94
49. Esfuerzo a la fluencia para todas las mezclas en función de la dosis de irradiación.	95
50. Tendencia de la Energía de activación para todas las mezclas en función de la dosis de irradiación.	99
51. Termograma para una mezcla de 40% PP/SBS a diferentes dosis de irradiación.	101
52. Curvas DSC de calentamiento a 10°C/min de PP puro a diferentes dosis de irradiación.	103
53. Curvas DSC de enfriamiento a 10°C/min del PP puro a diferentes dosis de irradiación.	104
54. Curvas DSC de calentamiento de una mezcla con 20% de SBS a 10°C/min a diferentes dosis de irradiación.	106
55. Curvas DSC de enfriamiento de una mezcla con 20% de SBS a 10°C/min a diferentes dosis de irradiación.	107

56. Curvas DSC de calentamiento de una mezcla con 30% de SBS a 10°C/min a diferentes dosis de irradiación.	108
57. Curvas DSC de enfriamiento de una mezcla con 30% de SBS a 10°C/min a diferentes dosis de irradiación.	109
58. Curvas DSC de calentamiento de una mezcla con 40% de SBS a 10°C/min a diferentes dosis de irradiación.	110
59. Curvas DSC de enfriamiento de una mezcla con 40% de SBS a 10°C/min a diferentes dosis de irradiación.	111
A1. Diferencias de color para probetas de PP puro sometida a 25 kGy.	119
A2. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 10% de SBS sometida a 25 kGy.	119
A3. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 20% de SBS sometida a 25 kGy.	120
A4. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 30% de SBS sometida a 25 kGy.	120
A5. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 40% de SBS sometida a 25 kGy.	121
A6. Diferencias de color para probetas de PP puro sometida a 100 kGy.	121
A7. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 10% de SBS sometida a 100 kGy.	122
A8. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 20% de SBS sometida a 100 kGy.	123
A9. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 30% de SBS sometida a 100 kGy.	124
A10. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 40% de SBS sometida a 100 kGy.	124
A11. Diferencias de color para probetas de PP puro sometida a 627 kGy.	125
A12. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 10% de SBS sometida a 627 kGy.	125
A13. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 20% de SBS	

sometida a 627 kGy.	126
A14. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 30% de SBS sometida a 627 kGy.	126
A15. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 40% de SBS sometida a 627 kGy.	127
A16. Diferencias de color para probetas de PP puro sometida a 934 kGy.	127
A17. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 10% de SBS sometida a 934 kGy.	128
A18. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 20% de SBS sometida a 934 kGy.	128
A19. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 30% de SBS sometida a 934 kGy.	129
B1. Espectro de EPR para una mezcla de PP puro en función de la dosis de irradiación.	130
B2. Espectro de EPR para una mezcla con 10% de SBS en función de la dosis de irradiación.	130
B3. Espectro de EPR para una mezcla con 20% de SBS en función de la dosis de irradiación.	131
B4. Espectro de EPR para una mezcla con 30% de SBS en función de la dosis de irradiación.	131
B5. Espectro de EPR para una mezcla con 40% de SBS en función de la dosis de irradiación.	132
B6. Espectro de EPR para una mezcla de 20% PP/SBS a 25 kGy en función del tiempo.	132
B7 Espectro de EPR para una mezcla de 20% PP/SBS a 50 kGy en función del tiempo.	133
B8. Espectro de EPR para una mezcla con 20% de SBS a 100 kGy en función del tiempo.	133
D1. Termograma para todas las mezclas a 25 kGy	138
D2. Termograma para todas las mezclas a 50 kGy	138

D3. Termograma para todas las mezclas a 100 kGy	139
D4. Termograma para PP puro a diferentes dosis de irradiación	139
D5. Termograma para una mezcla de 10% PP/SBS diferentes dosis de irradiación.	140
D6. Termograma para una mezcla 20% SBS a diferentes dosis de irradiación.	140
D7. Termograma para una mezcla 30% SBS a diferentes dosis de irradiación.	141
D8. Termograma para una mezcla 40% SBS a diferentes dosis de irradiación.	141

---

## Introducción

La radiación de macromoléculas representa una aplicación tanto en el campo tecnológico como en el de investigación. Asimismo, la variedad de efectos que tienen las diferentes fuentes de radiación sobre las macromoléculas, permite que estas fuentes sean utilizadas en áreas fundamentales como la medicina, la construcción, la biología, la química, entre otras.

Por lo general, la radiación produce variaciones en la estructura de los polímeros, de las cuales la degradación es la principal. Chipara et al (1995), demostraron que las radiaciones provocan en los polímeros cambios, y éstos pueden ser descritos a través de ecuaciones cinéticas. Entre estos cambios se encuentran las reacciones de entrecruzamiento y ruptura de cadenas, cambios de coloración (centro de color) y aparición de radicales con alta capacidad de reactividad. En el caso de mezclas de homopolímeros o mezclas de un homopolímero y un copolímero, los efectos de la radiación conducen a una degradación inhomogénea, más aún si existen en la mezcla aditivos de bajo peso molecular como cargas, estabilizantes, etc. que puedan producir reacciones de transferencia y/o acoplamiento.

En base a lo anteriormente expuesto se pretende realizar este trabajo con el objetivo de estudiar el efecto de la radiación de los rayos gamma sobre las propiedades de una polimezcla de polipropileno/caucho estireno-butadieno-estireno (PP/SBS) y analizar si ésta da lugar a resultados que sean comparativos a los obtenidos con la vulcanización del SBS con el fin de buscar una forma menos contaminante que genere los mismos efectos.

---

## Planteamiento del Problema

Actualmente, los polímeros se han convertido en los materiales más extensamente utilizados en el ámbito industrial, debido a su versatilidad y durabilidad.

La ingente demanda industrial, impulsa cada vez más la búsqueda de materiales con mejores propiedades y menores costos. Por esta razón ha aumentado el uso de polimezclas físicas como una alternativa adecuada, debido a que estas mezclas físicas poseen mejores propiedades con relación a los componentes originales.

No obstante, el solo hecho de mezclar físicamente dos o mas polímeros no siempre satisface con los requerimientos industriales.

Hoy en día existe una nueva tendencia y nuevos intereses sobre las mezclas de polímeros, especialmente la de termoplásticos-elastómeros. Las nuevas características de estas mezclas han sido objeto de atención por mercados donde nunca se hubiera pensado que iban a incursionar los polímeros. Por este motivo; surge el presente trabajo de investigación, que pretende estudiar el efecto de la irradiación sobre la mezcla de PP/SBS a diferentes composiciones.

Si se comprueba la compatibilidad de resultados entre el uso de las técnicas: a) vulcanización del elastómero y posterior mezclado con el termoplástico , b) irradiación de la mezcla; se podrá inferir que se dispone de una mejor técnica, que incluso puede traspasar las fronteras actuales de la vulcanización, ya que esta última presenta efectos contaminantes para el ser humano debido a la necesidad del uso de aditivos, que no serían necesarios si se utiliza la radiación como técnica para lograr el curado del elastómero y así la compatibilidad de la mezcla.

---

## Objetivos

A continuación se presenta el objetivo principal y los objetivos específicos que se pretenden alcanzar con este trabajo

### **Objetivo Principal**

» Analizar el efecto de la irradiación con Cobalto 60 en presencia de aire, en un intervalo de dosis de radiación comprendido entre 0 y 1000 kGy ( dosis integral de radiación: 0, 25, 50, 100, 500, 1000 kGy.) sobre la polimezcla Polipropileno/Estireno-Butadieno-Estireno (PP/SBS) a concentraciones en peso de 0, 10, 20, 30 y 40% de SBS.

### **Objetivos Específicos**

» Estudiar el comportamiento mecánico de las mezclas (e interrelacionarlo con el comportamiento térmico), a diferentes dosis de irradiación.

» Analizar los posibles cambios moleculares ocurridos a través de las técnicas de Infrarrojo (FTIR) y Espectrometría de Resonancia Paramagnética (EPR)

» Estudiar el comportamiento termodegradativo y de cristalización de las mezclas.

» Estudiar el porcentaje de entrecruzamiento que se produce con la irradiación y su efecto sobre el comportamiento final de la mezcla.

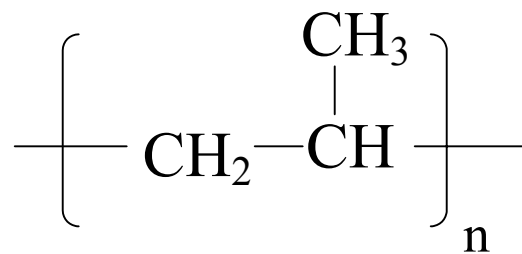
» Estudiar la influencia de la vulcanización a través de irradiación sobre el índice de fluidez de la mezcla

» Analizar el cambio de color y así poder estudiar los procesos degradativos.

## 1. \_\_\_\_\_ **Revisión Bibliográfica**

### 1.1 Polipropileno

El polipropileno (PP) es un termoplástico que se obtiene a partir del gas propileno y su fórmula molecular es la siguiente:



Este polímero puede ser sintetizado de forma isotáctico, sindiotáctico y atáctico. Si los grupos laterales quedan del mismo lado del esqueleto del polímero recibe el nombre de isotáctico; si estos grupos se alternan de un lado a otro, el polímero es sindiotáctico y, por último, si estos grupos laterales se encuentran al azar, en cualquier lado del esqueleto del polímero, se le llama atáctico.

El PP más importante es el isotáctico, ya que presenta un alto grado de cristalinidad y tiene propiedades mecánicas muy favorables para su aplicación. [Wade. (1993)]

La única presencia de hidrógeno y carbono en la composición del polipropileno, implica tres aspectos importantes: excelente resistencia química, inercia química y biológica y buenas propiedades eléctricas.



Entre las características más importantes del PP se encuentran las siguientes (Yegüez et al., 2001):

- » Su densidad es una de las más bajas de todos los polímeros conocidos y está comprendida entre 0,90 y 0,93 gr/cm<sup>3</sup>.
- » El Polipropileno es más rígido que la mayoría de los termoplásticos. Una carga de 25,5 kg/cm<sup>2</sup>, aplicada durante 24 h. no produce una deformación apreciable a temperatura ambiente ni a 70 °C.
- » Su elevado punto de fusión (alrededor de 165 °C) lo hace un material de alta resistencia térmica.
- » Posee gran capacidad de recuperación elástica.
- » Tiene buena resistencia superficial, teniéndose en cuenta la humedad del ambiente.
- » Estabilidad térmica que le permite soportar durante varios años una temperatura de 100 °C en el aire.
- » Excelente combinación de resistencia a la tensión, a la ruptura y elongación.
- » Las propiedades dieléctricas impiden calentar y soldar el polipropileno por alta frecuencia.
- » Debido a su naturaleza no polar, el polipropileno posee una gran resistencia a los agentes químicos.
- » La absorción de agua es mínima, en el orden de un 0,2 %, inmerso en la misma.
- » Gran resistencia a las soluciones de detergentes comerciales a temperaturas de hasta 100 °C bajo carga mecánica.

## **1.2 Elastómeros**

Los elastómeros, también conocidos como cauchos, son sustancias que, al igual que los termoestables pueden estar entrecruzadas. Sin embargo, la materia prima de los elastómeros generalmente tiene pesos moleculares más elevados que

las materias primas que forman los materiales termoestables. Además, el entrecruzamiento en los elastómeros no es tan denso como en los materiales termoestables y presentan una elevada movilidad de segmentos por encima de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

Los cauchos se caracterizan fundamentalmente porque pueden sufrir grandes deformaciones sin ruptura, y volver a su estado original cuando se suprime la fuerza aplicada. Este comportamiento elástico de los cauchos es una consecuencia del estado desordenado de las macromoléculas. Debido a la gran libertad rotacional de los enlaces, existe una gran versatilidad conformacional, y cuando las moléculas en su estado desordenado se someten a una tensión externa, las conformaciones se reordenan, estando favorecidas las formas más extendidas. En este estado extendido el número de conformaciones posibles disminuye y, por tanto, se reduce la entropía. Cuando cesa la tensión aplicada, las moléculas tienden a tener la máxima entropía y las cadenas macromoleculares tienden a adoptar su conformación estadística normal.

En un caucho, el tiempo necesario para el reordenamiento conformacional es muy pequeño comparado con el tiempo de observación del fenómeno. Sin embargo, si la experiencia se realiza a baja temperatura, el tiempo requerido para que se produzcan los cambios conformacionales puede ser comparable, e incluso mayor, que el de observación del fenómeno. En estas condiciones, a pesar de tener cadenas desordenadas, el comportamiento elástico no se produce, y en vez de tener un material tenaz, flexible y altamente deformable, se tiene un material rígido, quebradizo y de fácil fractura. Bajo estas condiciones se alcanza el denominado estado vítreo. (Morton, 1969).

### **1.2.1 Elastómeros Termoplásticos**

Los elastómeros termoplásticos son materiales que combinan las propiedades del comportamiento termoplástico y las de los cauchos. Ellos son procesados en equipos convencionales como moldeo por inyección, moldeo por

soplado, extrusoras, etc., pero desarrollan al final propiedades cauchosas al enfriarse. Los cauchos convencionales deben vulcanizarse para obtener productos con propiedades útiles. Esto es un proceso lento e irreversible y toma lugar en el calentamiento. En los elastómeros termoplásticos la transición del fundido a un objeto sólido, tipo caucho es rápido, reversible y toma lugar en el enfriamiento. Algunos elastómeros termoplásticos pueden ser disueltos en solventes comunes y volver a obtener sus propiedades cuando el solvente es evaporado.

Las ventajas en la flexibilidad del procesamiento son obvias y han resultado en significativas aplicaciones comerciales. Sin embargo, algunas propiedades finales de los elastómeros termoplásticos (por ejemplo: resistencia a los solventes y resistencia a la temperatura) no son usualmente tan buenas como las de los vulcanizados correspondientes.

Las aplicaciones de los elastómeros termoplásticos se pueden encontrar artículos de calzado, aislamiento en cableado y adhesivos.

Los elastómeros termoplásticos comercialmente más importantes son los siguientes:

1. Copolímeros en bloque de elastómeros
2. Copolímeros en bloque de Poliéster
3. Copolímeros en bloque de Poliuretano
4. Copolímeros en bloque de Poliamida
5. Mezclas de copolímeros EP

Todos estos elastómeros termoplásticos son sistemas de dos fases. Una de estas fases es un polímero rígido que no fluye a temperatura ambiente pero se convierte en un fluido cuando se calienta. La otra fase es un polímero cauchoso blando. En el copolímero en bloque, las dos fases son formadas por segmentos de la misma cadena molecular. El arreglo más simple es un bloque de tres o una estructura A-B-A donde A y B representan segmentos de un plástico rígido y un polímero

cauchoso blando, respectivamente (rígido y blando, en este caso, se refiere a las propiedades de los homopolímeros respectivamente). Este arreglo es típico de copolímeros en bloque de poliestireno/elastómero.

En los polímeros en bloque de poliestireno/elastómero, tres tipos de segmentos de elastómero son usualmente comercializados: poliisopreno, polibutadieno y poli(etileno-cobutileno). Los productos serán escritos como: S-I-S, S-B-S y S-EB-S, respectivamente. En este sistema, los segmentos terminales de poliestireno rígido y los segmentos centrales del elastómero blando son incompatibles y forman una estructura de dos fases. Aquí los segmentos terminales de poliestireno forman regiones separadas ("dominios") dispersos en la fase continua del elastómero.

A temperatura ambiente, estos dominios de poliestireno son rígidos y se unen a las cadenas del elastómero juntas en una red. De alguna forma, estos arreglos son similares a las redes que les da fuerza a los cauchos vulcanizados convencionalmente. La mayor diferencia es que en los elastómeros termoplásticos el entrecruzamiento es más físico que químico. Asimismo, los dominios pierden su fuerza cuando el polímero es calentado o disuelto en solventes, permitiendo que el polímero (o su solución) fluya. Cuando el polímero es enfriado o el solvente se evapora, los dominios se vuelven rígidos de nuevo y el polímero gana otra vez sus propiedades originales.

Copolímeros en bloque con estructuras como A-B o B-A-B no son elastómeros termoplásticos, debido a una forma de red continua, ambos segmentos terminales del elastómero deben ser inmovilizados en los dominios del rígido (A). En cambio, hay materiales mucho más débiles que se asemejan a cauchos sintéticos convencionales sin vulcanizar.

Los copolímeros en bloque de poliéster, poliuretano y poliamida tienen estructuras multibloque: A-B-A-B-A ... En los poliésteres, el segmento rígido son copolímeros cristalinos, típicamente poli(butileno teraftalato) (PBT). Los segmentos blandos son copolímeros de un diol de un peso molecular bastante alto y ácido teraftálico. Los copolímeros en bloque de poliamida son materiales

relativamente nuevos. Los segmentos rígidos son poliamidas cristalinas mientras que los segmentos blandos cauchosos son poliésteres o poliéteres.

Las mezclas de copolímeros de polipropileno/EP son finos sistemas multifase interdispersados y son usualmente injertados o entrecruzados. Asimismo, como estos productos comerciales existen un número ilimitado de posibles copolímeros en bloque con mezclas de fases rígidas y blandas. (Morton, 1969)

### **1.2.2 Mezclas de elastómeros con Termoplásticos**

Copolímeros en bloque estirénicos son compatibles tecnológicamente con un rango de materiales extenso; ellos pueden ser mezclados para dar productos útiles. Mezclas de S-B-S con poliestireno, polietileno o polipropileno muestran una mejora en la resistencia al impacto. Similarmente el S-EB-S puede ser mezclado con muchos termoplásticos, incluyendo poli(butilenoteraftalato), poli(óxido fenileno) y policarbonato. Grados especiales de copolímeros en bloque estirénicos se han desarrollado como modificadores para componentes de moldeo por hoja (SMC) basado en poliésteres termoestables. Otra aplicación del SEBS es como flexibilizador para bitúmenes y asfaltos. Las mezclas S-B-S/asfalto tienen baja viscosidad a temperaturas de procesamiento combinada con un comportamiento elástico remarcado a temperatura ambiente. Los copolímeros en bloque de S-EB-S ofrecen una buena resistencia al clima. Los copolímeros en bloque estirénicos son también usados como modificadores para selladores de fisuras de carreteras basados en asfalto. (Morton, 1969)

### **1.3 Polimezclas**

La obtención de nuevos sistemas poliméricos diferentes de los materiales puros puede ocurrir básicamente de dos maneras:

- a) Por copolimerización : cuando se sintetizan juntos monómeros diferentes para así obtener un material con nuevas propiedades. En este caso la transformación ocurre a nivel de enlaces primarios (covalentes).
- b) Polimezcla, que es la mezcla física de polímeros puros entre sí. En este caso la unión sucede a nivel de enlaces secundarios.

En la mezcla física de polímeros lo que se persigue es aprovechar las propiedades de los polímeros en su estado fundido o amorfo, en el cual hay una mayor y mejor interacción a nivel molecular, para que cadenas macromoleculares de diferentes polímeros puedan adherirse homogéneamente y dar origen a un nuevo sistema, sin modificar ni degradar la estructura original de cada uno de ellos.

En las polimezclas, los polímeros son estructuralmente diferentes. El grado de interacción de estos sistemas depende fundamentalmente de la fuerza de adhesión entre las fases que determinaran las propiedades finales del sistema. Las mezclas de polímeros son una clase de sistemas poliméricos de los cuales se persigue un propósito fundamental: obtener materiales con un buen rango de propiedades a una baja relación costo/precio (buen balance de las propiedades y costos). Por lo general, la mayoría de los polímeros tienen estructuras químicas diferentes, son incompatibles y sus propiedades resultantes son frecuentemente peores que las de los polímeros originales [Jasso y Laguna (1994)].

#### **1.4 Vulcanización**

La vulcanización es el proceso mediante el cual se genera una red de enlaces cruzados en un elastómero. La vulcanización restringe el movimiento de largo alcance de las moléculas del polímero, pero les deja una movilidad local segmentada elevada.

La vulcanización puede definirse como un tratamiento que disminuye el flujo de un elastómero, aumenta su resistencia a la tracción y módulo, pero conserva su extensibilidad. La resistencia a la tracción se puede llegar a incrementar diez

veces más durante el curado, pero esto es prueba de la profunda alteración de las propiedades del polímero ocasionada por este proceso.

El proceso de vulcanización consiste en agregar ciertos aditivos, conocidos como agentes vulcanizantes, tales como azufre o peróxido, al caucho para modificar sus propiedades físicas o químicas, a fin de que conserve su elasticidad, impermeabilidad, y resistencia al frío y al calor. De la proporción del agente vulcanizante dependerá el grado de dureza del producto. [García, J. (1997)]

El azufre fue el primer agente de vulcanización utilizado, cuando, en 1839, el inventor norteamericano Goodyear lo mezcló con caucho y otros aditivos, obteniendo como resultado un sólido elástico, cuyas características se conservaban a altas y bajas temperaturas. Hoy en día se sabe que el azufre se entrecruza entre las moléculas del elastómero, formando una red molecular. El fluido elastomérico original se convierte así en un sólido que ni siquiera fluirá a altas temperaturas, ya que las moléculas se mantienen unidas permanentemente [Martínez de las Marías P., 1972].

Los acelerantes son aditivos que permiten reducir enormemente los tiempos de vulcanización y los costos. Reducen también la proporción de azufre necesario en la vulcanización, evitando con ello la eflorescencia del azufre no reaccionado y proporcionando gomas de mejor calidad técnica [García, J. (1997)].

Otros aditivos que juegan un papel importante en la química de la vulcanización son los conocidos como "activadores", normalmente el óxido de zinc y el ácido esteárico. Estos compuestos reaccionan juntos, y con los aceleradores forman un compuesto de zinc sulfurado, que a su vez es el intermediario para crear los entrecruzamientos de azufre en el elastómero.

### **1.5 Polímeros expuestos a radiación.**

Tomando como base el éxito industrial alcanzado por el uso de radiaciones nucleares en polímeros, muchos autores han investigado sus efectos. Sisman, Bopp (1.951), establecieron una clasificación de varios plásticos comerciales en

diferentes grupos, según los efectos producidos por la radiación en estos materiales basando sus resultados en función de la dosis de irradiación, en un rango que varía desde  $3,3 \times 10^8$  hasta  $6,5 \times 10^9$  Rads., para resinas termoplásticas y termoestables, con y sin aditivos en los cuales, la resistencia a la tracción y la resistencia al impacto fueron las propiedades más afectadas decayendo en algunas de estas macromoléculas hasta en un 50%.

La degradación y el entrecruzamiento son los mecanismos más importantes que se producen por los efectos de la irradiación de polímeros, ya que ambos entran en competencia simultáneamente, una vez que las macromoléculas son irradiadas. Estos procesos a su vez dependen de la estructura química de la macromolécula. Los efectos de la irradiación en polímeros han sido estudiados por varios investigadores que han reportado los resultados sobre polímeros lineales, Charlesby (1.953) y Lawton et. al.,(1.953), hicieron una clasificación de las macromoléculas lineales en dos grandes grupos, los polímeros que entrecruzan y los polímeros que degradan, estos resultados están presentados en la Tabla N° 1.

Estos resultados son atribuidos a que las macromoléculas que presentan un carbono tetrasustituído, en la cadena principal, causan una deformación en la molécula por efecto de repulsión estérica, lo que conlleva a que el carbono de la cadena principal se debilite y produzca un mecanismo de escisión de cadena que degrada la molécula.

Wall (1.955) estableció una correlación entre el calor de polimerización y el entrecruzamiento de los correspondientes polímeros vinílicos, él encontró que los polímeros que entrecruzan son los que tienen mayor calor de polimerización. La estabilidad térmica es fuertemente afectada en polímeros que poseen átomos de carbono tetrasustituídos en la cadena. Madorsky y Strauss (1.954) encontraron que los polímeros que producen la mayor cantidad de monómeros cuando son calentados en vacío son los mismos que degradan bajo irradiación, estando estos resultados acorde con la clasificación de Charlesby et al.(1.955).

A diferencia de los resultados obtenidos por Madorsky y Strauss trabajos realizados por Wall (1.959), muestran que el teflón entrecruza bajo irradiación.



<b>Polímeros que entrecruzan (Grupo I)</b>	<b>Polímeros que degradan (Grupo II)</b>
Polimetileno	Poliisobutileno
Polietileno	Poli- $\alpha$ metil estireno
Polipropileno	Polimetacrilatos
Poliestireno	Policloruro de Vinilideno
Poliacrilatos	Celulosa y derivados
Poliacrilamida	Teflón
PVC	Politetraflúor-Cloro-Etileno
Poliésteres	
Poliamidas	
Polivinil-Pirrolidone	
Cauchos	
Polivinil Alcohol	
Poliacetal	
Polisiloxanos	

Tabla N°1. Comportamiento de diferentes polímeros frente a la irradiación.  
Charlesby et al. (1.955).

En estudios relacionados con los efectos que produce la radiación en los polímeros, se han utilizado varias clases de radiaciones: rayos gamma, electrones de alta energía y radiación mixta de reactores nucleares. En el último caso, las dosis son usualmente expresadas en unidades de radiación arbitrarias, generalmente basadas en el flujo total de neutrones. En el orden de comparar directamente los resultados experimentales obtenidos por diferentes investigadores, es importante estandarizar toda la data dosimétrica de radiación aplicada al polímero. Por ejemplo en el reactor B.E.P.O en Harwell, Inglaterra, se

estableció que una "unidad de pila" definida como un flujo total de  $10^{17}$  neutrones/cm<sup>2</sup>, equivale a una dosis de 40 a 50 MRads, dependiendo de la composición química de la sustancia irradiada. Por otro lado, en el reactor Zoe en Chatillon, Francia, se encontró que un flujo total de  $10^{17}$  neutrones/cm<sup>2</sup> equivale a una dosis de 6 a 15 MRads. Debe notarse que las dosis equivalentes son marcadamente altas si la sustancia irradiada contiene elementos con grandes secciones de entrecruzamiento para absorción de neutrones, como por ejemplo cloro o sulfuro.

Los resultados experimentales conllevaron a la conclusión de que en la mayoría de los casos, cantidades iguales de energía absorbida producen cambios iguales en las propiedades de los polímeros, sin considerar el tipo de irradiación usada. [Chapiro, 1.962]

Chapiro et al (1.962) establecieron una clasificación de varios plásticos comerciales en once grupos de acuerdo a su resistencia a la radiación. Esta clasificación se resume en la Tabla N° 2. Estos resultados no deben ser considerados como una escala absoluta de resistencia a la radiación dado que todos los plásticos usados en este trabajo fueron muestras comerciales y de hecho contienen estabilizadores, plastificantes y cargas, los cuales puede que no hayan permanecido inertes durante la irradiación. Sin embargo, la información presentada da una idea del comportamiento general al estar expuestos a la misma.

Se puede apreciar en la Tabla N°2 que los polímeros que presentan mayor resistencia a la radiación son los que contienen sustituyentes aromáticos (grupos 1 al 3). Este efecto está relacionado a la desactivación ("protección") producida por los compuestos aromáticos. Por otro lado, los polímeros del grupo 11 pertenecen a la clase que se degrada al estar expuesta a la radiación ya que muestran una pérdida en la resistencia a la ruptura, cuando las dosis son altas, o se vuelven polvo (politetrafluoretileno) o bien se tornan pegajosos y eventualmente se convierten en un líquido viscoso (poliisobutileno). [Chapiro, 1962]

	<b>Dosis (rads.)</b>	<b>Cambios observados</b>
1. Poliestirenos	$6.5 \times 10^9$	Oscurecimiento
2. Poliestireno modificado	$6.5 \times 10^9$	Disminuyó la resistencia al impacto y la elongación al mismo valor que en Poliestireno sin modificar
3. Formaldehído anilina, polivinilcarbazol	$6.5 \times 10^9$	Disminuyó la resistencia a la ruptura ligeramente.
4. Polietileno, nylon	$6.5 \times 10^9$	Incrementó la resistencia a la ruptura; resistencia al impacto disminuyó
5. Poliéster cargado con minerales	$6.5 \times 10^9$	Resistencia a la ruptura e impacto disminuyeron en un 50%
6. Poliéster sin cargar	$3.3 \times 10^9$	Resistencia a la ruptura e impacto disminuyeron, reveló pequeñas fisuras.
7. Fenoles con carga celulósica	$2.0 \times 10^9$	Resistencia a la ruptura e impacto disminuyeron; se volvió frágil.
8. Melamina y Urea formaldehído	$1.3 \times 10^9$	Resistencia a la ruptura e impacto disminuyeron en un 50%
9. Fenoles sin cargar	$6.5 \times 10^8$	Resistencia a la ruptura e impacto disminuyeron en un 50%
10. Poli (cloro vinilideno) y poli (cloro acetato vinilo)	$3.3 \times 10^8$	Ablandamiento, oscureció, se produjo HCl y disminuyó su fuerza de tensión.
11. Poli (metil metacrilato), poli (tetrafluor) etileno y derivados celulósicos.	$6.5 \times 10^7$	Resistencia a la ruptura e impacto disminuyeron en un 50%

Los elastómeros son también muy susceptibles a la acción de la radiación. La mayoría de los cauchos se endurecen y pierden sus propiedades elásticas cuando las dosis son del orden de 10000 kGy.

Tabla N°2. Resistencia de los plásticos a la radiación. [Chapiro, 1962]

Este efecto es pronunciado si la radiación es llevada a cabo en presencia de oxígeno, dado que la mayoría de los cauchos son muy sensitivos al "envejecimiento oxidativo" bajo irradiación. En general, la degradación oxidativa produce una destrucción intensificada de todos los polímeros si la radiación es

llevada a cabo en aire, cuando el suministro de oxígeno no es disminuido significativamente, debido a que se consume en las reacciones que se originan.

Innumerables intentos se han hecho para proteger a varias sustancias poliméricas contra el impacto de la radiación. Los agentes protectores más eficientes son los antioxidantes, los cuales previenen la degradación oxidativa y se presume que actúan como atacantes de radicales libres. [Chapiro, 1962]

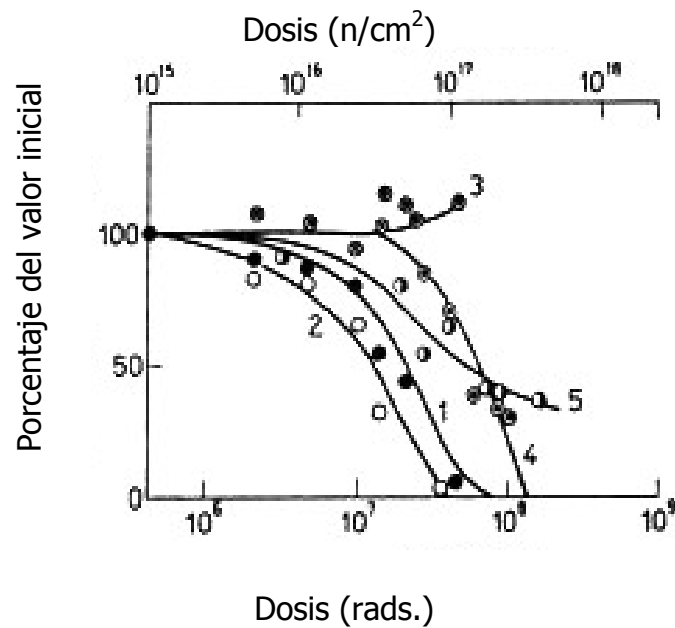
## **1.6 Propiedades Mecánicas de Polímeros Irradiados.**

La influencia de las radiaciones en las propiedades mecánicas de los polímeros difiere sustancialmente dependiendo del entrecruzamiento del polímero o de su degradación. Esta última, por lo general, siempre causa una leve disminución en la mayoría de las propiedades. Por otro lado, el entrecruzamiento controlado conlleva en algunos casos a cambios beneficiosos al comportamiento mecánico de los polímeros. En altos grados de entrecruzamiento, la mayoría de los polímeros se vuelven rígidos y frágiles. Es necesario resaltar que la influencia del entrecruzamiento en las propiedades mecánicas es más pronunciada en polímeros lineales que en materiales que poseen ya un entrecruzamiento inicial.

### **1.6.1 Propiedades mecánicas a temperatura ambiente.**

Cuando se considera toda la información disponible, aparece que, en la mayoría de los casos, una propiedad mecánica dada se altera significativamente para altas dosis de radiación, como por ejemplo del rango de 100 a  $10^6$  kGy. En el caso de los polímeros que se degradan, como el polimetil metacrilato, acetato de celulosa, celulosa y policlorotrifluoretileno, se vuelve notable una disminución en la resistencia al impacto y a la ruptura para dosis sobre los 0.5 kGy. A manera de ejemplo se puede observar en Figura N° 1 las diferentes propiedades mecánicas para el policlorotrifluoretileno [Chapiro, 1962]

En el caso del politetrafluoretileno, el valor límite de la dosis para el punto de ruptura física es mucho más bajo, está en el orden de 5 kGy, pero la resistencia



Curva 1: Resistencia a la ruptura

Curva 2: Elongación a la ruptura

Curva 3: Módulo Elástico

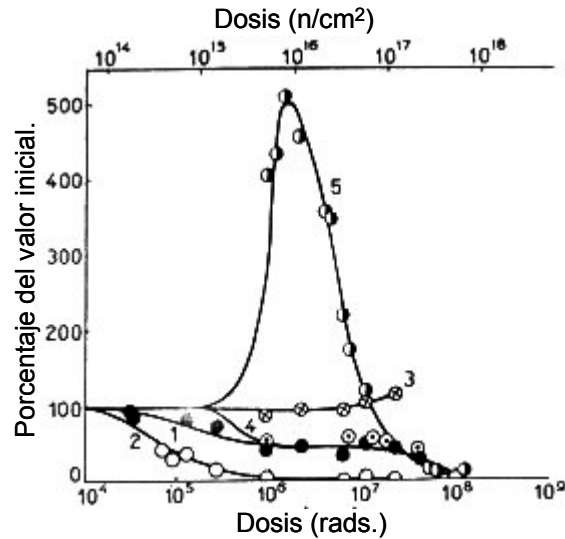
Curva 4: Resistencia al corte

Curva 5: Resistencia al impacto

Figura N°1. Influencia de la dosis de radiación en las propiedades mecánicas del policlorotrifluoretileno (Kel-F). [Chapiro, 1962]

al impacto se encontró que crece vertiginosamente de su valor original a partir de 100 kGy para finalmente decaer de la misma forma. (Ver Figura N°2)

Este comportamiento observado en la Fig. N°2 para el politetrafluoretileno (PTFE) puede ser atribuido a la formación de productos degradados de bajo peso molecular los cuales actúan como plastificantes para el PTFE. Un resultado similar fue encontrado en el polivinil cloruro (PVC). En los casos del polietileno, nylon y

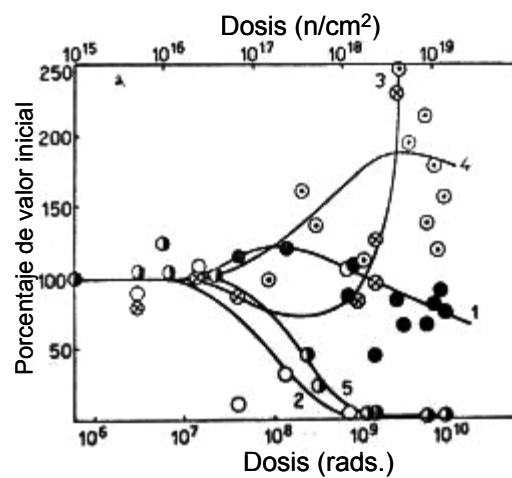


- Curva 1: Resistencia a la ruptura
- Curva 2: Elongación a la ruptura
- Curva 3: Módulo Elástico
- Curva 4: Resistencia al corte
- Curva 5: Resistencia al impacto

Figura N°2. . Influencia de la dosis de radiación en las propiedades mecánicas del politetrafluoretileno (PTFE). [Chapiro, 1962]

poliéster presentaron entrecruzamientos, y el módulo elástico se incrementó a dosis de radiación por encima de 1000-10000 kGy; (ver Fig. N°3) . En el poliestireno, los cambios en las propiedades mecánicas solo se vuelven aparentes

a dosis de  $10^5$  kGy. (Ver Fig. N° 4). Todos estos polímeros sufren una disminución en la resistencia al impacto.



Curva 1: Resistencia a la ruptura.

Curva 2: Elongación a la ruptura.

Curva 3: Módulo Elástico.

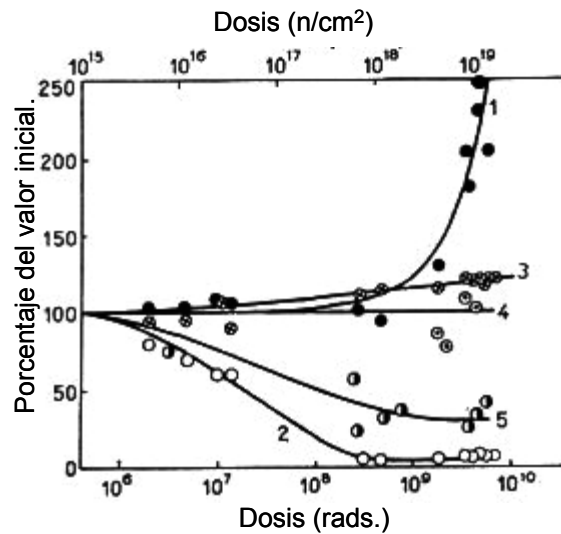
Curva 4: Resistencia al corte.

Curva 5: Resistencia al impacto.

Figura N°3. Influencia de la dosis de radiación en las propiedades mecánicas del polietileno.[Chapiro, 1962]

Asimismo, cuando las piezas de plástico son irradiadas, los gases producidos usualmente permanecen atrapados en el polímero y producen una presión interna

la cual resulta en un esfuerzo y una deformación del material que pueden contribuir significativamente en la pérdida de la resistencia al impacto. En algunos casos, el esfuerzo interno puede conllevar a fisuras en el plástico y causar su desintegración final. Estos efectos son usualmente retardados, de hecho piezas



- Curva 1: Resistencia a la ruptura
- Curva 2: Elongación a la ruptura
- Curva 3: Módulo Elástico
- Curva 4: Resistencia al corte
- Curva 5: Resistencia al impacto

Figura N°4. . Influencia de la dosis de radiación en las propiedades mecánicas del poliestireno. .[Chapiro, 1962]

pulverizadas de polimetil metacrilato fueron encontradas a temperatura ambiente, muchos meses después de la irradiación. Algunos intentos se han hecho para correlacionar la calidad de gases producidos con la resistencia de algunos polímeros a la radiación. [Chapiro, 1962]



## 1.6.2 Ensayos Mecánicos de los Polímeros

### 1.6.2.1 Ensayos de Tracción.

El ensayo de tracción es empleado para medir la resistencia de un material a la aplicación gradual de una fuerza tensil [ Askland (1987)].

Cuando un cuerpo cualquiera es sometido a una fuerza tensil  $F$ , y se produce un alargamiento o deformación, siempre y cuando esta deformación sea pequeña, se está cumpliendo la Ley de Hooke: "Las deformaciones son proporcionales a los esfuerzos" [Martínez de las Marías, P (1972)]

Inicialmente, la deformación es reversible y proporcional al esfuerzo (deformación elástica). A esfuerzos mayores, puede ocurrir un desplazamiento de los átomos del material de modo que al cesar el esfuerzo la deformación es irreversible (deformación plástica).

La relación entre el esfuerzo aplicado al material y la deformación reversible es denominado *módulo de elasticidad o módulo de Young* [Van Vlack (1980)].

Es decir: 
$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Donde

- E: módulo de Young [MPa]
- $\sigma$ : esfuerzo [MPa]
- $\varepsilon$ : deformación [%]

En la Figura N°5 se pueden apreciar las distintas deformaciones que pueden ocurrir dependiendo del tipo de material con el cual está hecha la probeta.

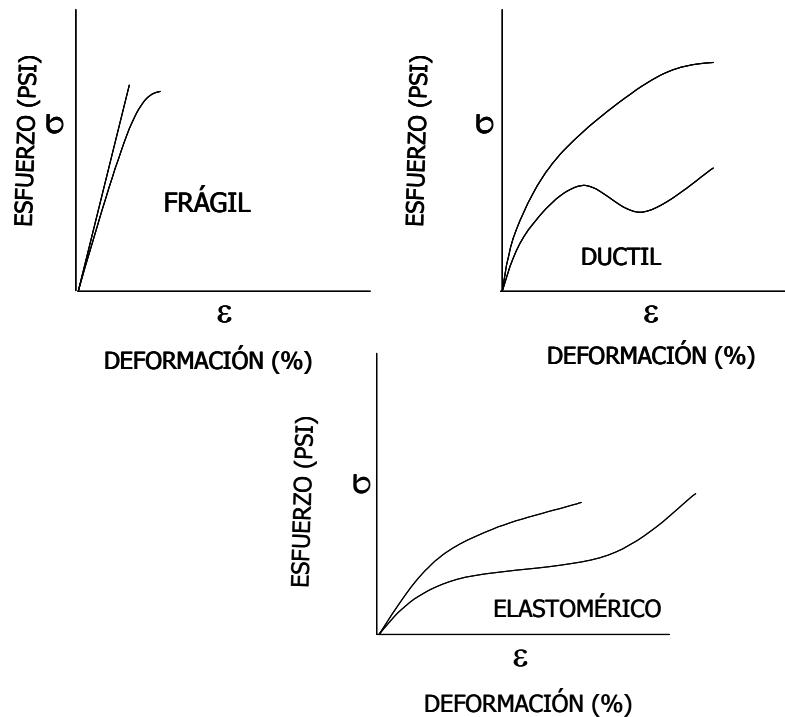


Figura N° 5. Tipos generales de curvas esfuerzo – deformación.

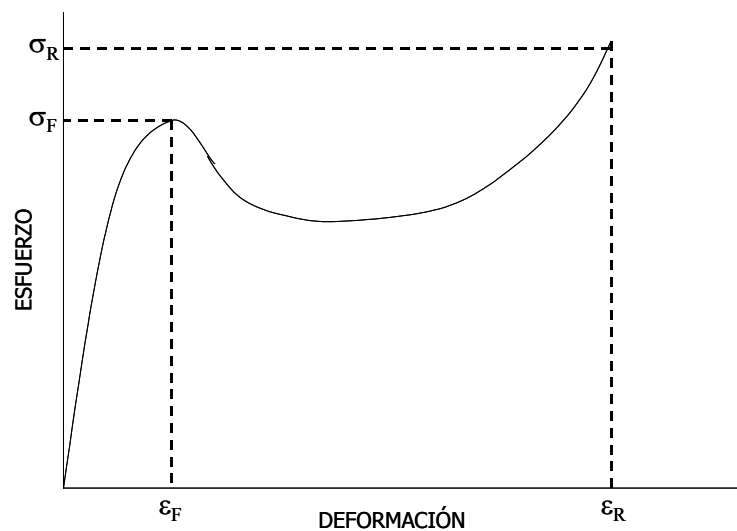


Figura N° 6. Diagrama general de una curva esfuerzo – deformación.

En la Figura N° 6 se presenta un diagrama general Esfuerzo-Deformación [Nielsen, E (1974)], en el cual se pueden determinar las siguientes propiedades: módulo de Young ó módulo de elasticidad del material que está representado por la pendiente de la región inicial de la curva. El máximo de la curva denota el esfuerzo a la fluencia ( $\sigma_f$ ) y la elongación a la fluencia ( $\epsilon_f$ ). El esfuerzo a la fluencia es el cociente obtenido al dividir la carga máxima por la sección transversal inicial de la probeta. El final de la curva denota la ruptura del material, la cual está caracterizada por el esfuerzo a la ruptura ( $\sigma_R$ ) y la última deformación o elongación a la ruptura ( $\epsilon_R$ ). La elongación a la ruptura se representa en las curvas reales esfuerzo – deformación, como el porcentaje de elongación a la ruptura y se define como la relación entre el aumento de la longitud de la distancia entre puntos de la probeta y su longitud original expresada en porcentaje [Nielsen, E (1974)].

La forma de la curva de esfuerzo – deformación dependerá del material al cual se le realiza el ensayo, de la historia de su procesamiento y de la temperatura del ensayo [Nielsen, E, (1974)]. Cuando los esfuerzos están en la región elástica, el espécimen recupera sus dimensiones originales si se remueve la carga. Con esfuerzos adicionales, el material excede su límite elástico y se presenta la deformación plástica, con lo que el material se alarga y de modo correspondiente se disminuye su diámetro o área de sección. De esta manera el área de sección de la probeta se estrecha localmente y propicia la fractura del espécimen.

Las curvas esfuerzo – deformación no sólo indican la fuerza de un material sino también su tenacidad, representada por el área bajo la curva. Los materiales quebradizos tienen baja tenacidad, mientras que los materiales dúctiles, que se estiran en frío, son muy tenaces debido a su larga elongación a la ruptura [Nielsen, E. (1974)].

Los ensayos de tracción se llevan a cabo en una máquina de ensayos universales. Este equipo consta básicamente de dos asas o agarraderas, donde se sujeta la probeta a la cual se le quiere someter al ensayo. Este equipo posee un

sistema que aplica el esfuerzo necesario, con diferentes controles de velocidad y un registrador, que arroja como resultado un gráfico esfuerzo – deformación. A partir de este gráfico se calculan las siguientes propiedades mecánicas: (módulo de Young, resistencia y elongación a la ruptura, la resistencia y elongación a la fluencia). Una representación de un equipo de ensayos universales y del tipo de probeta utilizada son presentados en las Figuras N° 7 y 8, respectivamente.



Figura N° 7. Equipo de ensayos universales (Laboratorio E Sección polímeros USB).

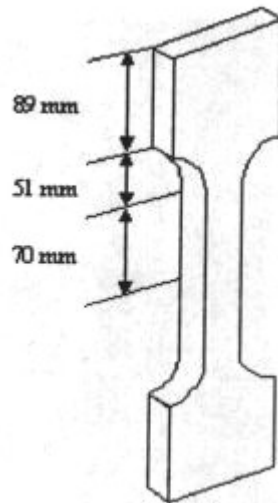


Figura N°8. Dimensiones de una probeta para los ensayos de tracción.

## **1.7 Caracterización de materiales poliméricos.**

Para lograr la caracterización de una mezcla es necesario aplicar una serie de técnicas. En este trabajo las técnicas a utilizar son: el Análisis Termogravimétrico (TGA), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la espectroscopía infrarroja (FTIR) y la espectroscopía de resonancia paramagnética (EPR). Además, se determinó el porcentaje de gel e Índice de fluidez (MFI).

### **1.7.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Este análisis tiene como función evaluar el cambio en la masa de una muestra a medida que aumenta la temperatura en una atmósfera de gas definida, y se aplica principalmente para conocer la degradación térmica, así como la determinación de compuestos volátiles y la cinética de la reacción. El equipo consiste fundamentalmente en un horno programable y una balanza para medir el cambio en la masa en función del tiempo y la temperatura. Del termograma se puede obtener el número de descomposiciones que tienen lugar, la fracción de pérdida de peso en cada estado, el intervalo de temperatura a la cual ocurre el proceso, la velocidad máxima de pérdida de peso dado por el punto de inflexión, y a partir de estos datos se determinan los parámetros cinéticos, la energía de activación y el orden de la reacción global, a través de modelos matemáticos.

### **1.7.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Esta técnica mide la diferencia de energía requerida para mantener la muestra polimérica y una muestra de referencia (cápsula vacía), a la misma temperatura, cuando ambas están sometidas a un programa de temperatura controlada. De esta experimentación se obtienen curvas o gráficos en los cuales

se representan 3 procesos: un proceso exotérmico, uno endotérmico y otro que muestra los cambios en la capacidad calorífica.

El término se aplica a dos formas diferentes de análisis, uno de los cuales está más estrechamente vinculado a la calorimetría tradicional y es el que se describe aquí. En este ensayo, un circuito de temperaturas medias mide y controla la temperatura en los recipientes de la muestra y la referencia, para ajustarse a un programa predeterminado de tiempo-temperatura. Esta temperatura se representa sobre uno de los ejes de un registrador x-y. Al mismo tiempo, un circuito de diferencias de temperaturas compara las temperaturas de los recipientes de la muestra y de la referencia, suministrando energía para calentar la resistencia situada en cada recipiente hasta que las temperaturas se mantengan iguales. Cuando la muestra experimenta una transición térmica, la potencia de las dos resistencias se ajusta para mantener sus temperaturas, y entonces se registra sobre el segundo eje del registrador una señal proporcional a la diferencia de potencia. El área situada bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición. Se obtienen datos de temperatura de cristalización, temperatura de fusión y porcentaje de cristalinidad.

### **1.7.3 Porcentaje de gel.**

El porcentaje de gel es la fracción másica del polímero que es insoluble en el solvente y es determinada tomando la relación entre la masa de la muestra escurrida y seca después de la extracción y la masa inicial del polímero.

### **1.7.4 Espectroscopía Infrarroja (FTIR).**

La espectroscopía infrarroja suministra datos sobre la constitución molecular, e indica qué grupos funcionales se encuentran en una molécula. Cuando las moléculas absorben radiación infrarroja, la energía adquirida causa un aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados y así un grupo

determinado de átomos da origen a bandas de absorción características, cuya posición espectral (frecuencias), intensidad y polarización (dicroísmo) dependen de la constitución del polímero. Puede confirmar la identidad de una muestra conocida. El espectro de absorción se obtiene irradiando la muestra de una sustancia con una radiación continua y analizando, mediante el espectrómetro, la intensidad de radiación que ha sido absorbida a cada longitud de onda (o frecuencia). Los espectros del infrarrojo representan niveles moleculares de vibración de los átomos de una molécula. Para la obtención de los espectros de las muestras sólidas se deben usar películas muy delgadas que tengan una longitud de trayectoria suficientemente corta para producir espectros satisfactorios. Una vez realizados los espectros se usan las gráficas de correlación que contienen información empírica relativa a la gama de frecuencias con que puede esperarse que varios grupos funcionales absorban. Así, estas permiten obtener información sobre los grupos funcionales presentes y ausentes en una molécula, basándose en su espectro de absorción.

#### **1.7.5 Espectroscopia de Resonancia Paramagnética del electrón (EPR).**

La mayor utilidad de la espectroscopía de EPR es principalmente en la detección de radicales libres. Estas especies son caracterizadas únicamente por sus momentos magnéticos, apareciendo por la presencia de un electrón desapareado. La medición de las propiedades magnéticas de un material que contiene radicales libres, tales como su susceptibilidad magnética, da como resultado la concentración de radicales libres.

Esta técnica emplea la propiedad de espín del electrón no apareado de un radical libre ubicado en un campo magnético y sometido a radiación electromagnética. Este electrón gira, generando un momento magnético que puede alinearse a favor o en contra del campo magnético externo. La energía necesaria para cambiar el estado del espín del electrón, desde el alineamiento con el campo magnético al alineamiento menos estable contra el campo, es

proporcionada por la absorción de radiación de la frecuencia adecuada, por lo que se produce un espectro de absorción (ver Figura N° 9) llamado *espectro de resonancia del espín electrónico (RES)* o *espectro de resonancia paramagnética (EPR)*.

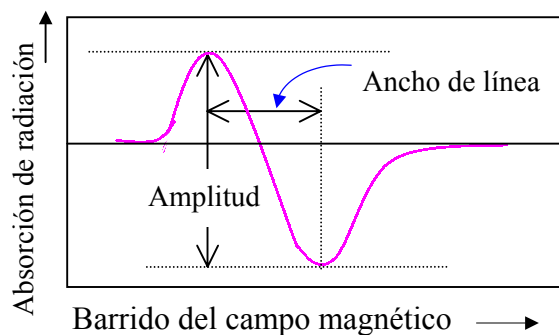


Figura N°9. Espectro de Resonancia Paramagnética

Los espectros de EPR son análogos a los espectros de RMN pero la absorción EPR ocurre a frecuencias mucho más altas. Estos espectros pueden ser de dos tipos: curva lorenziana y curva gaussiana, su diferencia estriba en que la curva lorenziana presenta una caída más suave que la gaussiana y sus alas exteriores son mucho más largas. La concentración de radicales es proporcional al área bajo la curva de absorción.

#### 1.7.6 Índice de Fluidéz (MFI).

El índice de fluidéz (MFI) es la medida del flujo másico de un polímero fundido a través de un capilar con una longitud y diámetro específicos, y representa la masa en gramos del material que fluye en un período de 10 minutos a ciertas condiciones de temperatura y presión.

En la determinación del MFI se utiliza un plastómetro (Figura N° 10) el cual consta de un reservorio, un capilar al fondo del mismo, un pistón (para impulsar el material a través del capilar) y diferentes cargas o pesos (para impulsar el pistón).



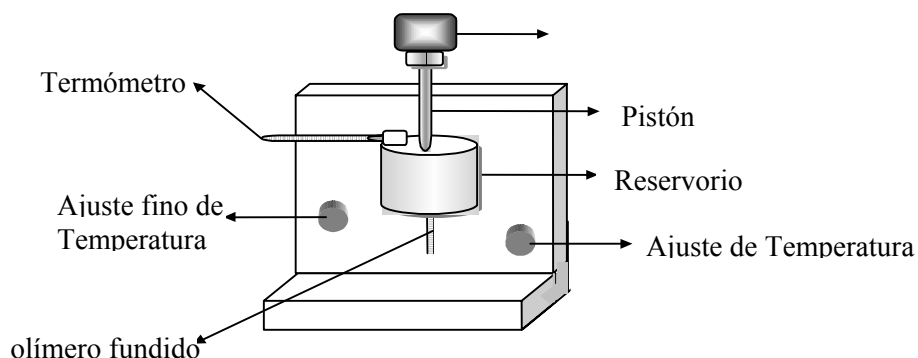


Figura N°10. Esquema de un plastómetro

El MFI también es un indicativo del peso molecular (siempre y cuando no haya variación en la distribución de pesos moleculares), y por consiguiente, una medida de la viscosidad del material (el peso molecular promedio y el MFI son inversamente proporcionales) y del comportamiento del mismo en estado fundido. El MFI da una idea aproximada de las características de flujo del material para ciertas condiciones de procesamiento, por lo que es la técnica más empleada en la industria debido a su simplicidad y bajo costo.

### 1.7.7 Colorimetría

El color es la sensación subjetiva en el cerebro resultante de la percepción de aquellos aspectos de apariencia en los objetos los cuales resultan de una composición espectral de la luz recibida por el ojo. Dado que el color es subjetivo, no puede ser descrito completamente en términos físicos, a pesar de que a una primera aproximación el color depende enormemente de la distribución del poder en el espectro de la fuente de luz, del espectro de los objetos iluminados y reflejados y el espectro responsable en las curvas del ojo.

En términos de cantidades percibidas visualmente, la descripción del color requiere específicamente de tres variables: *tinta*, el atributo el cual determina si el

color es rojo, verde, azul, etc., *brillo*, el atributo que permite a un color ser clasificado equivalente a algún miembro de la escala de grises moviéndose en un rango desde blanco a negro, y *saturación*, que es el atributo de cualquier color que posea una tinta la cual determina el grado de diferencia de un color del gris al mismo brillo. La "medición" instrumental del color consiste en un conjunto de números correlacionados aproximadamente con cantidades visualmente percibibles con condiciones suficientemente restringidas, que permiten juzgar si dos colores son iguales o diferentes. A pesar de las muchas limitaciones de la técnica, la habilidad para hacer tales determinaciones cuantitativamente son objetivo de una gran importancia comercial. (Billmeyer, 1966)

#### **1.7.7.1 Cambios de color debido a la radiación.**

Los cambios de color en polímeros irradiados son fuertemente dependientes de la temperatura a la cual fue llevada a cabo la irradiación, como también el tipo de fuente de radiación usada. La presencia de trazas de aditivos (estabilizantes, etc.) podría alterar la decoloración. La mayoría de los polímeros se tornan amarillentos o marrones bajo fuerte irradiación, como todos los compuestos orgánicos; pero el rango de dosis en la cual la decoloración se vuelve notoria, varía ampliamente dependiendo de la estructura química del polímero. Por ejemplo, el polietileno se vuelve amarillo claro después de 1 kGy; el polimetilmetacrilato se torna rojizo y marrón a la misma dosis, el poliestireno sólo devela cambios de color apreciable después de 10 kGy y los polímeros de silicona permanecen sin cambios a pesar de fuertes dosis de irradiación. El polivinilcloruro oscurece muy rápidamente bajo irradiación y se torna verde, marrón, negro o rojo dependiendo de la naturaleza de los aditivos de éste. El color a veces es diferente para irradiaciones llevadas a cabo en vacío y en aire. En muchos casos la durabilidad de la decoloración se modificaba con el tiempo a temperatura ambiente o por

calentamiento de la muestra después de la irradiación, así como la absorción óptica del polímero se incrementa o disminuye con el tiempo.

Varias interpretaciones se han propuesto para explicar los cambios de color observados. Al parecer, dos efectos importantes se han establecido como responsables de la decoloración, por un lado la formación de dobles enlaces conjugados y por otro lado los radicales libres e iones atrapados. La importancia relativa de estos dos factores, ampliamente diferentes, depende de la naturaleza del polímero. Debe destacarse que los cristales iónicos y varios cristales inorgánicos también exhiben decoloración cuando son irradiados. Este efecto es atribuido al encierro de electrones en los intersticios preexistentes. En polímeros que solo contienen enlaces covalentes, evidencia que la existencia de tales electrones atrapados es menos probable y por ende la interpretación basada en la hipótesis de los radicales atrapados parece ser mas satisfactoria. Los cambios de color también ocurren cuando los plásticos que contienen pigmentos son irradiados. En estos sistemas, los efectos observados son sin duda alguna causados por "acción indirecta", dado que muchos de los cambios de color corresponden frecuentemente a dosis pequeñas de radiación. (Chapiro, 1962)

## **1.8 Antecedentes**

El objetivo de incorporar materiales termoplásticos elastoméricos a polímeros termoplásticos es mejorar las propiedades mecánicas que poseen estos últimos. Con la combinación adecuada de polipropileno y elastómero surgen materiales compuestos con propiedades distintas y mejores, a los cuales se les abre nuevos campos de aplicación. Por esta razón, numerosos investigadores han realizado estudios sobre mezclas de polímeros con elastómeros en las últimas décadas.

Vishwa Prasad. A. et al. (1997) analizaron muestras de SBS irradiado a través de la técnica de UV en presencia de aire y observaron que el copolímero

mostraba un ligero entrecruzamiento. Las películas fotooxidadas mostraron mayor fragilidad y amarillamiento. Los autores explicaron que esto se debe a que la ruptura de la cadena ocurría en la porción de polibutadieno. Las películas fotooxidadas mostraron microfisuras y microcavidades en la superficie del polímero. El rompimiento de los enlaces de los polímeros bajo irradiación UV producen fragmentos que ocupan mayor volumen que la macromolécula original, causando disminución en la resistencia al impacto y en la deformación en el material, que pudieran ser los responsables de la formación de las microfisuras.

Zaharescu T. et al. (1997) irradiaron EPDM a varias dosis (0-600 kGy). Concluyeron de sus estudios que la estabilidad química del EPDM irradiado podría ser evaluada a través de determinaciones de las capacidades caloríficas ( $C_p$ ) en un calorímetro diferencial de barrido (DSC). Indicaron que las reacciones de entrecruzamiento y degradación oxidativa han sido los principales procesos que afectaban el comportamiento térmico del material. Las diferencias que observaron en los valores de los  $C_p$  de las muestras de EPDM irradiadas con rayos gamma, en vacío o en aire, indicaban la importancia de la presencia del oxígeno. La oxidación coincide con los cambios estructurales producidos por el calor o la temperatura.

Dogué J. L. et al. (1994) estudiaron la influencia de la formación y evolución de radicales peróxido en la morfología en películas de polipropileno (PP) debido a la irradiación Gamma. Los autores irradiaron dos tipos de polipropileno, uno más cristalino que el otro (52% y 46%) y encontraron que el más cristalino produjo una mayor concentración de radicales peróxido que el otro. Estos radicales se encontraban en una fase inmóvil mientras que los radicales del menos cristalino eran más móviles, lo que ocasiona una mayor difusividad, reacción y recombinación. Los autores también estudiaron el decaimiento de la concentración de radicales a través del tiempo y encontraron que en todas las dosis (10-50 kGy) decaen con el tiempo, obteniéndose una mayor concentración a mayores dosis integrales.

Rong Guan (1999) estudió la estructura y la morfología del polipropileno isotáctico (iPP), bajo irradiación de una fuente de electrones a temperatura

ambiente en atmósfera de aire, a través de las siguientes técnicas: análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo (FTIR), espectroscopía de electrón de análisis químico (ESCA), polariscopio y ángulo de contacto estático. De los resultados obtenidos a través del análisis elemental detectó que el oxígeno se introdujo dentro de las cadenas del iPP luego de la radiación. Esto lo demostró a través del espectro FTIR, y encontró grupos en las cadenas moleculares conteniendo oxígeno tales como, carbonilos, carboxilos y grupos éter. La dependencia de oxigenación la demostró con el espectro ESCA. Con el polariscopio, encontró que no se observa una fase de transición cristalina y por último dedujo que el ángulo de contacto estático del iPP disminuía con el crecimiento de la dosis de radiación. A través de esta investigación, demostró que la irradiación de electrones es una técnica que funcionaliza el iPP lo cual ofrece algunas ventajas, entre ellas que no hay residuos tóxicos secundarios o postratamiento.

Por otra parte W.Schnabel et al. (1998), irradiaron con Cobalto 60 muestras de: Poliestireno, Poli (1,4-butadieno), Polibutadieno (PBD) y dos (poliestireno-co-butadieno) conteniendo 25% de Butadieno (BD); y las caracterizaron a través de análisis termogravimétrico (TGA), en presencia y ausencia de oxígeno. En el caso del poliestireno, la irradiación causó un cambio significativo en la  $T_{ONSET}$  (Temperatura de inicio del proceso de descomposición), mientras que en los polímeros que contenían BD, observaron una pequeña o casi insignificante disminución en la  $T_{ONSET}$ . Por otro lado encontraron que la cantidad de residuo no volátil formado en los polímeros que contenían BD fue aumentada a medida que se incrementaba la dosis de radiación. De los estudios obtenidos, afirmaron que la estabilidad térmica del poliestireno mejoraba y lo atribuyeron a las instauraciones generadas por la radiación, las cuales actuaban como un retardante de la depolimerización y/o como agente en el entrecruzamiento. También observaron que el entrecruzamiento inducido por la radiación no afectaba el comportamiento térmico del poliestireno y en los casos de los polímeros que contenían BD, este comportamiento térmico fue debido a las reacciones de doble

enlace carbono-carbono (entrecruzamiento y ciclización). En resumen concluyen que las alteraciones químicas inducidas por la radiación en estos polímeros juegan un rol muy insignificante en la descomposición térmica.

Madhumita Saroop et al (1997a, 1997b, 1999) estudiaron el comportamiento mecánico, reológico y térmico de las mezclas de Polipropileno (PP) con diferentes concentraciones de SBS sin vulcanizar y vulcanizadas dinámicamente. De los estudios mecánicos Madhumita Saroop et al. (1997a) encontraron un incremento significativo en la resistencia al impacto y en la elongación a la fluencia y una disminución en la resistencia a la fluencia con el aumento de la concentración de SBS. Explicaron que el comportamiento en el punto de fluencia se debe a una alta concentración de esfuerzos en la interfase cuando la concentración de SBS sin vulcanizar era mayor de 20% lo cual lo confirmaron de estudios morfológicos, ya que observaron un incremento de tamaño de partícula de SBS. En cambio en las mezclas con SBS vulcanizadas detectaron una menor concentración de esfuerzo, lo cual confirma el comportamiento mecánico de la mezcla. Estos resultados indican que se obtiene una mayor procesabilidad de estas últimas mezclas al compararlos con los que contenían SBS sin vulcanizar.

De los estudios reológicos Madhumita Saroop et al. (1997b) mostraron que la polimezcla tiene un comportamiento pseudoplástico. Asimismo deducen que la incorporación del SBS al PP incrementa la viscosidad en fundido, esto se hace notable en las regiones de 30-40% en la composición de la polimezcla sin vulcanizar y de 20-30% de SBS de la polimezcla dinámicamente vulcanizada, todo esto sugiere un cambio morfológico en estos rangos de composición. En las mezclas vulcanizadas dinámicamente el contenido de caucho influye notablemente en la viscosidad de la polimezcla a bajos esfuerzos de corte. Por otra parte, con el incremento en el contenido de SBS se produce un aumento de la elasticidad y un incremento en la velocidad de deformación para que ocurra la fractura en el fundido de la polimezcla. Siendo estos efectos más pronunciados en las mezclas con SBS vulcanizadas dinámicamente

De los estudios del comportamiento térmico, Madhumita Saroop et al. (1999) llegaron a la conclusión de que el comportamiento de la cristalización del PP fue afectado por la presencia del SBS en ambos casos (vulcanizado y sin vulcanizar). En el sistema sin vulcanizar encontraron un incremento en el grado de cristalinidad y en la velocidad de nucleación, a un rango de composición de 0-10 % en peso de SBS. A medida que la concentración de SBS en la polimezcla va aumentando de 10-30% en peso, los investigadores observaron un incremento notorio en la velocidad de nucleación y en el grado de cristalinidad con una distribución de tamaño esferulítico más significativo. En las polimezclas vulcanizadas, a medida que se aumenta el contenido de SBS de 0-40% en peso, encontraron una disminución general de la velocidad de nucleación y del grado de cristalinidad acompañado por un aumento de la distribución de tamaño esferulítico. Los estudios realizados demostraron un incremento no lineal de la estabilidad con el aumento en la concentración de SBS en la polimezcla. En resumen, con los resultados del estudio se concluyó que las propiedades tensiles dependen de la cristalinidad obtenida de las muestras sin vulcanizar y de la disminución del tamaño de los cristales en las mezclas que fueron dinámicamente vulcanizadas.

T.Zaharescu et al. (1999) trabajaron con una mezcla de EPDM y PP irradiándola con rayos gamma y concluyen que el EPDM puede formar parte del PP exponiéndolo a una alta energía de radiación. La polimezcla a una concentración del 20% y a una dosis de 150 kGy experimenta una disminución en la resistencia al impacto de los materiales resultantes, asimismo un balance entre el punto máximo de elongación y la resistencia al impacto puede ser encontrada a esta misma concentración. Según este trabajo existen numerosas ventajas para la utilización del efecto de la irradiación sobre mezclas de polímeros; entre las cuales se puede reconocer los fuertes puentes entre las macromoléculas que pueden formarse; también, que la exposición de la polimezcla a fuertes emanaciones de radiación no necesariamente aumenta la concentración del producto de oxidación, por lo tanto los índices de carbonilos pueden ser mantenidos a su más bajo límite.

La irradiación en las mezclas con mayor concentración de PP causó una ligera mejora en la elongación a la ruptura; esto significa, que la radiación del PP influyó a las propiedades tensiles de las mezclas de PP/EPDM. Asimismo observaron pequeños incrementos en los esfuerzos tensiles a altas concentraciones de EPDM en las mezclas, lo que prueba el progresivo desarrollo del entrecruzamiento. Los autores demostraron que la irradiación incrementó la estabilidad química de la mezcla, y también concluyeron que la exposición de estas mezclas a radiación gamma puede ser usada para convertir mezclas físicas en materiales entrecruzados.

Con respecto al efecto de la radiación sobre la mezcla en estudio no se encontraron trabajos anteriores. En cambio, en el género de la vulcanización dinámica en estos materiales, si existen trabajos, a los cuales ya se hizo referencia como por ejemplo los de Madhumita Saroop et al. (1997).



## 2. Metodología Experimental

En esta sección se describe detalladamente la metodología experimental que se utiliza en esta investigación, la cual consiste en caracterizar y analizar el comportamiento de mezclas de PP con SBS, irradiadas con Cobalto 60, a diferentes dosis integrales.

### 2.1 Materiales.

A continuación se describen los materiales requeridos para el desarrollo de esta investigación.

- » Polipropileno (PP): J-600, suministrado por Propilven C.A.
- » Estireno-Butadieno-Estireno (SBS): Solprene S-416 radial, con un contenido de 30% de estireno, suministrado por INSA.

Entre las propiedades más importantes del Polipropileno suministrado por Propilven C.A. se tienen:

- » Índice de Fluidez (dg/min) ASTM D1238 Covenin 1152 = 7,0
- » Densidad (gr/cc) ASTM D1505 Covenin 461 = 0,91
- » Resistencia Tensil:
  - A la fluencia (MPa) ASTM D638 Covenin 1357 = 37
  - A la ruptura (MPa) ASTM D638 Covenin 1357 = 25
- » Elongación a la ruptura (%) ASTM D638 Covenin 1357 = 500
- » Módulo en flexión (MPa) = 1650
- » Resistencia al Impacto Izod
  - A 23 °C (J/m) = 30
  - A 0 °C (J/m) = 20
- » Dureza Rockwell (Escala R) = 100

- » Punto de ablandamiento (Vicat 1 Kg.) = 155
- » Temperatura de deflexión (°C)
  - 4,6 Kg/cm<sup>2</sup> = 110
  - 18,6 Kg/cm<sup>2</sup> = 65
- » Aplicaciones: Inyección: utensilios de cocina, artículos del hogar, envases, mango de cepillos. Extrusión: pitillos, hisopos, portatintas.

Entre las propiedades más importantes del SBS suministrado por INSA se tienen:

- » SBS S-416
- » Estructura: Radial
- » Porcentaje de Estireno: 30%
- » Viscosidad Brookfield (MPa s) : 2200
- » Índice de fluidez g/10 min. (200 °C, 5Kg.) : <0,5
- » Gravedad Específica: 0,94
- » Resistencia a la ruptura (MPa) : 17
- » Dureza Shore A : 78
- » Porcentaje Elongación : 800
- » Aplicaciones : Asfalto/Bitumen, Calzado, Plásticos, Adhesivos, etc...

## **2.2 Equipos.**

Los equipos utilizados en el desarrollo de la parte experimental, de esta investigación son los siguientes:

- » Extrusora de doble tornillo corrotante con cinco etapas de calentamiento marca Werner & Pleiderer, modelo ZSK-30<sup>a</sup> .( Ver Figura N° 11)



Fig. N° 11. Extrusora de doble tornillo<sup>a</sup> .



Fig. N° 12. Granuladora marca Haake<sup>a</sup> .

- » Granuladora marca Haake Inc.<sup>a</sup> . ( Ver Figura N° 12)
- » Prensa hidráulica para moldeo por compresión marca Carver,<sup>a</sup> . ( Ver Figura N° 13)
- » Reactor Nuclear con una fuente de Cobalto-60, radioisótopo natural con 40 lápices de 40000 Carrier<sup>c</sup> .
- » Espectrofotómetro de Infrarrojo de transformada de Fourier marca Nicolet, modelo Magna-IR 750<sup>a</sup> .



Fig. N° 13. Prensa marca Carver <sup>a</sup>.

» Analizador Termogravimétrico, TGA/SDTA851, modelo de la STAR System. <sup>b</sup>. (Ver Figura N° 14)



Figura N° 14 . Analizador Termogravimétrico <sup>b</sup>

» Espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica marca VARIAN E-Line century series <sup>c</sup>.

» Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) <sup>d</sup>. Marca Perkin-Elmer DSC-2C.

- » Máquina de ensayos universales marca Instron modelo TMI 1125 <sup>a</sup>. (Ver Figura N° 7)
- » Plastómetro, marca Davenport, modelo 3/80 <sup>a</sup>.
- » Colorímetro, marca BYK Gardner, modelo CB-6831, equipo facilitado por Symetry Especialidades C.A. (ver Figura N° 15)



Figura N° 15. Colorímetro marca BYK Gardner.

### 2.3 Plan de experiencias.

Los pasos a seguir para cumplir con los objetivos experimentales de la presente investigación se muestran a continuación:

1.- Se realizó el mezclado físico del polipropileno con el SBS, a distintas concentraciones en peso (10%, 20%, 30% y 40%), a presión y temperatura ambiente, en un mezclador rotatorio.

---

<sup>a</sup> Ubicado en la Universidad Simón Bolívar, Laboratorio E de Materiales

<sup>b</sup> Ubicado en la Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Química, Laboratorio de Polímeros.

<sup>c</sup> Ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Física.

<sup>d</sup> Ubicado en la Universidad Simón Bolívar, Laboratorio B

2.- Las mezclas fueron preparadas en una extrusora de doble tornillo corrotante engranada, que posee cinco etapas de calentamiento. Las condiciones de extrusión se presentan en la Tabla N° 3

Velocidad de los tornillos [rpm]	Perfil de temperaturas en la extrusora [°C]				
110	1 Entrada (tolva)	2	3	4	5
	150	170	190	180	165

Tabla N° 3. Perfil de temperaturas en la extrusora.

3.- El producto de la extrusora se enfrió en un baño de agua para luego ser granulado en un equipo que consta de un rodillo de goma donde se introduce el polímero para ser conducido a otro rodillo que posee varias cuchillas a su alrededor, donde a través del canal de salida se obtiene la mezcla ya cortada en gránulos, para su fácil almacenamiento y posterior moldeo.

4.- Se elaboraron láminas de 14 x 10 cm<sup>2</sup>, con 1 mm. de espesor, para la obtención de las probetas para los ensayos de tracción. Para ello se empleó una prensa de moldeo por compresión marca Carver. Las condiciones de operación fueron: una temperatura de 200 °C y una presión de 3 toneladas métricas (TM).

5.- Las probetas y los gránulos se sometieron a radiación con una fuente de Cobalto 60. Las dosis integrales de exposición estuvieron en un intervalo de dosis de radiación entre 0 – 1000 kGy (dosis de: 0, 25, 50, 100, 500 y 1000 kGy) sobre

la polimezcla y se realizaron en presencia de aire a una velocidad de dosis de 4.8 kGy/h.

6.- Se llevaron a cabo los ensayos de tracción a las distintas mezclas, empleando para los ensayos de tracción un equipo de ensayos universales. Las velocidades de operación fueron 5 mm/min para el módulo de Young y 50 mm/min para la resistencia tensil.

7.- Se realizaron los análisis de espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) a las muestras en gránulos irradiadas en presencia de aire.

8.- Se realizaron los análisis de espectroscopia infrarroja. Para ello fue preciso preparar películas a partir de las mezclas moldeándolas por compresión. La elaboración de las películas se realizó en una prensa hidráulica de moldeo con placas de calentamiento, marca Carver, modelo C a 200 °C. Las películas fueron obtenidas con el ciclo de moldeo que se muestra en la tabla N° 4.

<b>Tiempo [seg.]</b>	<b>Presión [psi]</b>
0-120	0
120-180	3000
180-205	0
205-265	3000
265-290	0
290-410	4500

Tabla N° 4. Condiciones de moldeo por compresión a 200 °C de las películas para FTIR.

Se realizaron espectros de las películas de las muestras irradiadas y sin irradiar a fin de analizar los cambios en la estructura de las muestras antes y después de la radiación.

Cada muestra se colocó en el espectrómetro FTIR marca Nicolet, modelo Magna-IR 750, en un intervalo de número de onda de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  luego se realizaron 32 barridos a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

9.- Se realizaron los estudios térmicos a las muestras en gránulos y a las películas irradiadas y sin irradiar. Las películas de PP/SBS irradiadas y sin irradiar fueron sometidas a un estudio de sus propiedades térmicas mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido, utilizando para ello un equipo marca Perkin Elmer, modelo DSC-2. El equipo fue calibrado con indio como estándar y se utilizó como referencia una cápsula vacía. En todos los ensayos se restó la línea base.

Las muestras se obtuvieron a partir de láminas moldeadas por compresión a  $200\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  siguiendo el mismo ciclo de moldeo que se muestra en la Tabla N° 4. Éstas tenían forma de discos con un diámetro mucho mayor que su espesor y con una masa de  $10\pm 0.2\text{ mg}$  y fueron encapsuladas completamente en cápsulas de aluminio. El intervalo de temperaturas estudiado fue de 310 a 485 K. Los barridos se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno de alta pureza y todos los ensayos se repitieron en un mínimo de dos muestras diferentes con el fin de verificar la reproducibilidad de los resultados.

Para evaluar el comportamiento en fusión y cristalización de las muestras se hizo un primer calentamiento a  $10\text{K}/\text{min}$  hasta 310 K. A continuación se registró un segundo calentamiento a  $10\text{K}/\text{min}$  hasta 485 K y finalmente, después de una permanencia por tres minutos a esa temperatura, se registró un segundo enfriamiento a  $10\text{K}/\text{min}$  hasta 310 K. Se realizó un seguimiento de los comportamientos de cristalización y fusión en base a la forma de los termogramas y a las determinaciones de las temperaturas pico de cristalización ( $T_c$ ) y de fusión ( $T_f$ ).

Para los gránulos irradiados se sometieron a la técnica de termogravimetría, se pesan gránulos de 12 mg. Y se introducen en una cápsula de aluminio de 5 mm. De espesor, la cápsula con la muestra se coloca en el analizador termogravimétrico y se procede a la programación de calentamiento y



enfriamiento, luego se calienta la muestra desde una temperatura de 25 hasta 600 °C, a una velocidad constante de 10 °C/min., posteriormente se enfría la muestra desde una temperatura de 600 hasta 25 °C. Se calienta nuevamente la muestra entre una rango de temperatura de 25 hasta 600 °C y se obtienen los termogramas de temperatura en función de la pérdida de peso.

10.- Se determinó el porcentaje de gel de las muestras irradiadas a través de extracción Soxhlet, se pesó aproximadamente un gramo de material pulverizado y usando como solvente Decalina, permitiendo la extracción de cada muestra por 24 horas para luego extraer el solvente en un horno al vacío a 70 °C. Debido a la falta de tendencia en los resultados se repitieron algunas muestras para corroborar si se trataba de algún error experimental.

11.- Se determinó el índice de fluidez de las muestras en gránulos irradiados y sin irradiar a una temperatura de 230 °C y utilizando un peso de 5 Kg. Así como al PP y al SBS puros.

12.- Se determinaron los parámetros colorimétricos. Es decir las muestras sin irradiar se expusieron al equipo mostrado en la Figura N° 15, para obtener los valores de L, a y b estándar y luego los de las muestras irradiadas. El valor de  $\Delta L$  representa la relación de brillo entre claro y oscuro, el valor de  $\Delta a$  representa la relación entre verde/rojo y  $\Delta b$  representa la relación azul/amarillo, todos los valores que implican un Delta ( $\Delta$ ) se calculan como la diferencia entre lo estándar y la muestra, luego que se obtuvieron los valores de  $\Delta L$ ,  $\Delta a$  y  $\Delta b$ . Se utilizó la ecuación  $\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$  y este resultado reveló la diferencia de color total entre una muestra y su estándar, en este caso la muestra sin irradiar e irradiada.

### 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se muestran y se discuten los resultados obtenidos, para cumplir los objetivos planteados en la presente investigación.

#### 3.1 Espectroscopía de Radiación Infrarroja

En la Figura N° 16, correspondiente a los espectros FTIR del PP puro y de las mezclas PP/SBS, se pueden apreciar, como compuestos hidrocarbonados están representados por una banda de carácter múltiple en la región cercana a  $2940\text{ cm}^{-1}$  y otra entre  $1428\text{ cm}^{-1}$  y  $1470\text{ cm}^{-1}$ . Tales bandas corresponden a diferentes modos vibracionales de las secuencias  $\text{CH}_2$  (Haslam et al. 1972, Nakanishi K. 1977). En la misma figura puede observarse también la banda característica correspondiente a movimientos vibracionales  $-\text{C}-\text{H}$  del grupo  $\text{CH}_3$  que aparece a aproximadamente  $1370\text{ cm}^{-1}$ . Adicionalmente, el espectro del PP muestra varias bandas agudas de mediana intensidad en la región entre  $1250$  y  $833\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros de las muestras que contienen además SBS muestran bandas de absorción en la región comprendida entre  $833$  y  $667\text{ cm}^{-1}$  características de sustituciones en el anillo bencénico, y a  $990$ ,  $970$  y  $909\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes también a grupos vinílicos terminales y grupos vinílicos trans en la porción del butadieno en el SBS (ver Figura N° 17). Se esperaba también que debido al contenido aromático del SBS se notasen bandas de mediana intensidad entre  $1666$  y  $1428\text{ cm}^{-1}$ . Las figuras anteriores muestran como a medida que aumenta la cantidad de SBS en la mezcla, las bandas en la región  $833-667\text{ cm}^{-1}$  se hacen más notorias.

Las figuras 18 y 19 muestran los espectros FTIR de las diferentes mezclas irradiadas a  $25\text{ kGy}$  después de almacenadas por 33 días. Tal y como se muestra, parece no haber modificación en la estructura química de los polímeros como producto de la irradiación.

A continuación se presentan los espectros infrarrojos de todas las mezclas sin irradiar e irradiadas a 25 kGy con sus respectivos detalles.

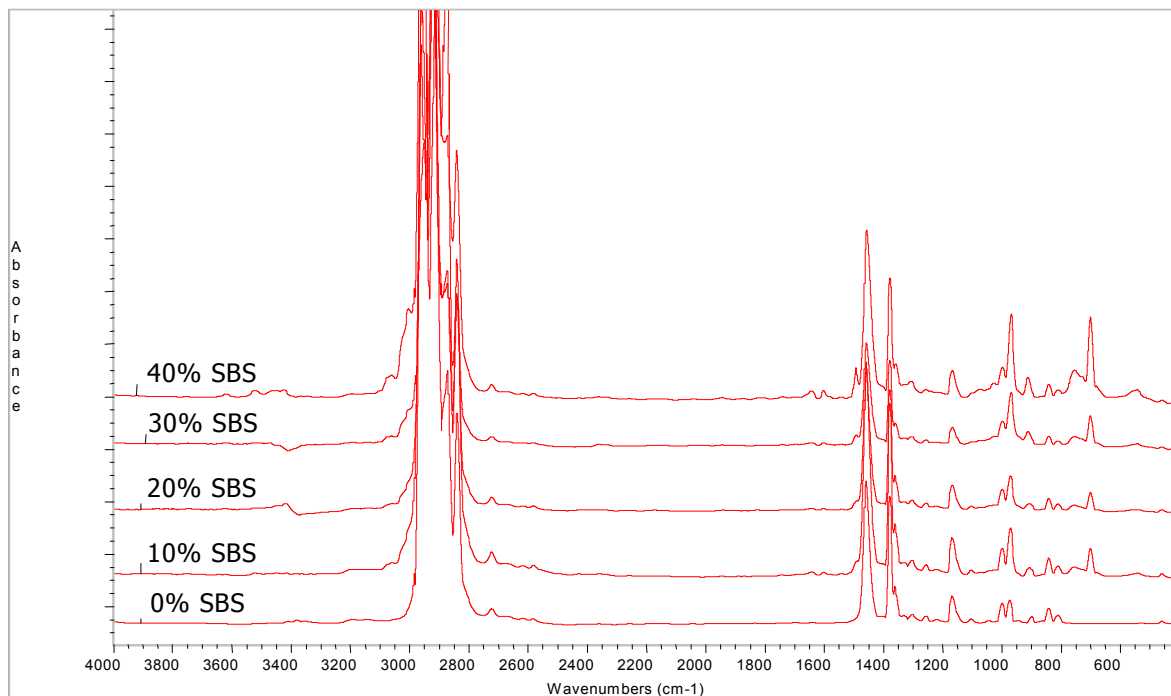


Figura N° 16 Espectros FTIR del PP y sus mezclas con SBS sin irradiar.

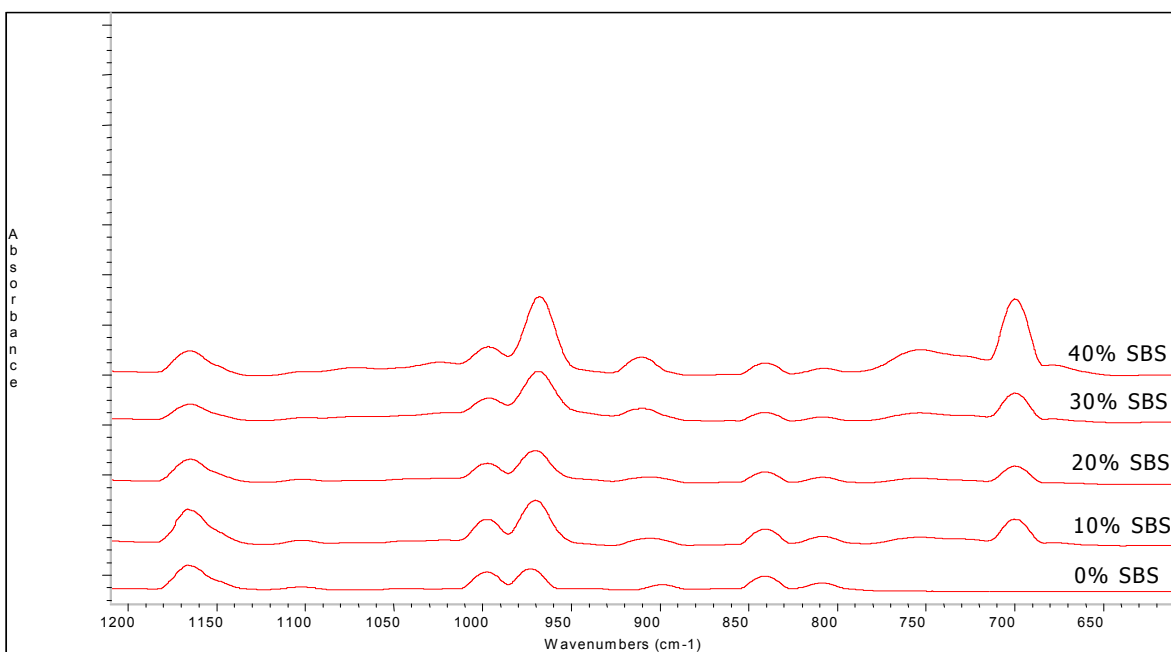


Figura N° 17. Espectros FTIR del PP y sus mezclas con SBS sin irradiar. Región 1200 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

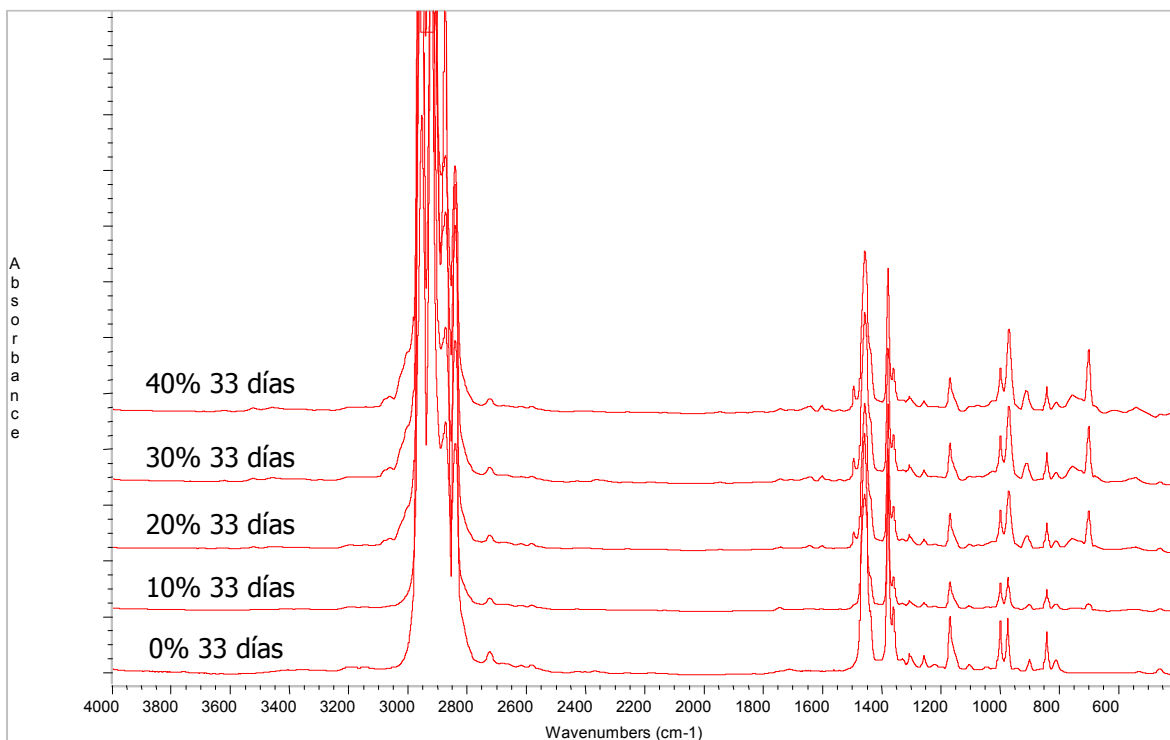


Figura N° 18 Espectros FTIR para diferentes concentraciones después de 33 días a 25 kGy

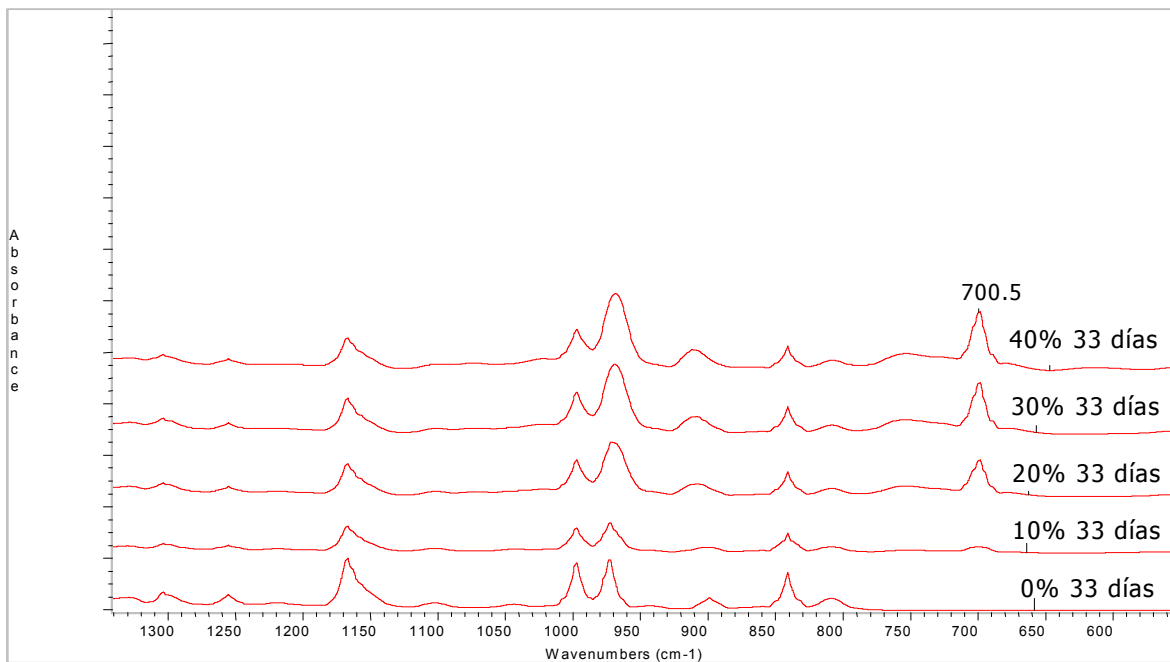
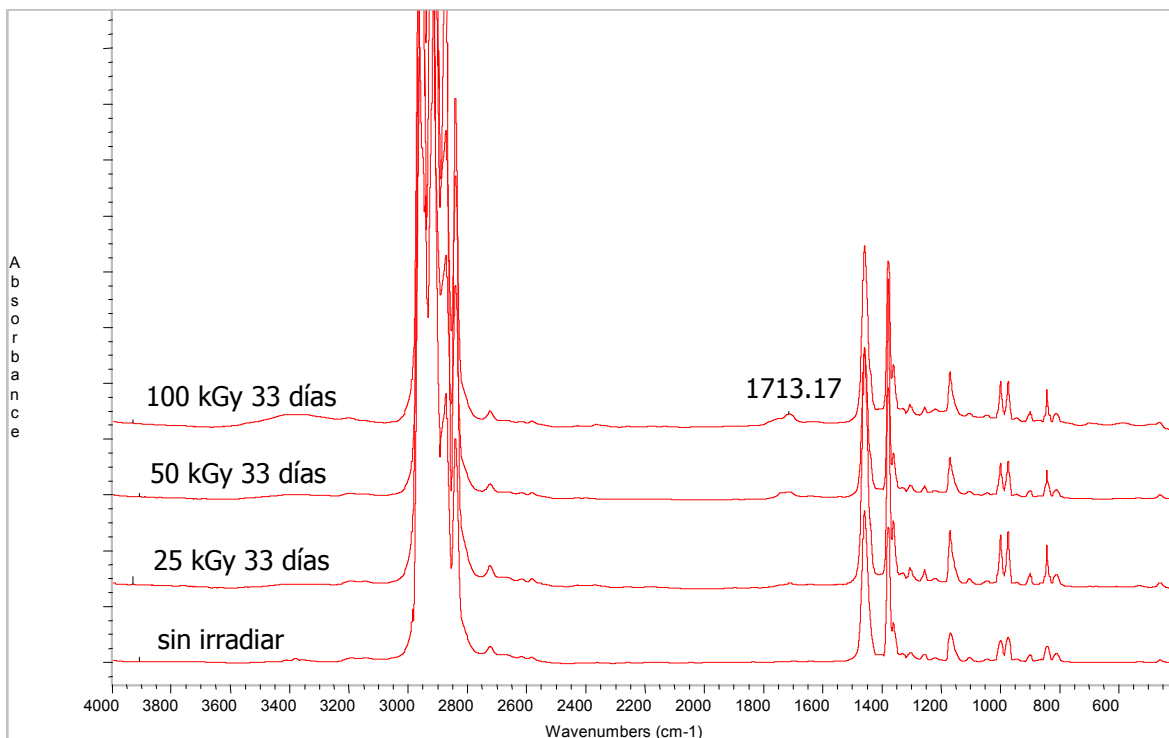
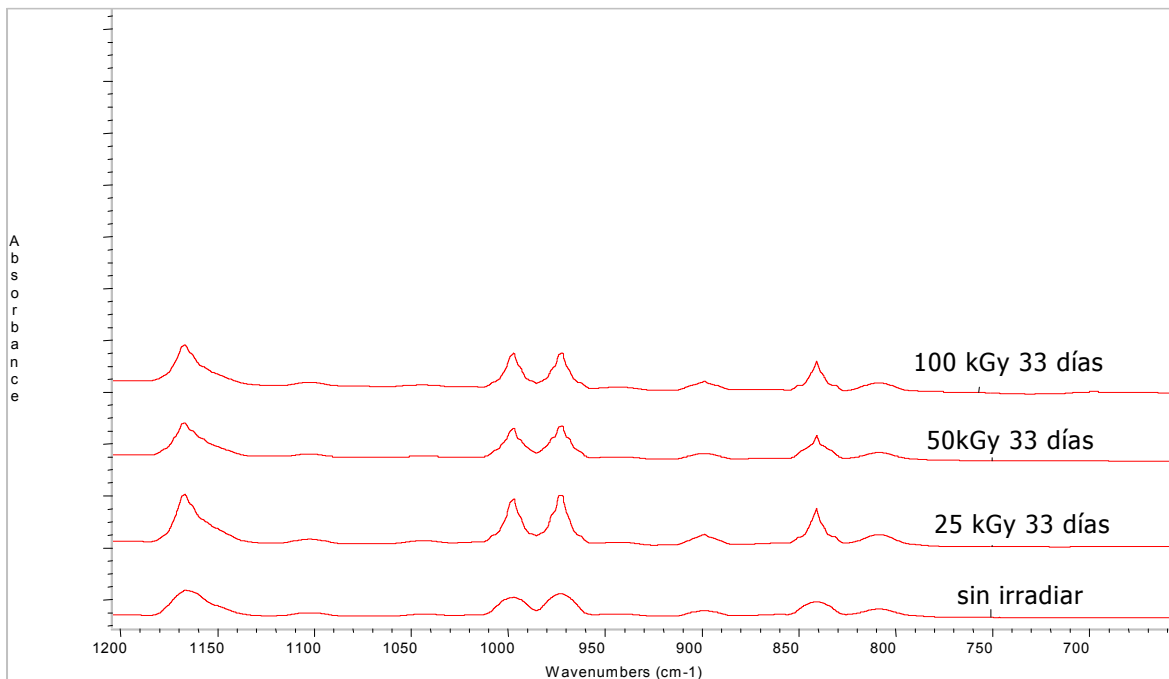
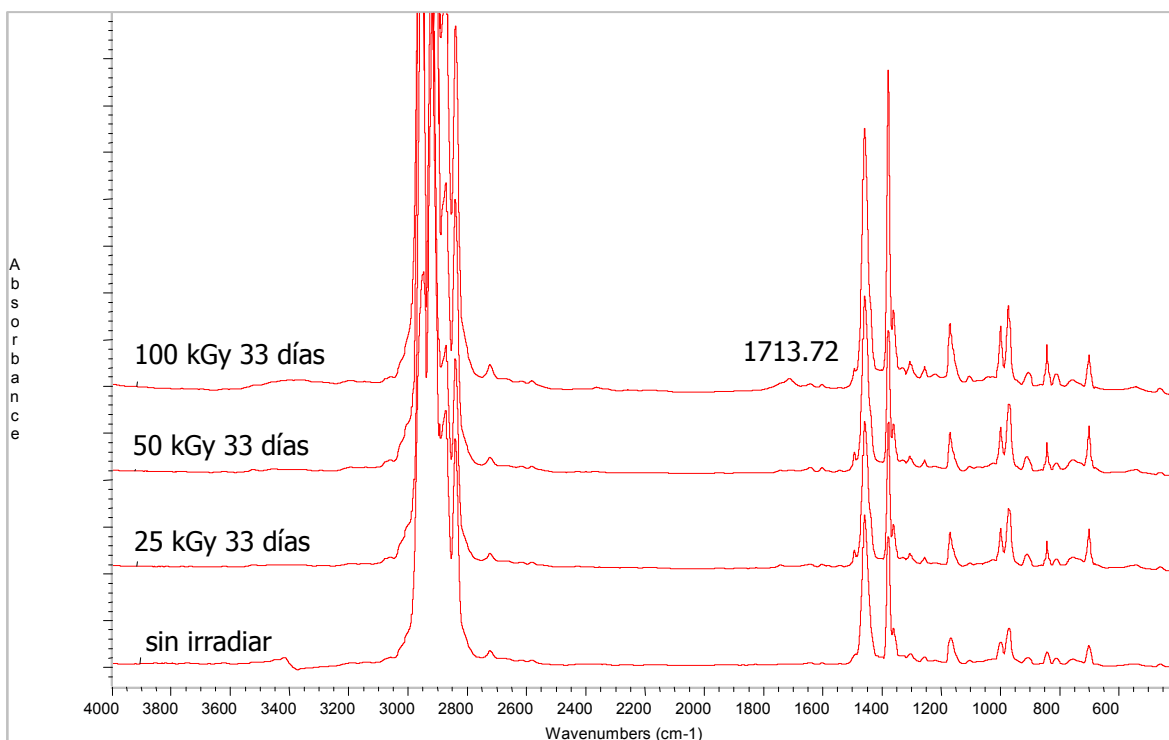


Figura N° 19. Espectros FTIR para diferentes concentraciones después de 33 días a 25 kGy. Región 1200 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

En las Figuras N° 20 a la 23 se pueden observar los espectros FTIR del propileno puro y de la mezcla con 20% de SBS a diferentes dosis después de 33 días de irradiados. Se observa que el único cambio aparente es la aparición de una banda débil de absorción cercana a  $1713 \text{ cm}^{-1}$  que se le podría atribuir al grupo carbonilo. Esta banda se hace notoria a altas dosis. En las Figuras N° 21 y 23 no se observan ni apariciones ni desapariciones de grupos, y los presentes no muestran cambios importantes. Cabe destacar que las películas usadas para hacer los FTIR no necesariamente tenían el mismo espesor, de ahí que algunos picos sean un poco más altos que otros, pero siempre se va a observar que para un mismo espectro, las alturas de los picos guardan una relación, característica importante que se debe tomar en cuenta a la hora de interpretar un FTIR, ya que es muy difícil lograr que todas las películas tengan el mismo espesor.



Gráfica N° 20 Espectros de Infrarrojo de PP puro a diferentes dosis integrales.

Gráfica N° 21 Espectros de Infrarrojo de PP puro a diferentes dosis integrales. Región 1200 a 600 cm<sup>-1</sup>.

Gráfica N° 22 Espectros de Infrarrojo de la mezcla con 20% de SBS a diferentes dosis integrales.

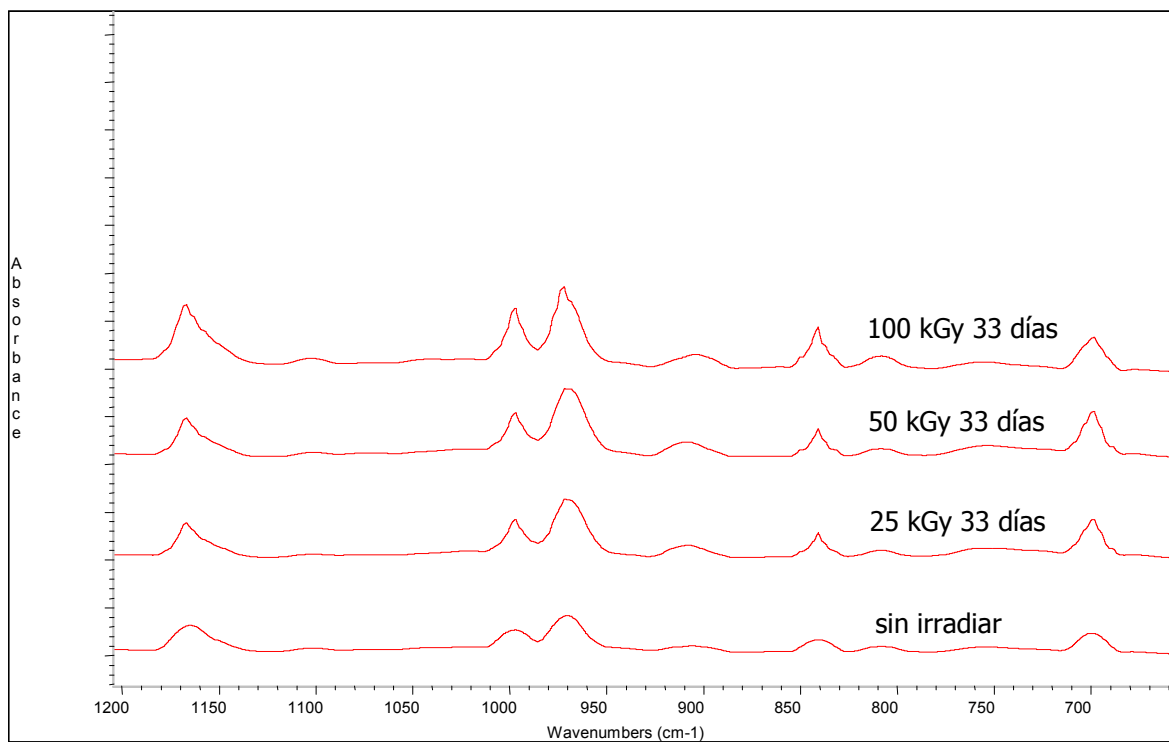


Figura N° 23 Espectros de Infrarrojo de una mezcla con 20% de SBS a diferentes dosis integrales. Región 1200 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

En las figuras 24 a 27 se muestran los espectros FTIR del PP puro y de la mezcla con 20% de SBS irradiados a una dosis integral de 25 kGy, después de diferentes tiempos.

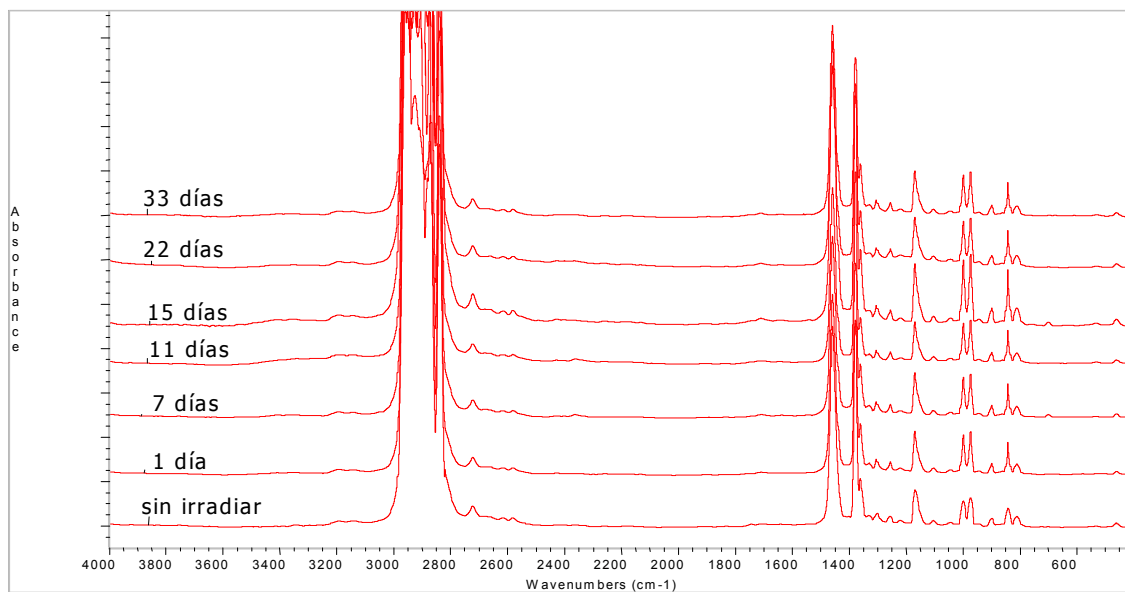
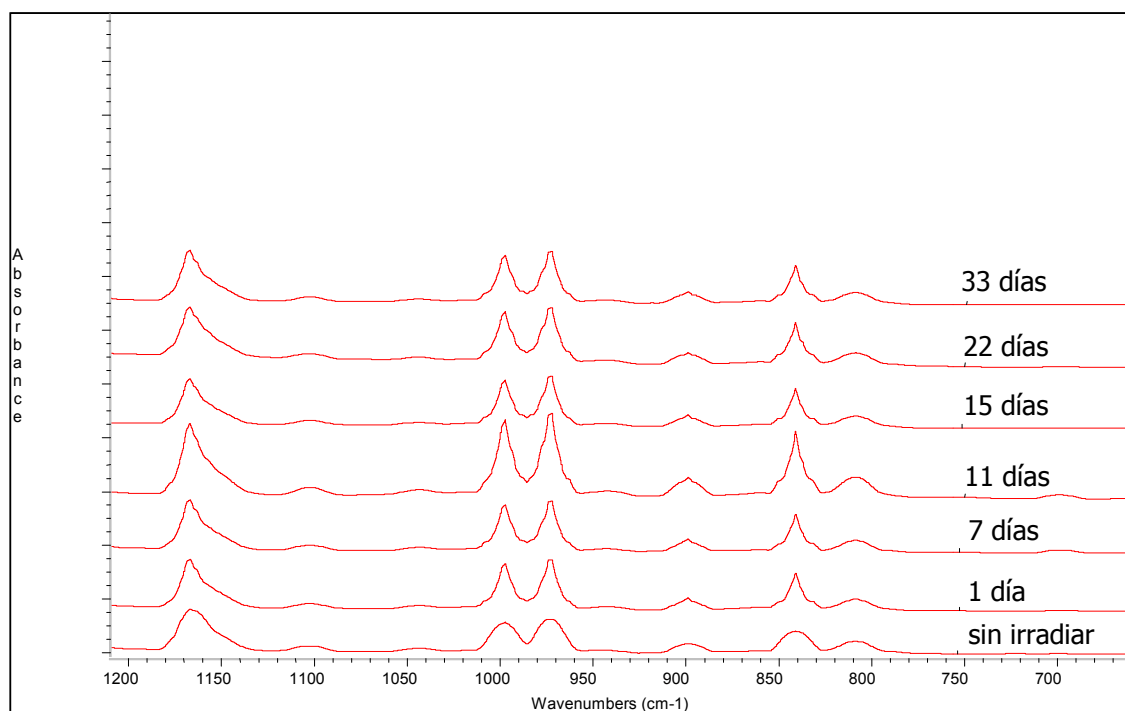
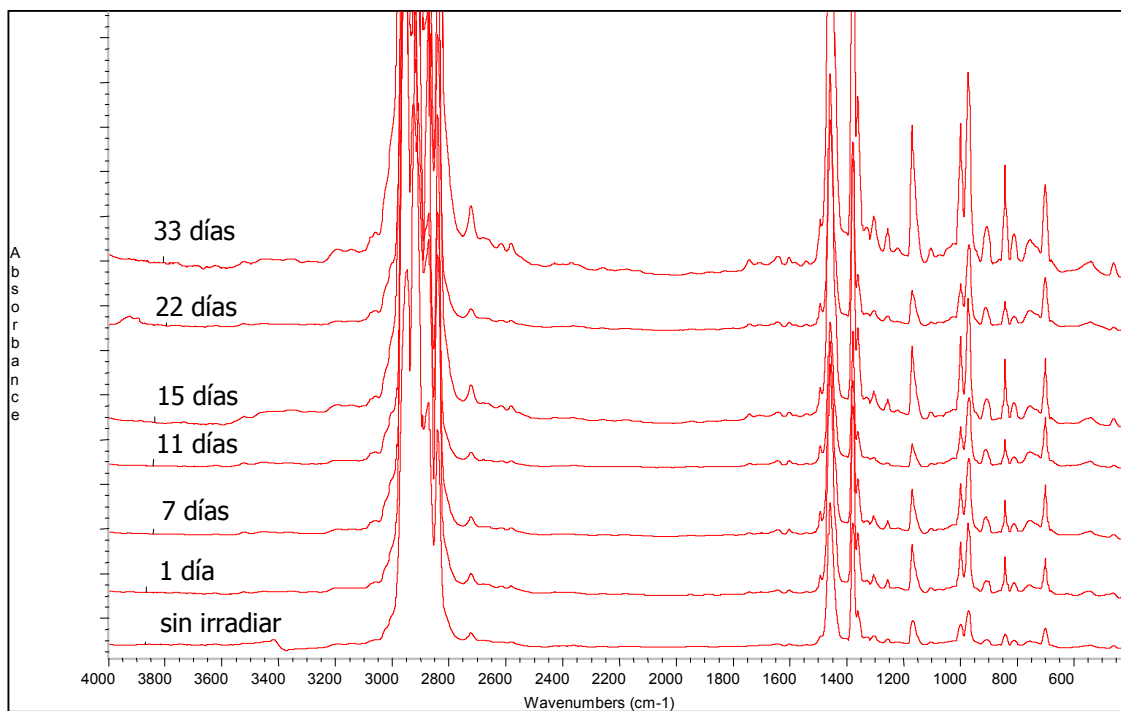


Figura N° 24 Espectros de Infrarrojo de PP puro a 25 kGy a través del tiempo

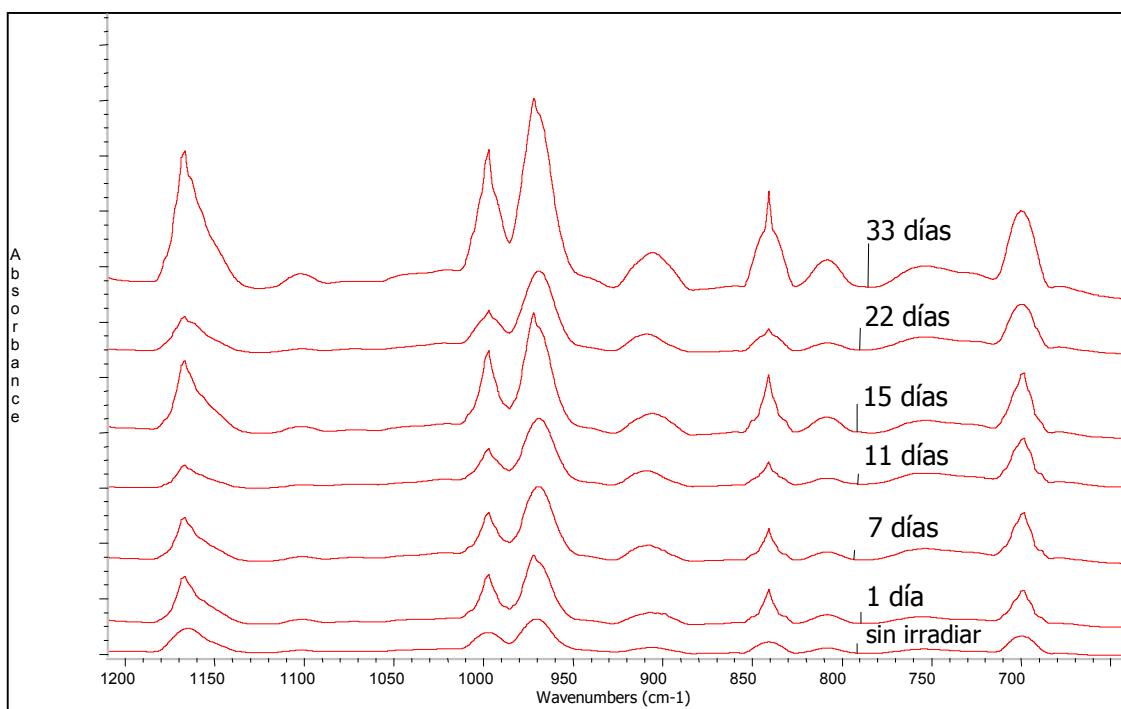


Gráfica N° 25 Espectros de Infrarrojo de PP puro a 25 kGy a través del tiempo. Región 1200 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .





Gráfica N° 26 Espectros de Infrarrojo de una mezcla con 20% de SBS a 25 kGy a través del tiempo

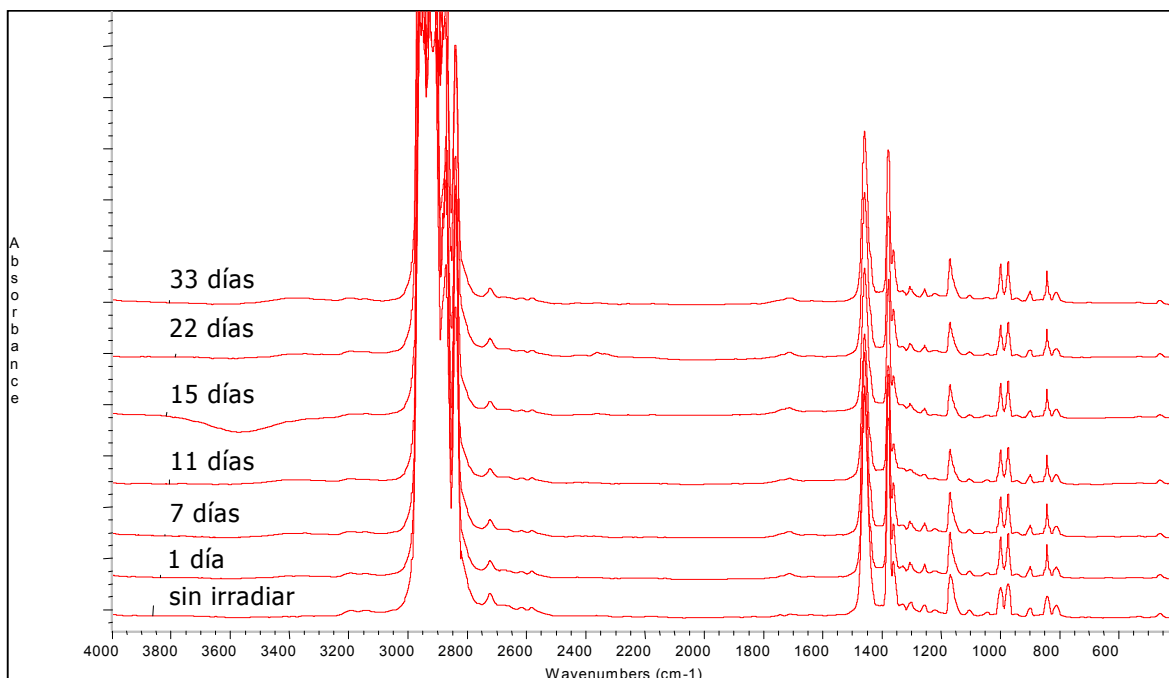


Gráfica N° 27 Espectros de Infrarrojo de una mezcla con 20% de SBS a 25 kGy a través del tiempo. Región 1200 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

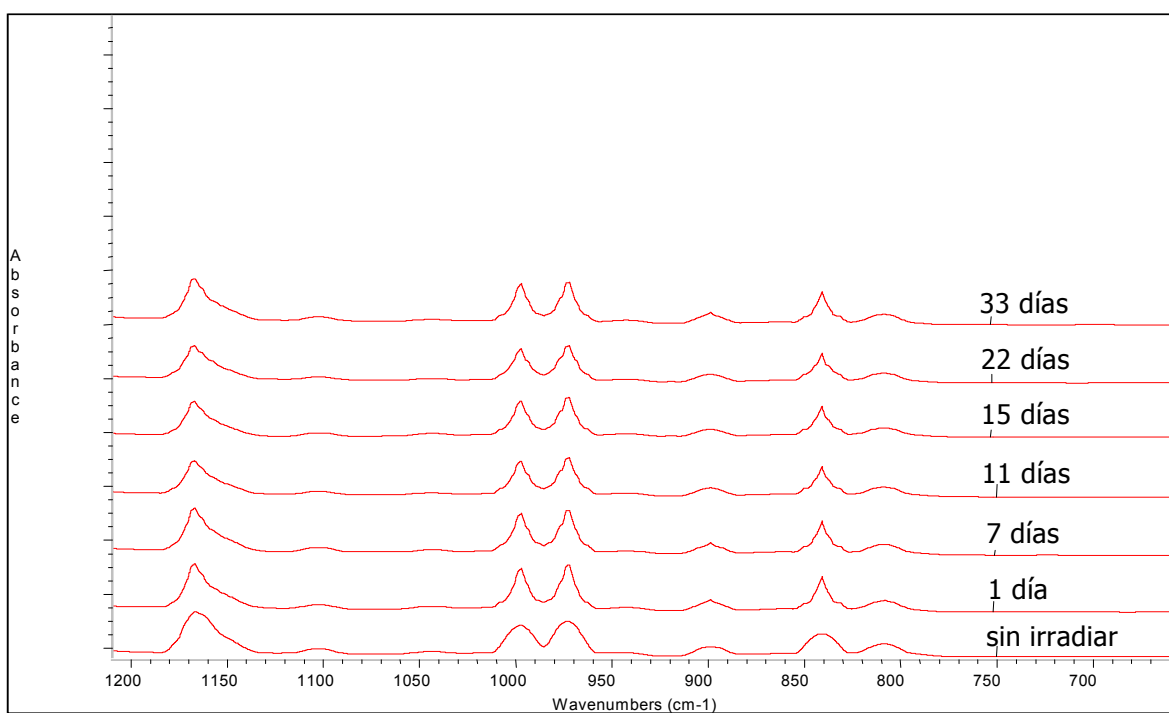
En los espectros mostrados en las Figuras N° 24 y 26 no se observan cambios aparentes, ni siquiera en las Figuras N° 25 y 27 correspondientes a los detalles entre 1200 y 600  $\text{cm}^{-1}$ . Se piensa que los cambios debido a la altura de sus picos se deba más que todo al espesor de la película.

A continuación se presentarán los espectros FTIR con sus respectivos detalles para el PP puro y para la mezcla con 20% de SBS a dosis de 50 y 100 kGy a través del tiempo.

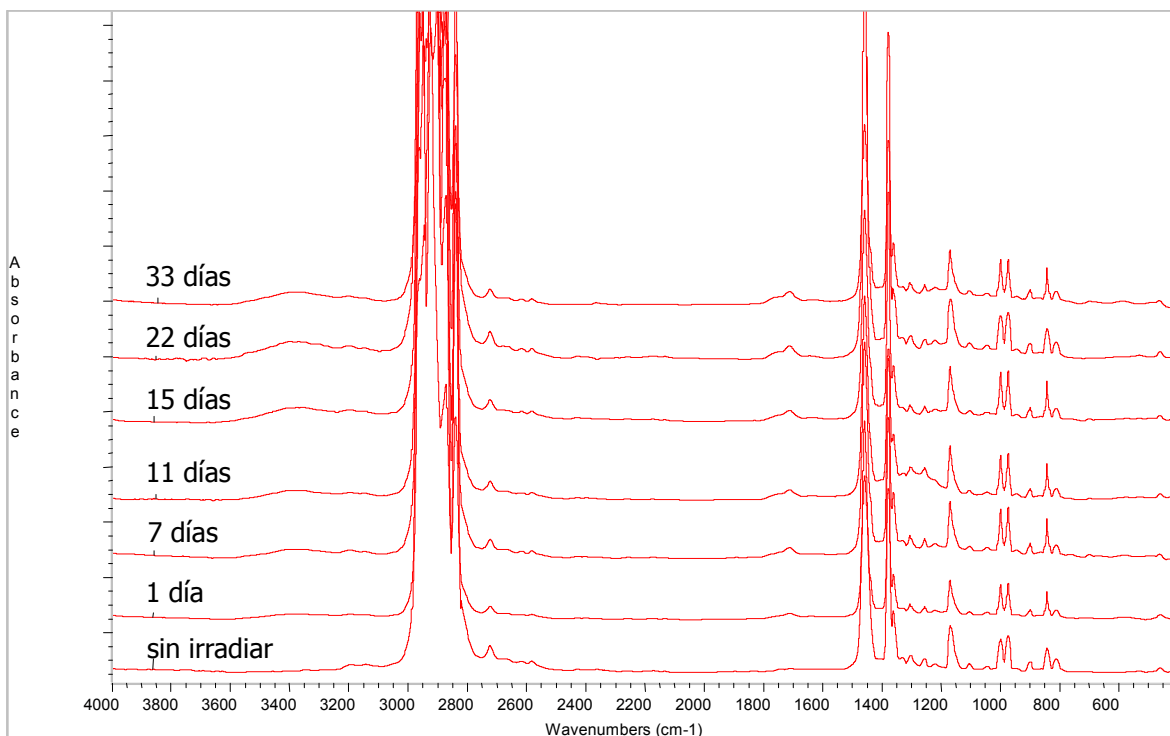
Las figuras 28 a la 31 muestran los espectros FTIR del PP puro irradiado a 50 y 100 kGy. En las figuras N° 28 y 30 se puede observar que el PP irradiado a 100 kGy tiene un cambio un poco más notorio que el irradiado a 50 kGy en lo que se refiere a la banda de 1713  $\text{cm}^{-1}$ . A 100 kGy este pico pareciera hacerse más grande a medida que pasa el tiempo, lo cual no se cree que se deba a los diferentes espesores de las películas pues la altura de las demás bandas (1600 a 800  $\text{cm}^{-1}$ ) no cambia apreciablemente. En las figuras 29 y 31 correspondientes a sus acercamientos no se observa ningún tipo de grupos nuevos así como tampoco la desaparición de alguno de ellos.



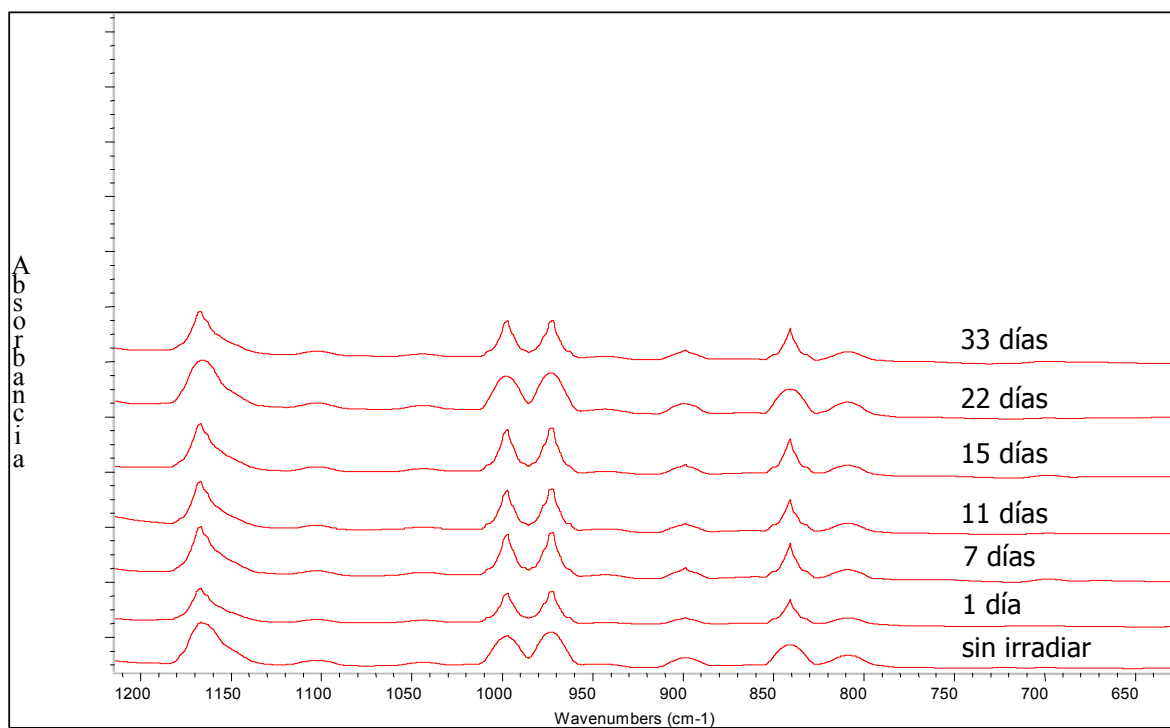
Gráfica N° 28 Espectros de Infrarrojo de PP puro a 50 kGy a través del tiempo



Gráfica N° 29 Espectros de Infrarrojo de PP puro a 50 kGy a través del tiempo. Región 1200 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

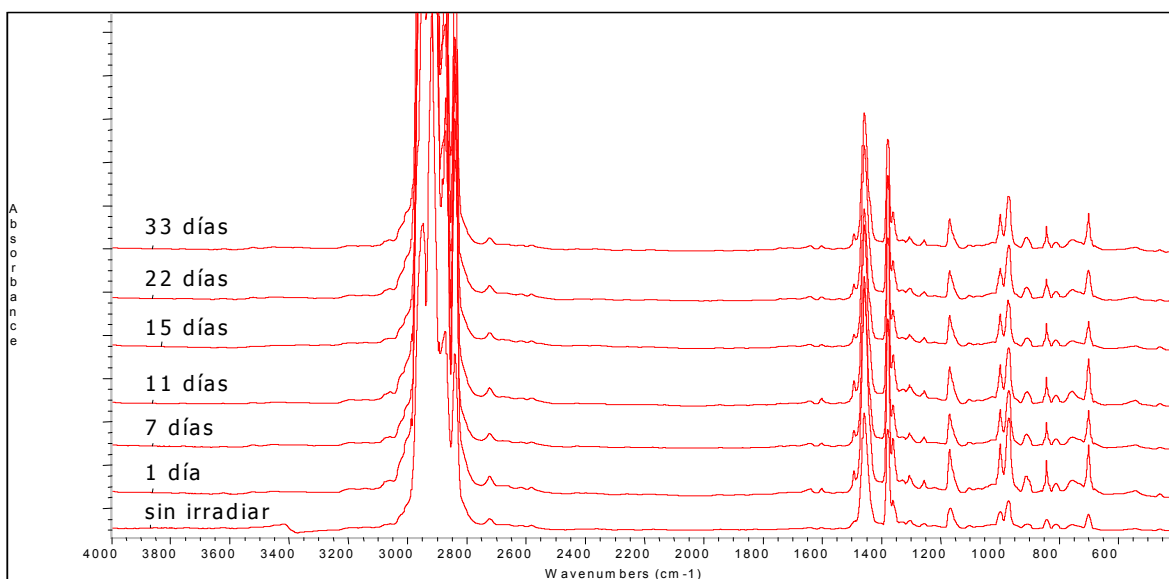


Gráfica N° 30 Espectros de Infrarrojo de PP puro a 100 kGy a través del tiempo

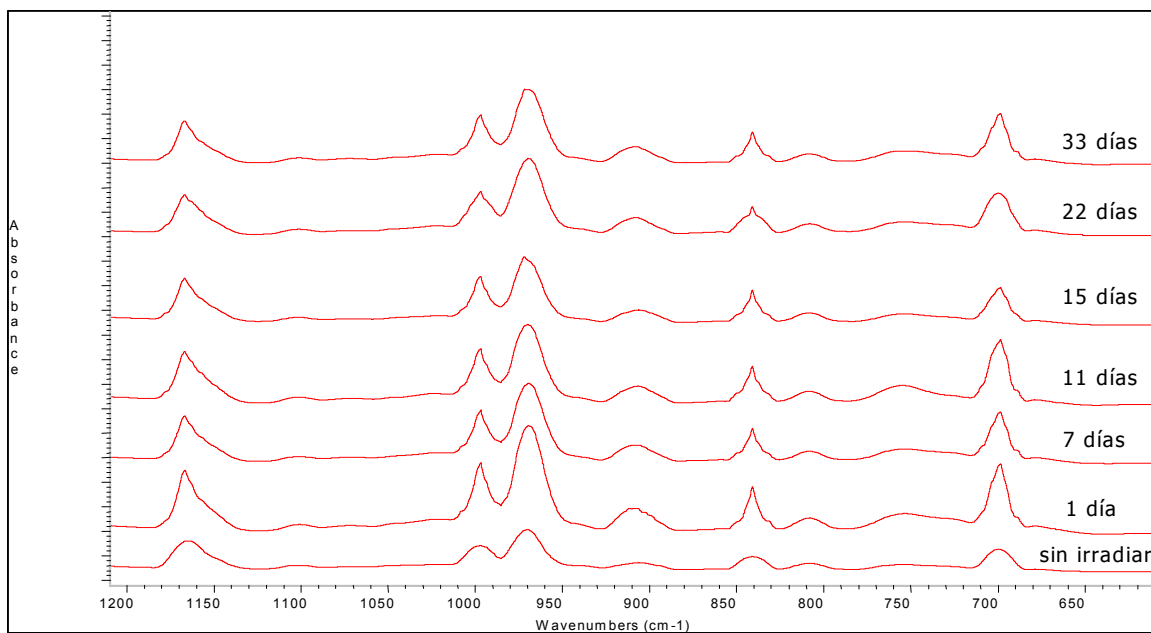


Gráfica N° 31 Espectros de Infrarrojo de PP puro a 100 kGy a través del tiempo. Región 1200 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

En las figuras 32 a la 34, correspondientes a la mezcla con 20% de SBS irradiada a dosis de 50 y 100 kGy, se ve que no se presentan cambios significativos en los espectros a través del tiempo. En las figuras 33 y 35, correspondientes a sus respectivos detalles, tampoco se puede observar alguna aparición de nuevos grupos funcionales, así como tampoco la desaparición de los presentes.

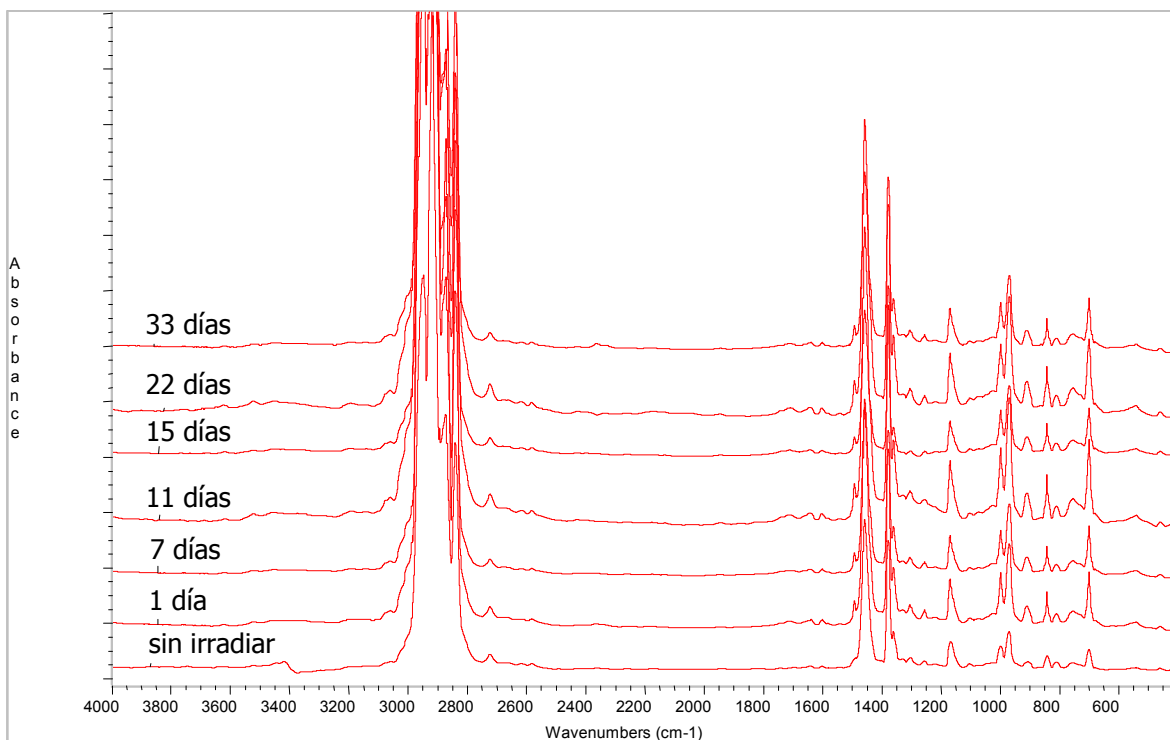


Gráfica N° 32 Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 20% a 50 kGy a través del tiempo

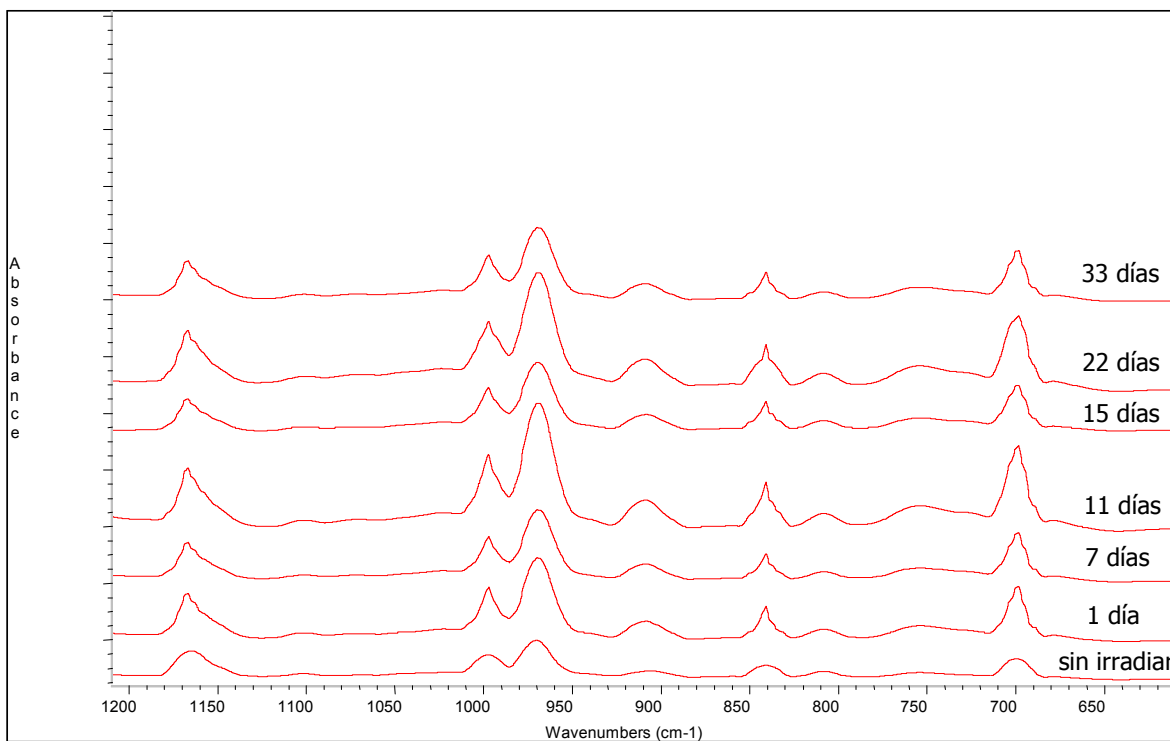


Gráfica N° 33 Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 20% a 50 kGy a través del tiempo.

Región 1200 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .



Gráfica N° 34 Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 20% a 100 kGy a través del tiempo



Gráfica N° 35 Espectros de Infrarrojo de PP/SBS al 20% a 100 kGy a través del tiempo.  
Región 1200 a 600 cm<sup>-1</sup>.

Como se ha visto, del análisis de los espectros FTIR se puede concluir que sólo en aquellas mezclas irradiadas a 100 kGy se aprecian realmente diferencias con respecto a las muestras no irradiadas. Esas diferencias corresponden a la aparición de una banda a una frecuencia de  $1713\text{ cm}^{-1}$  que se puede atribuir a la presencia del grupo carbonilo.

### 3.2 Colorimetría

A continuación se presentan las figuras correspondientes a los parámetros específicos que permiten apreciar cierta conducta de cambios de color entre las muestras sin irradiar e irradiadas.

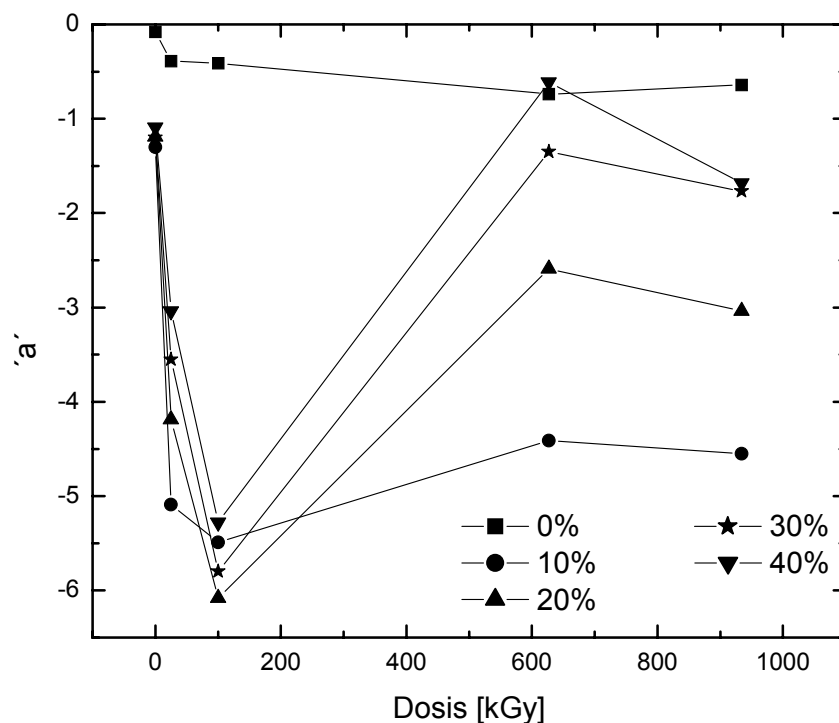


Figura N° 36. 'a' versus Dosis de irradiación para todas las mezclas.

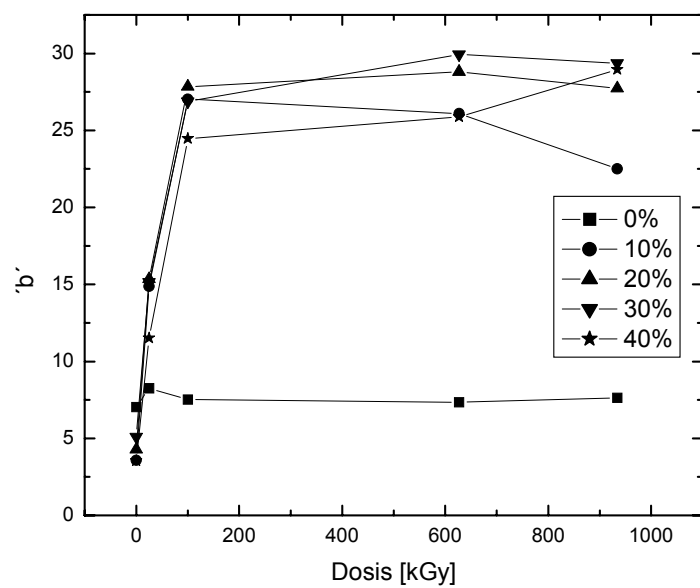


Figura N° 37. 'b' versus Dosis de irradiación para todas las mezclas.

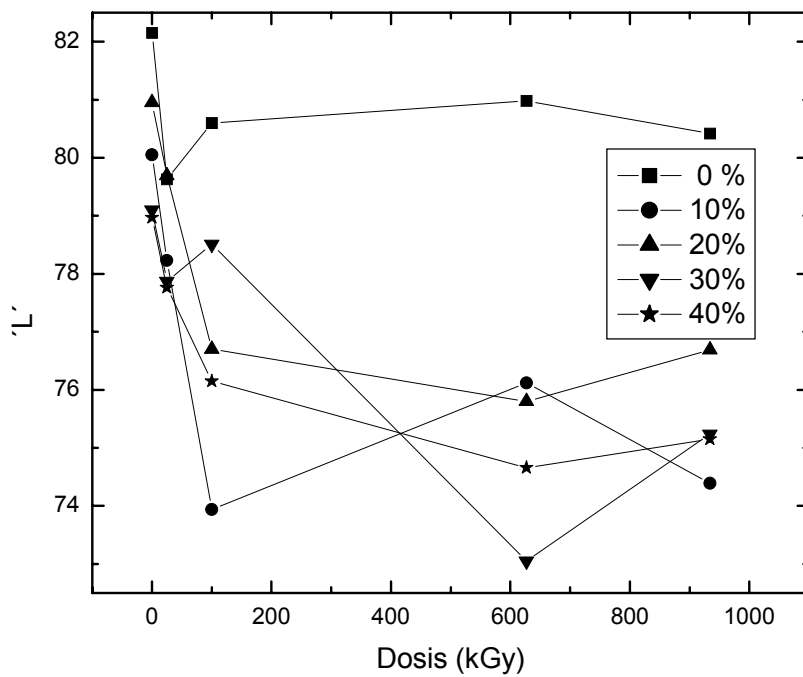


Figura N° 38. 'L' versus Dosis (kGy) para toda las mezclas.



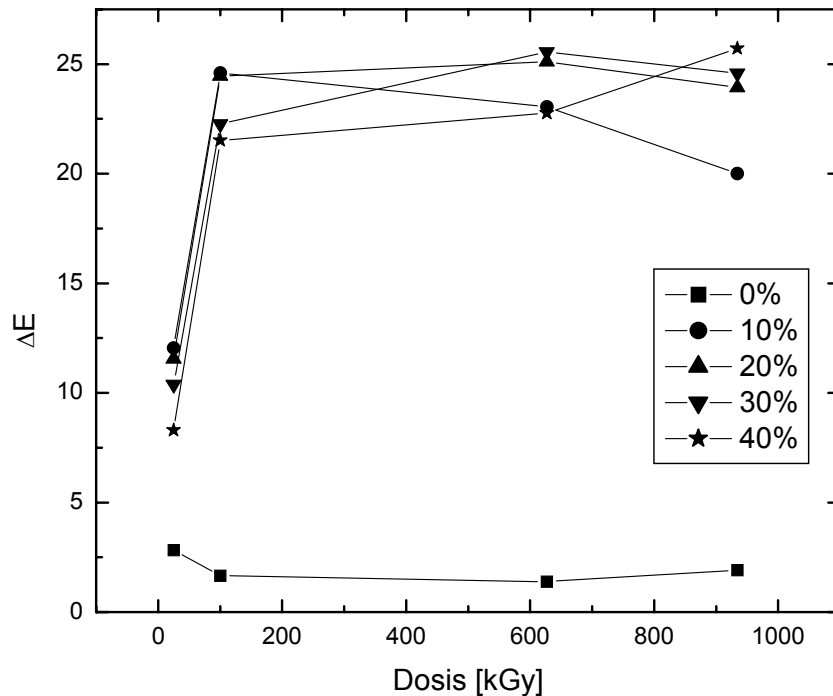


Figura N° 39.  $\Delta E$  versus Dosis para todas las concentraciones.

En las figuras 36-39 se observa como las muestras con SBS son las que sufren mayores cambios de color. En el rango de 25-100 kGy, es donde se observa el salto más vertiginoso, posteriormente los valores se estabilizan en el rango 600-934 kGy. Para el PP puro se observa que sus cambios de coloración no son tan notables como en las mezclas. En la figura N° 36 se aprecia como los valores de 'a' decaen para las muestras con contenido de SBS, efecto esperado ya que este parámetro mide el cambio de coloración entre verde y rojo, mientras en la figura N° 37 se ve como el parámetro 'b' crece según el contenido de SBS en la mezcla, ya que este parámetro mide el cambio de color de azul a amarillo, obteniéndose los valores más elevados para las mezclas con 20, 30 y 40%. En la Figura N° 38 se observa la variación del parámetro 'L' versus la dosis de radiación, éste parámetro mide la claridad de la muestra en comparación de su estándar. En ella se observa que a bajas dosis hay un decaimiento del parámetro para todas las mezclas luego, a partir de 100 kGy, se observa que el PP puro se estabiliza y las

mezclas siguen disminuyendo, esto sugiere que la presencia de SBS y la dosis afectan este parámetro de forma significativa y probablemente se deba a que el SBS es opaco en comparación al PP y además la radiación produce un amarillamiento que colabora con la opacidad de la muestra. En la figura N° 39 se observa la variación del parámetro  $\Delta E$  en función de la dosis, en ella se observa que la diferencia de color total con respecto al estándar del PP prácticamente no varía para el PP puro, mientras que en las mezclas con contenido de SBS hay un aumento significativo con el incremento de la dosis de radiación, para luego estabilizarse a partir de 100 kGy. Las muestras con SBS a dosis de 25 y 100 kGy se tornan amarillas pero a dosis mayores de 100 kGy, este amarillo no sufre grandes modificaciones en su tonalidad es por esto que los valores se mantienen. Según Chapiro (1.962) dos grandes mecanismos pudieran estar afectando estos cambios de color, por una parte la formación de dobles enlaces conjugados y por otra los radicales libres atrapados. El-Zaher N.A. (2001) en su trabajo sobre tela de Dralón irradiado con rayos ultravioleta, la cual experimenta un amarillamiento, atribuye este efecto a la formación de dobles enlaces conjugados y a la rápida formación de radicales libres. Esta misma razón pudiera ser la causa del amarillamiento en el caso de las mezclas PP/SBS sometida a irradiación.

En la Figura N° 40 se pueden observar dos probetas con 40% de SBS, la de la izquierda sin irradiar y la de la derecha irradiada a 934 kGy. En ella se ve claramente el amarillamiento que muestra la probeta irradiada debido a la presencia de SBS, aquí se puede apreciar la diferencia de color total mostrada en la figura N° 39. El resto de las fotografías que reflejan las diferencias de color debido a la irradiación se encuentran en el Anexo A.

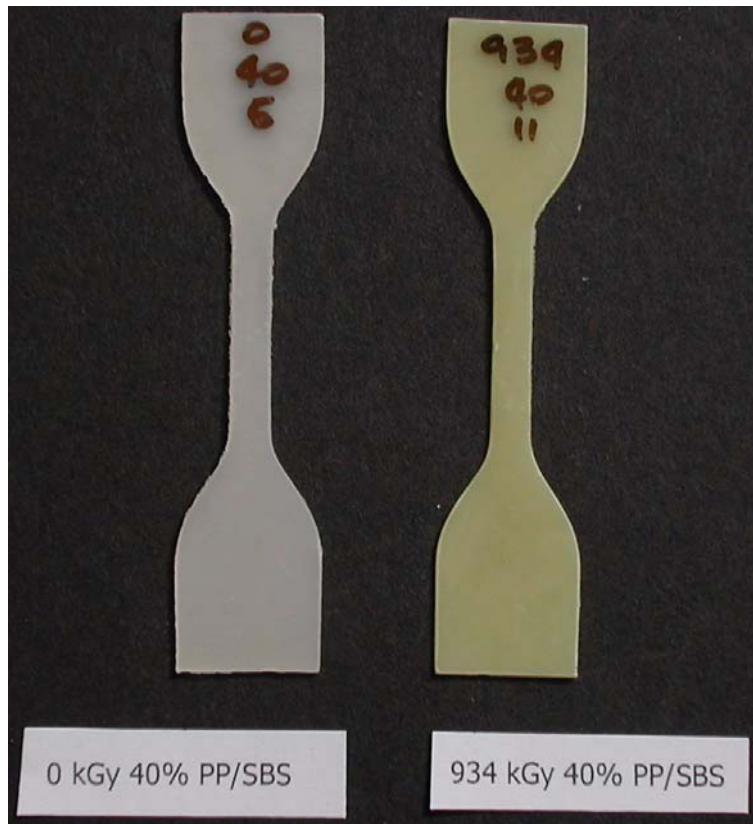


Figura N° 40 Cambios de color para una mezcla de 40% PP/SBS.

Como se ha visto en esta sección, los cambios de color en la mezclas PP/SBS fueron mas notables que en el PP puro, y se le podría atribuir quizás a un mayor contenido de radicales libres y/o dobles enlaces conjugados. La presencia de estos últimos fue evidenciada ligeramente mediante la técnica de FTIR pero probablemente se vieron solapados por otros grupos.

### 3.3 Índice de Fluidez (MFI)

En la tabla N°5 se presentan los valores del índice de fluidez para el PP puro y las mezclas PP/SBS a diferentes dosis de radiación.

En primer lugar, hay que tomar en cuenta que hubo mediciones que no pudieron ser realizadas como son los índices de fluidez para el PP puro a 25, 50 y

100 kGy, ya que el material tenía tanta fluidez que era imposible tomar las muestras para determinar el peso. Esto se debe posiblemente a la degradación del polímero por efecto de la radiación. La degradación en el PP se produce por ruptura de cadenas lo cual conlleva a una disminución en el peso molecular y por consiguiente, a una disminución de la viscosidad en el estado fundido. Por otro lado, para las mezclas con 30 y 40% de SBS a dosis de 25, 50 y 100 kGy se encontró que éstas fluyeron de manera irregular, es decir, el material tenía secciones fundidas y no fundidas lo que hacía difícil la toma de muestras para luego pesarlas. Por la apariencia de las mezclas de 30 y 40%; posiblemente ocurrió una competencia de mecanismos entre la degradación y el entrecruzamiento, ya que pareciera como si el material no hubiera fundido pero se encontraba enlazado por las partes que si fundieron, con lo que se piensa que el PP fundió y concatena a las partes no fundidas del SBS entrecruzado por la radiación; es por esto que se decide no reportar los valores de índice de fluidez ya que carecen de veracidad para un flujo tan irregular. Para las mezclas con 30 y 40% de SBS no irradiadas e irradiadas a 25 kGy pareciera haber predominio del entrecruzamiento ya que hay una reducción significativa en los valores del índice de fluidez.

PP/SBS Concentración	Dosis (kGy)			
	0	25	50	100
0	28.2 ± 1.08	-	-	-
10	5.74 ± 0.13	17.21 ± 0.81	21.14 ± 0.3	63.4 ± 7.7
20	4.8 ± 0.42	5.83 ± 0.44	7.8 ± 0.55	21.3 ± 3
30	4.6 ± 0.34	1.23 ± 0.21	-	-
40	0.73 ± 0.46	0.14 ± 0.1	-	-

Tabla N° 5 Resultados de índice de fluidez para todas las mezclas en un intervalo de radiación de 0-100 kGy (gr./10min.).

En lo que respecta a las mezclas con 10 y 20% de SBS se ve claramente que a medida que aumenta la dosis de irradiación el índice de fluidez también aumenta

lo que significa que la mezcla se degrada a causa de la radiación y su viscosidad disminuye y es por esto que fluye más material en menor tiempo y arroja un índice de fluidez más alto. En estas mezclas es posible encontrar entrecruzamiento debido a la presencia del SBS pero quizás no lo suficiente como para lograr que el material no fluya, o fluya mucho menos. En la Figura N° 41 se pueden apreciar ejemplos de las muestras extraídas del plastómetro, en ella se ve claramente la diferencia del efecto explicado anteriormente sobre las secciones fundidas y no fundidas. Las muestras que contienen SBS pero sin irradiar mostraron un comportamiento como el de la figura (a) mientras que las muestras con 30 y 40% de SBS a partir de 25 kGy develaron una apariencia como la de la figura (b).

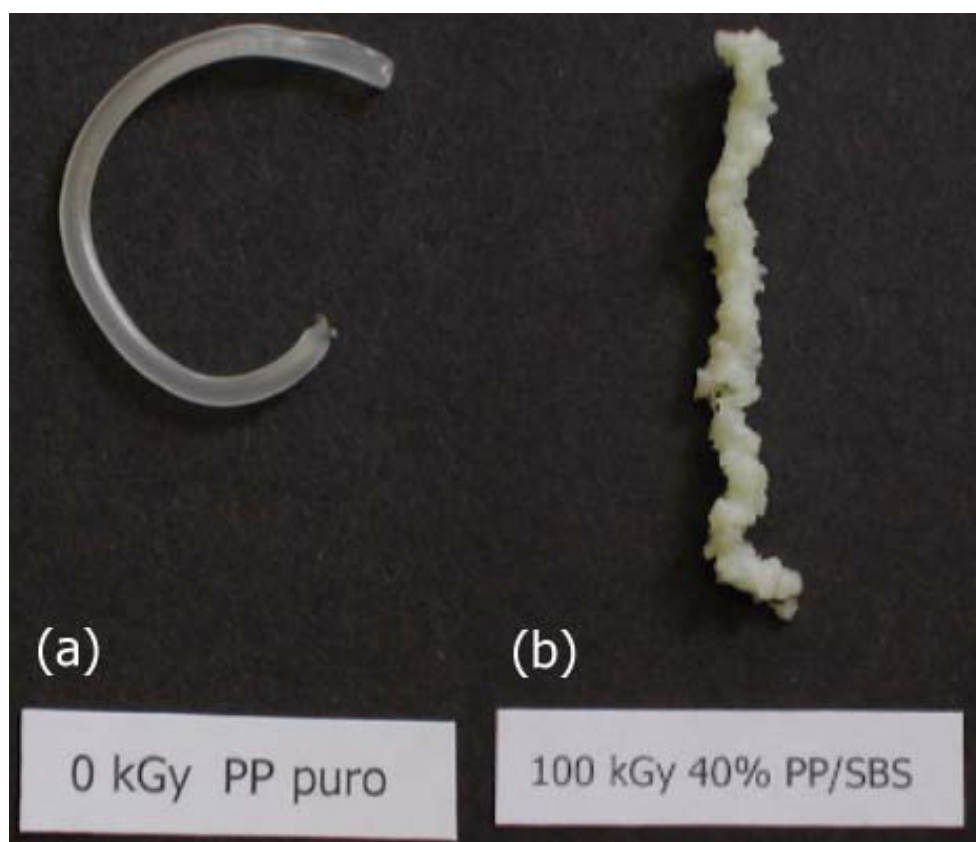


Figura N° 41. Extrudados de PP puro sin irradiar y de una mezcla con 40% SBS a 100 kGy

Williams D.J (1971) hace referencia al tipo de flujo de la figura 41b, el cual lo llaman "flujo inestable", a partir de cierto punto del esfuerzo de corte, el flujo puede distorsionarse convirtiéndose en un subgrupo como el del caso de esta investigación llamado "fractura de fundido". También hacen observaciones al explicar que este tipo de flujos no son permitidos en la industria y lo utilizan como límites de operación para equipos de procesos. Las razones para el comportamiento observado son todavía cualitativas.

Por otra parte, en la tabla N°6 se reportan los resultados para los índices de fluidez del SBS puro a diferentes dosis de irradiación. Como se puede apreciar, el material a partir de 25 kGy dejó de fluir, lo cual era el efecto esperado considerando que la irradiación hace que el caucho se entrecruce y por esto no fluya por el capilar.

	Dosis (kGy)			
	0	25	50	100
<b>SBS puro</b>	2.71±0.02	No fluyó	No fluyó	No fluyó

Tabla N° 6 .Resultados de índice de fluidez para SBS puro en un intervalo de radiación de 0-100 kGy (gr./10min.).

### 3.4 Espectroscopía de Resonancia Paramagnética (EPR)

Debido a que la irradiación sobre plásticos produce ruptura de cadenas y/o entrecruzamiento, se realizó un estudio de decaimiento de radicales libres sobre el PP puro y las mezclas PP/SBS, utilizando la técnica de espectroscopia de resonancia electrónica (EPR).

En la Figura N° 42 se presentan algunos espectros de EPR que permiten visualizar la forma de éstos. En ellos se aprecia como la onda del espectro alarga su amplitud a medida que aumenta la dosis de irradiación en la mezcla con 20% de SBS; esto dice qué tanta cantidad de electrones desapareados pertenecientes a los radicales libres se están excitando con la fuente magnética a la que se está

sometiendo la muestra, lo mismo sucede con las demás mezclas, cuyos espectros se presentan en el Anexo B. En la Figura N° 43 se aprecia cómo se ve afectado el espectro para la mezcla con 20% de SBS a 100 kGy a través del tiempo. En él se observa cómo la onda va perdiendo amplitud a medida que pasa el tiempo, lo cual se debe principalmente a la estabilización de los radicales libres en el material y a su capacidad de recombinación y/o acoplamiento y por ende su disminución; lo mismo pasa a dosis de 50 y 100 kGy. El resto de los espectros para estas dosis de radiación se presentan en el Anexo B.

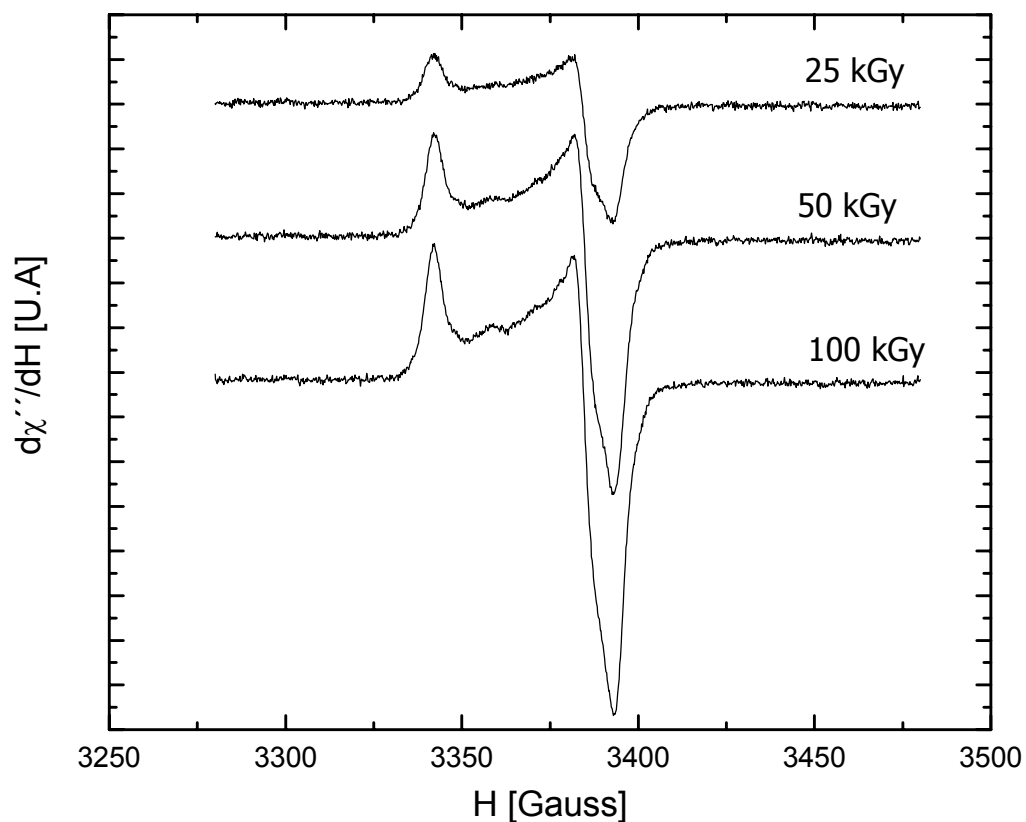


Figura N° 42. Espectros de EPR para una mezcla con 20% de SBS.

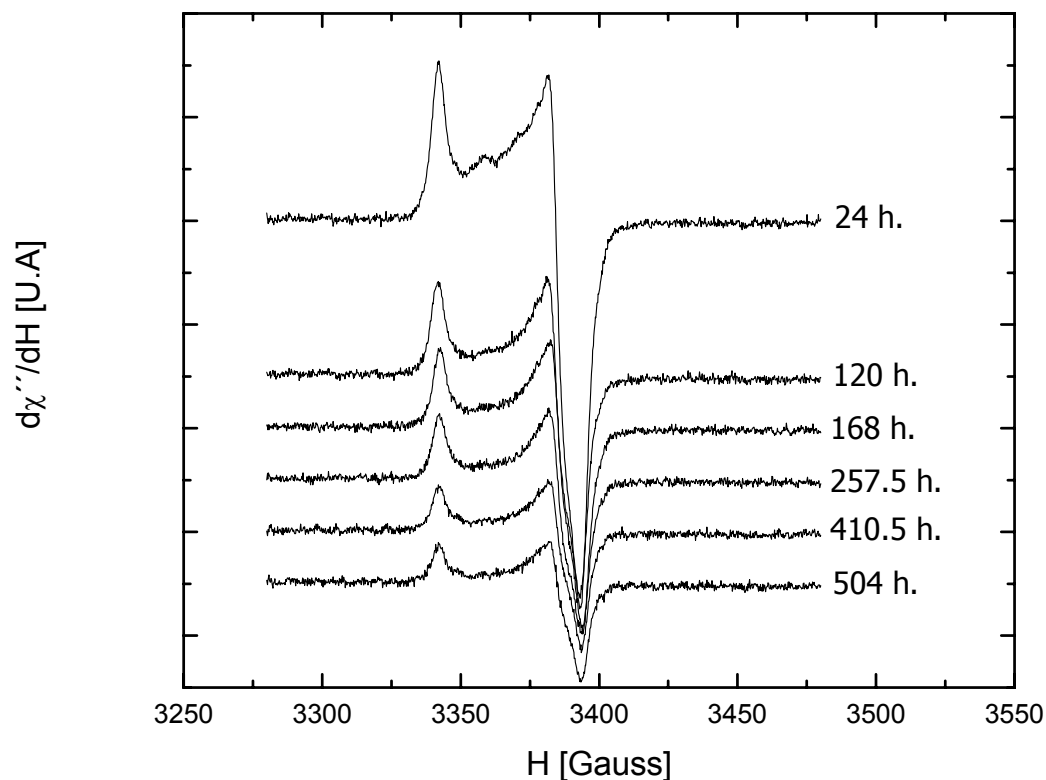


Figura N° 43. Espectros de EPR para una mezcla con 20% de SBS a 100 kGy en función del tiempo.

En la Figura N° 44 se observa una tendencia general de un crecimiento en la concentración de radicales libres crece a medida que aumenta la dosis de irradiación, efecto que coincide con los espectros presentados anteriormente ya que se observa que la amplitud de ellos es mayor con dosis mas altas

En la figura N° 45 se puede apreciar cómo decae la concentración de radicales libres con el tiempo a 25 kGy para todas las mezclas, observándose una estabilización a partir de 400 horas. Se observa como la concentración de radicales



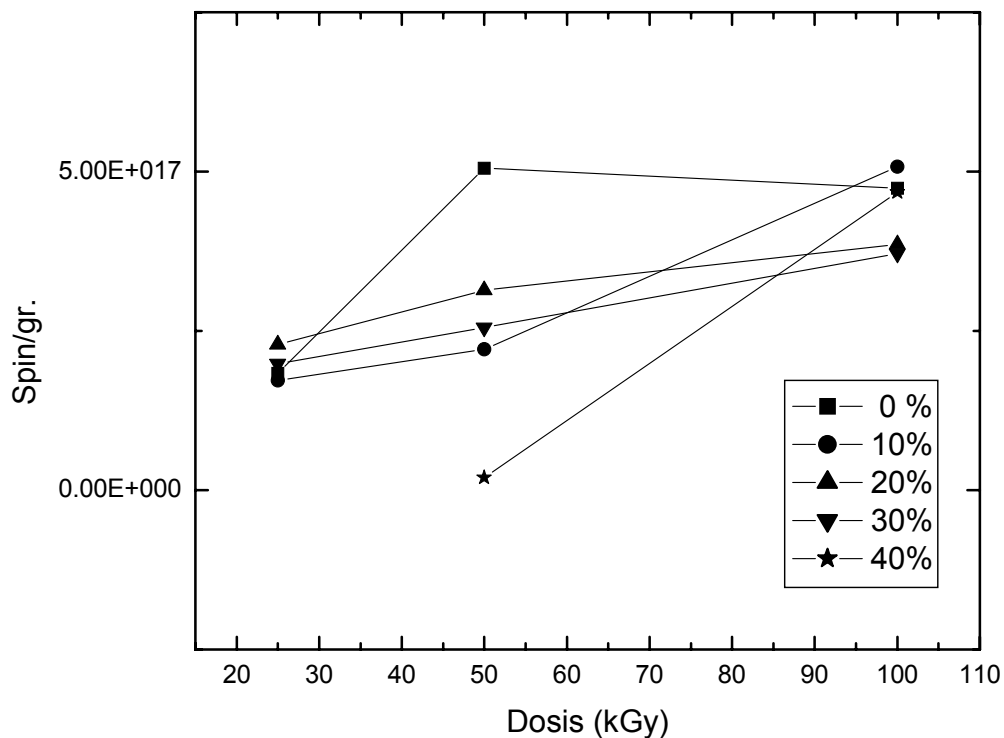


Figura N° 44. Variación de la concentración de radicales libres en función de la dosis de irradiación para las mezclas con diferente contenido de SBS.

es mayor para las mezclas con SBS. Hay que aclarar que el equipo arroja un error experimental de alrededor del 5% debido al ruido de sus espectros que hay que tomar en cuenta a la hora de analizar gráficas de este estilo. Como puede observarse en las mezclas, hasta 168 horas de almacenamiento decaen las concentraciones de radicales en todas las mezclas con una tendencia bastante similar para luego irse estabilizando, excepto el polipropileno puro, en el cual su concentración de radicales sigue disminuyendo hasta las 400 horas. Esto se debe principalmente a que posiblemente las mezclas con contenido de SBS tienen una capacidad de recombinación mucho mayor que el polipropileno, debido justamente a la presencia de SBS en ellas.

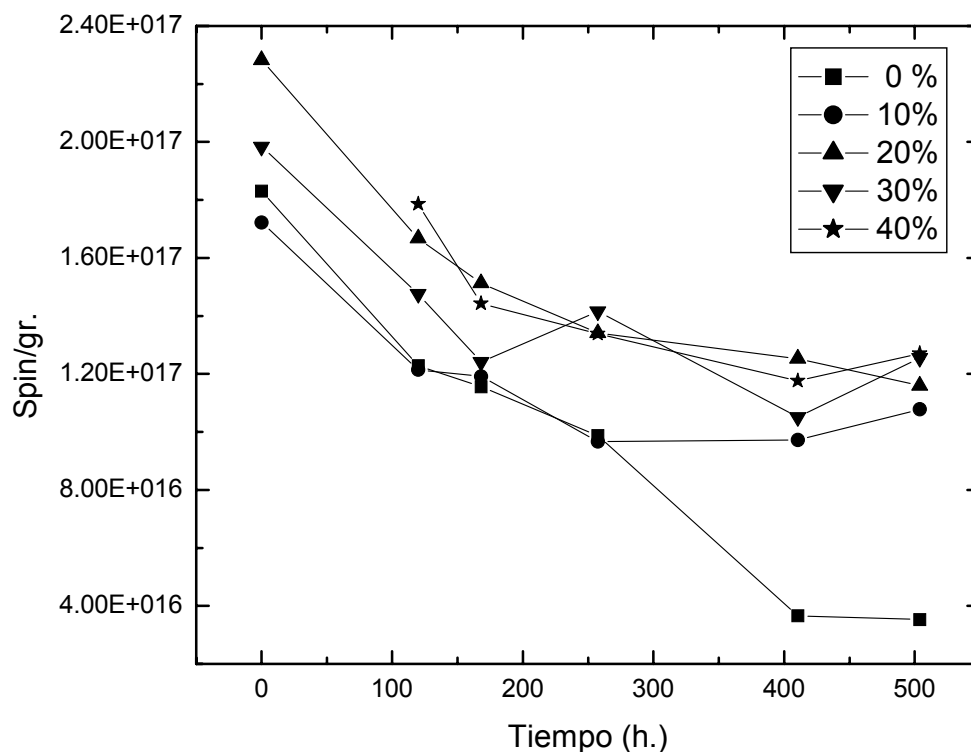


Figura N° 45. Decaimiento de radicales libres a 25 kGy de las mezclas con SBS

En la gráfica N° 46 se ve el decaimiento exponencial de la concentración de radicales libres para una mezcla con 20% de SBS. En ella se observa que: la producción de radicales es directamente proporcional a la dosis de irradiación. En el trabajo de Dogué et al. (1.994) explican que al irradiar polipropileno a varias dosis, la producción de radicales libres aumentaba con la dosis de irradiación. Se observa que a partir de 400 horas, la concentración de radicales se estabiliza debido a la recombinación y/o el acoplamiento de los mismos con otras cadenas y/o formación de estructuras químicas más estables.

En la Figura N° 47 se presenta la concentración de radicales libres versus la concentración de SBS en las mezclas. A 25 kGy es prácticamente independiente la concentración de radicales con respecto al contenido de SBS en la mezcla. A 50 y

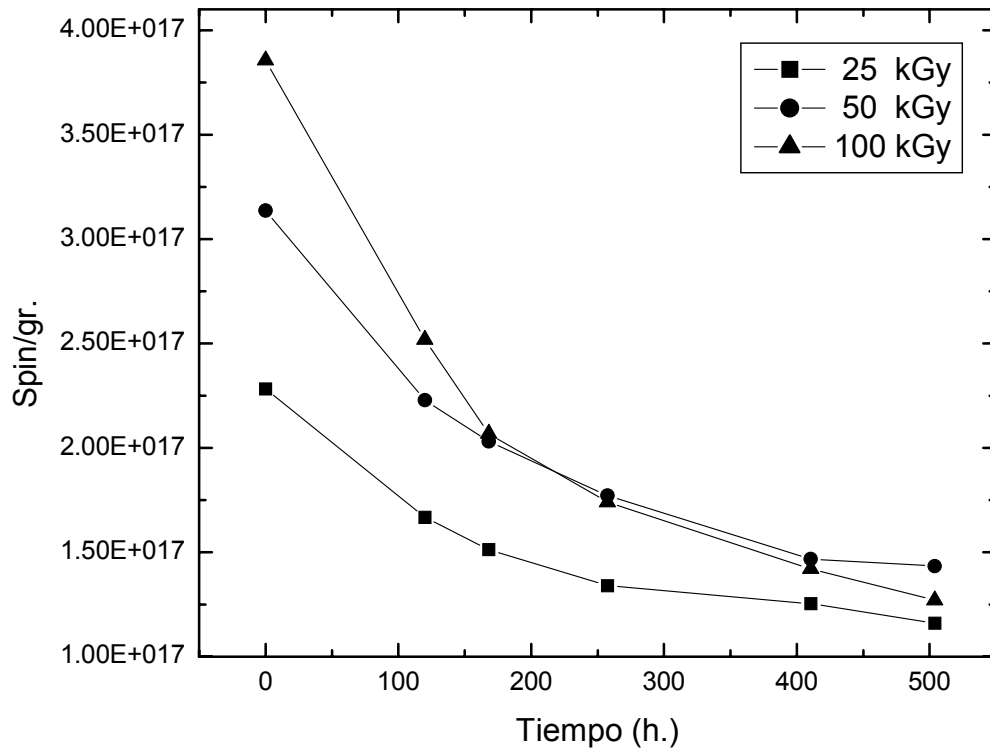


Figura N° 46 Decaimiento de radicales libres para una mezcla con 20% de SBS a diferentes dosis.

100 kGy parece haber una disminución de la concentración de radicales al incrementar el contenido de SBS en la mezcla. Sin embargo, lo que si se puede observar claramente es como la concentración de radicales libres es directamente proporcional a la dosis de irradiación, esto se podría atribuir al hecho de que a mayores dosis de irradiación los cambios estructurales en las cadenas del polímero son más notables.

Como se pudo establecer en esta sección, la concentración de radicales libres es mayor al incrementar la dosis de irradiación. Todas las mezclas demostraron un decaimiento en su concentración de radicales libres con el paso del tiempo a 25, 50 y 100 kGy, comprobando un mecanismo de recombinación y/o

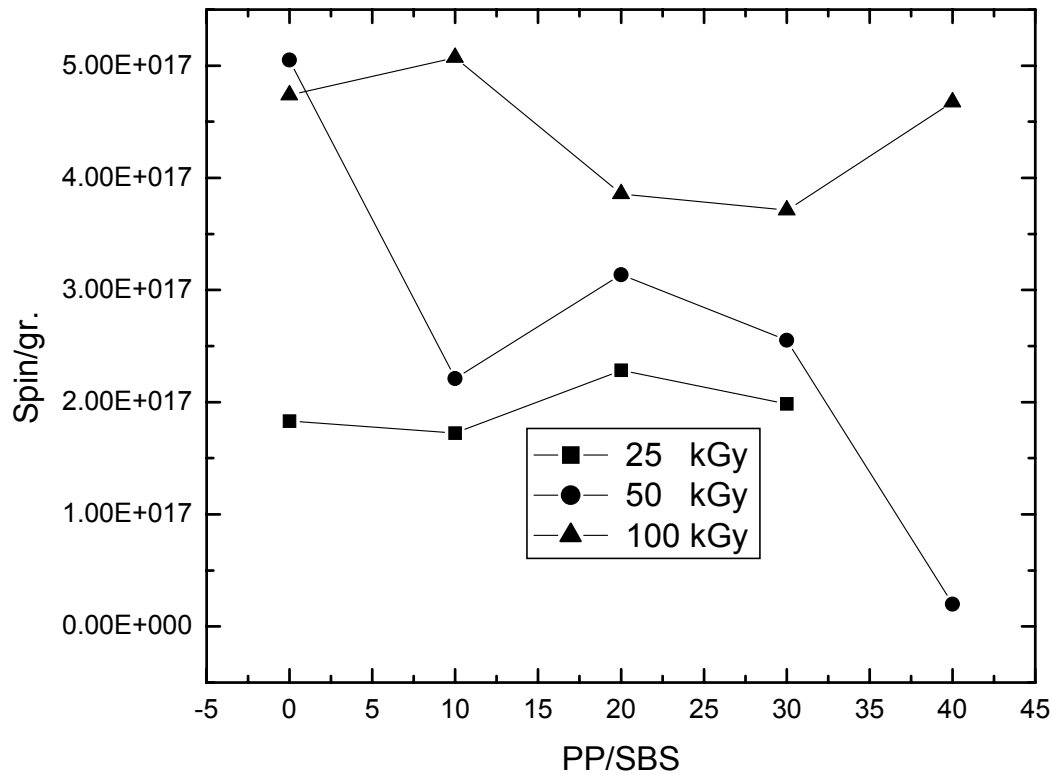


Figura N° 47 Concentración de radicales libres versus concentración de SBS en la mezcla PP/SBS recién irradiados a diferentes dosis.

acoplamiento de los radicales. Por otra parte, el PP puro reveló un proceso de recombinación y/ó acoplamiento mas lento que las mezclas con contenido de SBS.

### 3.5 PROPIEDADES TENSILES

A continuación se presentan los resultados de los ensayos mecánicos aplicados a las mezclas PP/SBS, con diferentes proporciones de caucho y elaboradas mediante moldeo por compresión. Las propiedades mecánicas analizadas fueron: Módulo de Young ( $E$ ), esfuerzo y deformación a la fluencia ( $\sigma_F$ ,  $\epsilon_F$ ) y esfuerzo y deformación a la ruptura ( $\sigma_R$ ,  $\epsilon_R$ ).

### 3.5.1 Módulo de Young (E)

En la Figura N° 48 se muestra la variación de esta propiedad mecánica con respecto a la dosis de irradiación aplicada para diferentes mezclas. En general, a medida que el porcentaje de SBS aumenta en la mezcla el módulo disminuye, al menos hasta 627 kGy, este es un resultado esperado ya que las características elastoméricas del SBS le proporcionan a la mezcla menor rigidez, reflejándose en los valores de esta propiedad.

Se puede apreciar que para el rango de dosis comprendido entre 0 y 100 kGy las mezclas arrojan un comportamiento semejante, el módulo decae para todas las concentraciones, resultado que coincide con lo que se esperaba ya que la radiación produce rompimientos de cadenas, que provocan una disminución en el peso molecular de la polimezcla y por ende disminuyen el módulo. Para el rango de dosis entre 100-627 kGy se observa que el módulo decae para el PP puro, esto debido probablemente a una degradación general del material. Para el resto de las mezclas (10, 20, 30 y 40%) los valores de módulo se mantienen aproximadamente constantes. En lo que respecta a la radiación, según trabajos realizados anteriormente se ha demostrado que ésta degrada a los termoplásticos mientras que entrecruza a los elastómeros; justamente entre las dosis de 100 kGy y 627 kGy se puede observar una posible competencia entre estos dos fenómenos que podría justificar la poca variación en el módulo.

La alta dispersión que presentan algunos puntos de las curvas puede ser debido a la irregularidad de las muestras y al escaso número de probetas que se pudieron ensayar.

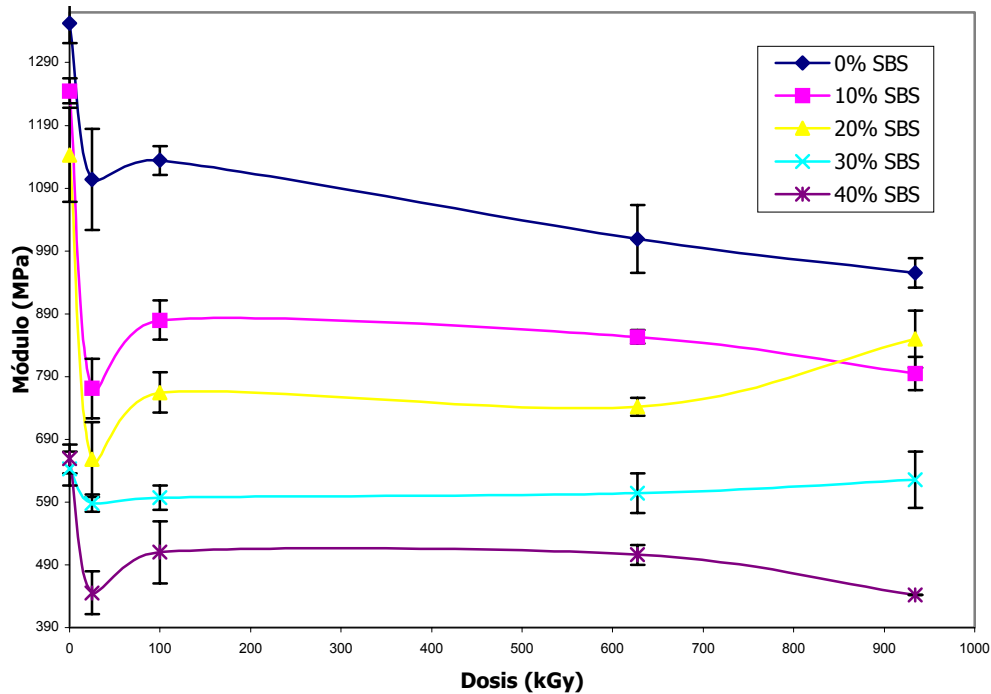


Figura N° 48. Módulo de Young en función de la dosis de irradiación para mezclas PP/SBS a diferentes concentraciones de SBS.

Cabe resaltar que los resultados correspondientes a 0 kGy fueron tomados del trabajo de Sánchez J. y Yegüez E. (2001).

### 3.5.2 Punto de fluencia ( $\sigma_R$ )

En la gráfica N° 49 y en la tabla N° 7 se presentan los valores del esfuerzo y de la deformación a la fluencia respectivamente para todas las mezclas analizadas.

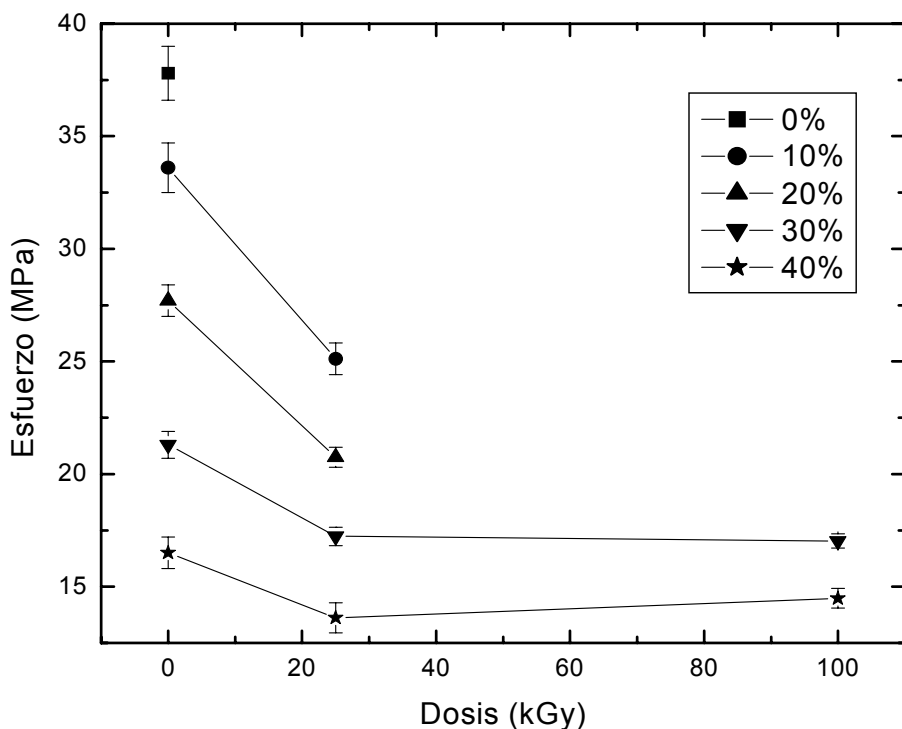


Figura N° 49. Esfuerzo a la fluencia para todas las mezclas en función de la dosis de irradiación.

PP/SBS Concentración (%)	Dosis (kGy)		
	0	25	100
0	6.6 ± 1.2	No hubo	No hubo
10	5.1 ± 0.1	7.72 ± 0.58	No hubo
20	4.9 ± 0.5	7.08 ± 0.15	No hubo
30	5.8 ± 0.9	7.33 ± 0.45	6.70 ± 0.15
40	12.7 ± 0.6	7.48 ± 0.16	7.60 ± 0.60

Tabla N° 7 Deformación a la fluencia para todas las mezclas en función de la dosis de irradiación.

Con respecto a la figura N° 49, es posible observar que el esfuerzo necesario para que fluya la muestra disminuye a medida que aumenta el contenido de SBS presente en la mezcla. La incorporación de SBS al PP reduce el esfuerzo a la fluencia en todo el rango de composiciones estudiado (0-40%), observándose que a 0 kGy todas las mezclas fluyen, mientras que a 25 kGy el PP puro deja de fluir, fragilizándose de tal forma que no permite la formación de cuello. A partir de 25 kGy dejan de fluir las mezclas con 10 y 20% de SBS, y finalmente en 100

kGy dejan de fluir las restantes (30 y 40%). Es importante recalcar que entre 25 kGy y 100 kGy las mezclas con 30 y 40% de SBS mantienen su punto de fluencia a unos valores cercanos de esfuerzo, después de 100 kGy la radiación continua afectando a las mismas para dejar de ver el punto de fluencia. Del estudio de índice de fluidez se pudo comprobar que estas mezclas, en el rango de 25-100 kGy, contenían una sección que parece no fundir y otra que sí, lo que podría reafirmar lo que está ocurriendo con el punto de fluencia a este mismo rango de irradiación. A medida que se incorpora SBS a la mezcla, ésta se comporta más como un elastómero; pero a su vez entra en juego la radiación haciendo probablemente a la mezcla más frágil, por lo que ésta deja de presentar fluencia.

Los datos correspondientes a esfuerzo y deformación a la fluencia de las muestras sin irradiar fueron tomados del trabajo de Sánchez J. y Yegüez E. (2001). Los resultados obtenidos para la deformación a la fluencia fueron presentados en forma de tabla ya que la gráfica no revelaba un comportamiento claro.

### 3.5.3 Punto de Ruptura

En las tablas N° 8 y N° 9 se reportan los valores para el esfuerzo y la elongación a la ruptura, respectivamente, de todas la mezclas estudiadas a las diferentes dosis de radiación

PP/SBS Concentración	Dosis (kGy)				
	0	25	100	627	934
0	29.7 ± 5.5	27.54 ± 1.90	30.50 ± 1.33	22.18 ± 1.86	13.47 ± 1.77
10	23.5 ± 2.0	20.94 ± 2.49	20.95 ± 4.47	21.92 ± 0.74	17.30 ± 1.28
20	34.4 ± 3.0	22.45 ± 6.66	14.40 ± 4.80	17.66 ± 0.71	14.45 ± 0.90
30	22.7 ± 2.9	22.27 ± 1.33	15.76 ± 1.73	11.06 ± 2.42	10.05 ± 1.08
40	18.2 ± 2.8	22.66 ± 2.37	21.82 ± 2.69	11.22 ± 0.79	<sup>2</sup> 9.90

Tabla N° 8. Resultados obtenidos para esfuerzo a la Ruptura (MPa).

<sup>2</sup> No se reporta desviación ya que sólo se pudo tomar un valor.



PP/SBS	Dosis (kGy)					
	Conc.	0	25	100	627	934
0		348 ± 95	11.36 ± 1.40	5.45 ± 1.11	3.12 ± 0.34	2.00 ± 0.17
10		427 ± 83	364.94 ± 44.46	12.15 ± 4.01	4.94 ± 0.39	3.25 ± 0.35
20		447 ± 17	333.48 ± 145.25	18.48 ± 9.07	3.90 ± 0.37	2.78 ± 0.15
30		330 ± 41	366.57 ± 24.81	160.08 ± 99.81	2.34 ± 0.49	2.10 ± 0.24
40		294 ± 53	405.57 ± 52.43	370.08 ± 45.87	3.30 ± 0.37	<sup>2</sup> 2.70

Tabla N° 9. Resultados obtenidos para deformación a la Ruptura (%).

Con respecto al punto de ruptura, de los resultados reportados en las tablas N° 8 y 9 se puede inferir que en el rango 0-100 kGy el comportamiento es relativamente lógico y esperado ya que en el caso de la deformación para PP puro y para las mezclas con 10 y 20% de SBS los valores disminuyen drásticamente. Para la mezcla con 30% de SBS los valores de deformación aumentan para una dosis de 25 kGy y luego disminuyen a 100 kGy en cambio, para la mezcla con 40% de SBS, dichos valores incrementan hasta dosis de radiación de 100 kGy. Se presume que a bajas concentraciones de SBS el material se fragiliza al ser irradiado y por lo tanto no presenta características elásticas, mientras que a altas concentraciones de SBS en la mezcla y aumentando la dosis de irradiación, la matriz elastomérica se entrecruza y la mezcla se hace más elástica permitiendo que su ruptura se realice más tarde y de esta forma el material se deforme más. En el trabajo de Madhumita et al. (1997a) ocurre un fenómeno bastante parecido para las mezclas con 30 y 40% de SBS vulcanizadas dinámicamente, ya que la elongación y el esfuerzo a la ruptura aumentan significativamente con respecto a las mezclas sin vulcanizar. A partir de 100 kGy todas las mezclas disminuyen drásticamente su resistencia hasta la ruptura producto de una degradación que prevalece en todas las mezclas. Finalmente, a dosis mayores a 627 kGy ya las mezclas se encuentran completamente degradadas y no presentan ningún tipo de resistencia a la ruptura debido al alto entrecruzamiento del SBS y a la ruptura de cadenas del PP. Con relación a los valores del esfuerzo a la ruptura no hay una clara tendencia en los comportamientos obtenidos.

En las mezclas con 30 y 40% de SBS sin irradiar se puede observar que los valores de esfuerzo y deformación disminuyen, este efecto se podría atribuir a una conglomeración del SBS en la mezcla, ya que al concentrarse grupos de partículas del elastómero juegan un papel como el de una partícula grande dentro de la mezcla que podría afectar los resultados de ruptura haciéndolos disminuir.

### **3.6 Análisis Termogravimétrico**

La técnica usada para el estudio de la cinética de la degradación de los materiales poliméricos, es el análisis termogravimétrico, TGA, del cual se obtienen los termogramas presentados posteriormente a manera de ejemplo en la Figura N° 51.

Del análisis de los termogramas se obtienen los parámetros cinéticos que rigen el proceso de degradación como son: la energía de activación.

Los métodos aplicados para determinar estos parámetros son: Horowitz-Metzger (H-M), Cotas-Redfern (C-R), Krevelen-Heerden-Huntjens (K-H-H), McCallum-Tanner (M-T), Mahusudanan-Krusnan-Ninan (M-K-N), Dharwadkar-Karkhanavala (D-K), Analítico (A), Reich-Stivala (R-S) y Clásico (C). Aquino T. y Martínez J. (1999) concluyen que el método más confiable es el analítico, por lo tanto este será el método con el que se mostrarán las tendencias de energía de activación ( $E_a$ ). Los otros valores de  $E_a$  de los otros métodos serán reportados en el Anexo C.

En la gráfica N° 50 se muestra la variación de la energía de activación con la dosis de irradiación para las diferentes mezclas evaluadas. Se puede observar que para el PP puro la tendencia es la esperada ya que a medida que la dosis aumenta la energía de activación decae. Esto es lógico ya que este material tiende a degradarse y tendrá menos resistencia a la degradación a medida que la dosis se hace mayor. Por otro lado, se ve que una de las mezclas con mayor energía de activación es la que contiene 10% de SBS lo cual no es un resultado esperado ya

que este material no debería estar tan entrecruzado como para ofrecer tal resistencia para que comiencen a producirse reacciones en él. El resto de las mezclas muestran un comportamiento esperado ya que la curva para la mezcla con 20% de SBS está por debajo de las de 30 y 40%, que son las que deberían estar más entrecruzadas y por lo tanto, ofrecer más resistencia a la degradación que la mezcla con 20% de SBS en éste caso.

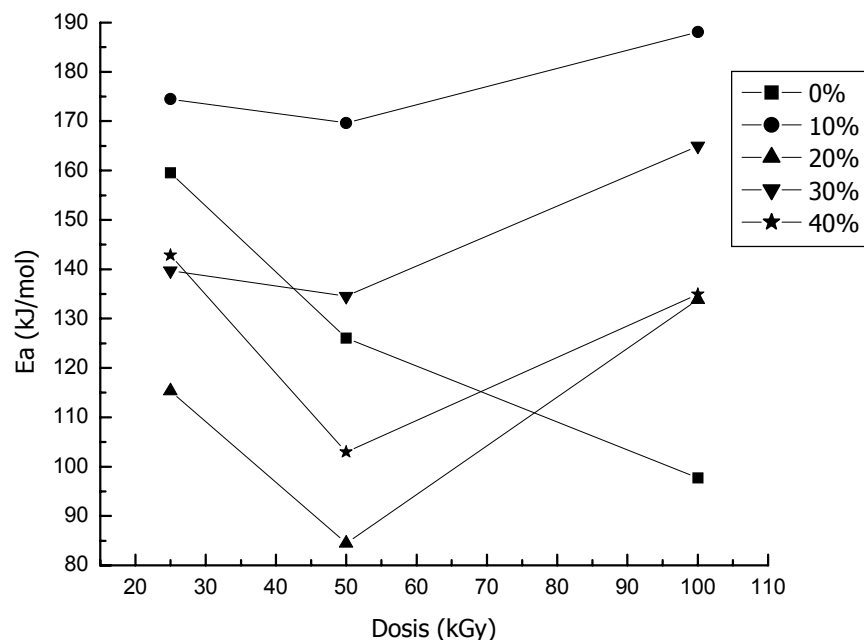


Figura N° 50 Tendencia de la Energía de activación para todas las mezclas en función de la dosis de irradiación.

En la tabla N° 10 se presentan los resultados de temperatura de inicio de descomposición para las diferentes mezclas a las distintas dosis de radiación. Estas temperaturas permiten destacar los inicios de los procesos de descomposición para las diferentes mezclas; por lo que se puede observar que la tendencia general es que al incrementar la dosis de irradiación la temperatura de inicio va disminuyendo para la mayoría de los casos. Este era el resultado esperado ya que con la radiación ocurren procesos degradativos en las mezclas que permite que la mezcla se haga más propensa a los procesos de descomposición. Ahora

bien, se puede observar que la mezcla con 10% de SBS es una de las que mas resiste al proceso de descomposición con respecto a las demás mezclas; probablemente los mecanismos de degradación y entrecruzamiento ocurridos en ambas fases hayan sido bien acogidos entre las mismas y hagan que esta mezcla en particular funcione específicamente bien contra la descomposición, en comparación con las demás mezclas. Si se observa la Figura N° 50 su tendencia con respecto a la energía de activación, lo comprueba.

<b>PP/SBS</b>	<b>Dosis (kGy)</b>		
	<b>25</b>	<b>50</b>	<b>100</b>
<b>Concentración</b>			
<b>0</b>	356	348	315
<b>10</b>	397	388	357
<b>20</b>	360	322	364
<b>30</b>	385	350	359
<b>40</b>	376	364	360

Tabla N° 10. Temperaturas de inicio de descomposición en grados centígrados para las diferentes mezclas a diferentes dosis.

En la Figura N° 51 se presenta el termograma correspondiente a la mezcla con 40% de SBS de donde se puede apreciar la desintegración del material al incrementar la temperatura. En ella se observa un comportamiento bastante similar entre las tres dosis de irradiación, aunque si se analizan los datos de la Tabla N° 10 se podría decir que a medida que aumenta la dosis el material se hace menos resistente a la degradación térmica. Los termogramas para las mezclas restantes se presentan en el Anexo D.

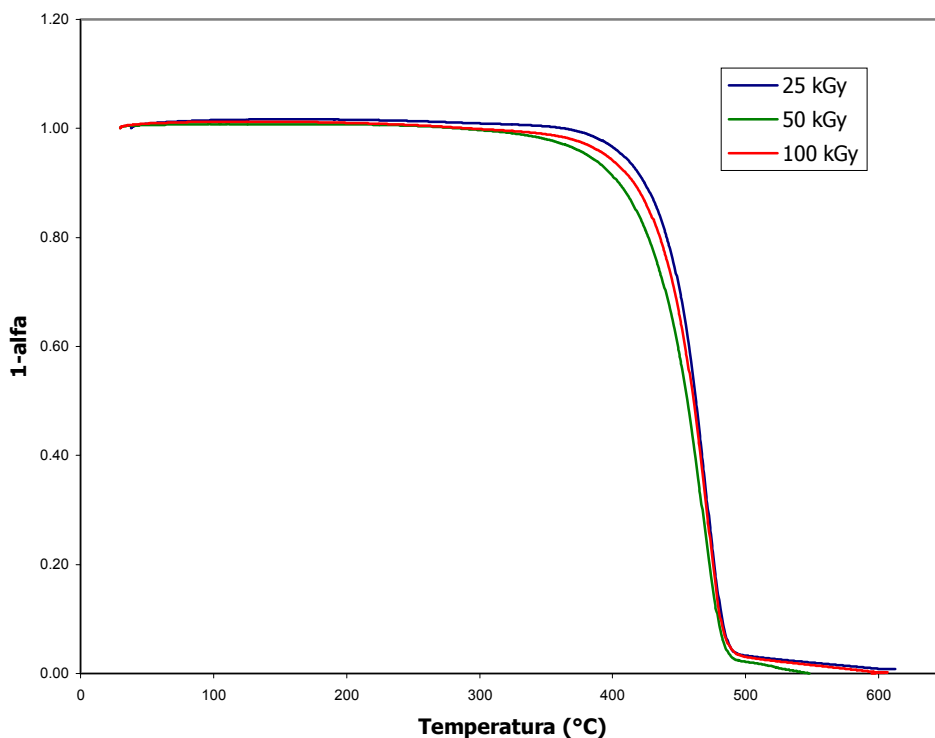


Figura N° 51 Termograma para una mezcla con 40% de SBS a diferentes dosis de irradiación.

Del análisis de los resultados de esta sección, se puede decir que los materiales evaluados parecen haber tenido una menor resistencia a la degradación térmica a medida que la dosis de irradiación aumenta. La mezcla con 10% de SBS pareciera tener una mayor resistencia ante la irradiación ya que sus temperaturas de inicio de descomposición fueron las mayores obtenidas con esta técnica.

### 3.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Con el objeto de estudiar de forma más completa los efectos que produce la irradiación sobre la estructura de las diferentes mezclas de PP/SBS, se realizaron termogramas de cristalización y fusión a todas ellas.

El comportamiento de cristalización de los polímeros componentes de una mezcla está influenciado por sus cantidades relativas, su compatibilidad química y el nivel de dispersión conseguido en el proceso de mezclado. Adicionalmente, las características múltiples de fusión presentadas por el polipropileno se ven afectadas por algunos factores como la temperatura de cristalización, la velocidad de calentamiento, el peso molecular y la estereoregularidad del polímero. [Kim Y. et al. (1997)]

El PP sin modificar posee una estructura regular con una disposición esferulítica relativamente ordenada; sin embargo, la adición de caucho o modificadores de impacto disminuye su regularidad.

A continuación se mostrarán las figuras correspondientes a las endotermas de fusión y exotermas de cristalización para el PP puro y las mezclas con 20, 30 y 40% de SBS con sus respectivos valores de  $\Delta H$ , temperaturas pico y onset.

En las figuras N° 52 y 53 se muestran las curvas de fusión y cristalización del PP puro irradiado a diferentes dosis. Las endotermas de fusión muestran picos bien definidos cuyos  $\Delta H$  y temperaturas pico pueden apreciarse en la tabla N° 11. Los valores de  $\Delta H$  de las muestras irradiadas allí reportados son muy parecidos entre sí y parecidos también al valor del  $\Delta H$  de fusión del PP sin irradiar. Esto indica que el porcentaje de cristalinidad no parece afectarse por la irradiación, independientemente de la dosis empleada.

Sin embargo, la figura N° 52 muestra que el PP sin irradiar presenta un solo pico de fusión, mientras que los PP irradiados reflejan dos picos de fusión. Estos picos, tanto el que aparece a más alta temperatura como el que aparece a menor temperatura, se van desplazando a menores valores de temperatura a medida que aumenta la dosis de irradiación.

El hecho de que aparezcan dos picos cuya resolución aumenta con la dosis de irradiación sugiere que coexisten dos poblaciones cristalinas bien diferenciadas, de espesores lamelares diferentes: uno más grueso y con cristales más perfectos que funden a mayor temperatura y uno más delgado de cristales menos perfectos que funden a menor temperatura. Es importante señalar que esa diferenciación

entre poblaciones cristalinas puede atribuirse a la disminución del peso molecular del PP producto de la escisión de cadenas ocasionada por la irradiación. Estos resultados fueron confirmados por las mediciones del índice de fluidez.

La tabla N° 12 muestra los parámetros de cristalización del PP irradiado a diferentes dosis. En esa tabla se aprecia una ligera disminución de la temperatura de cristalización de la muestra de PP irradiada a 100 kGy. Sin embargo, todos los valores de  $\Delta H$  de cristalización son muy parecidos entre las muestras.

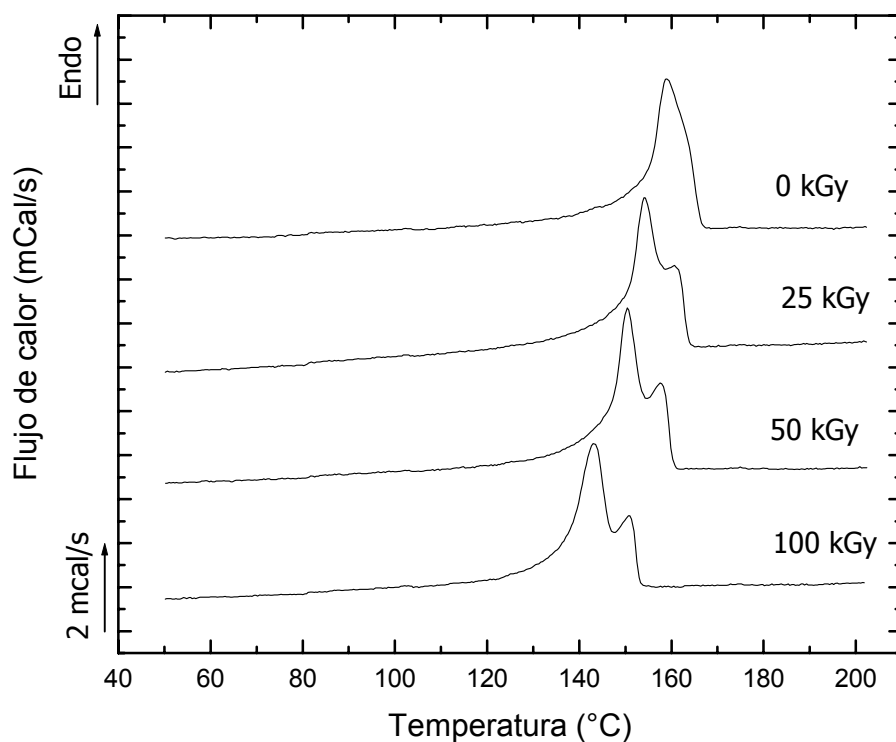


Figura N° 52 Curvas DSC de calentamiento a 10°C/min de PP puro a diferentes dosis de irradiación

Dosis (kGy)	$\Delta H$ Fusión (cal/gr.)	T onset fusión (°C)	T pico fusión (°C)	Tpico fusión 2 (°C)
0	27.668	151.2	159.0	
25	25.453	148.3	154.0	160.7
50	24.991	145.8	150.4	157.6
100	26.368	136.0	143.0	151.0

Tabla N° 11.  $\Delta H$  de fusión, Temperaturas pico y onset de fusión para el PP puro a diferentes dosis de irradiación.

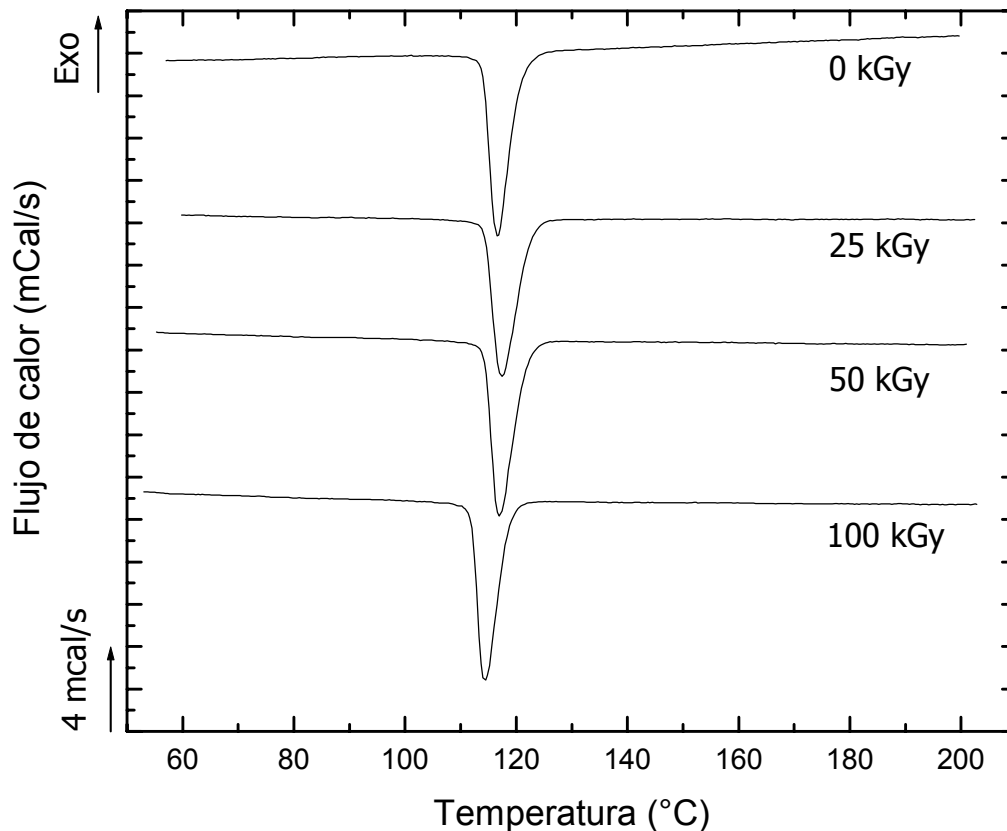


Figura N° 53. Curvas DSC de enfriamiento a 10°C/min del PP puro a diferentes dosis de irradiación.

Dosis (kGy)	$\Delta H$ crist. (cal/gr.)	T onset crist. (°C)	T pico crist. (°C)
0	-24.441	121.5	116.5
25	-23.832	123.0	117.5
50	-24.734	122.3	116.9
100	-22.838	119.1	114.5

Tabla N° 12.  $\Delta H$  de cristalización, Temperaturas pico y onset de cristalización para el PP puro a diferentes dosis de irradiación.

Las figuras N° 54 a la N° 59 muestran termogramas de fusión y cristalización de las mezclas de PP con 20, 30 y 40% de SBS irradiadas y sin irradiar. En todas las figuras se puede apreciar un comportamiento similar. Sin embargo, resalta el hecho de que en los termogramas de fusión, el pico correspondiente a la fusión del PP en las mezclas parece diferente al pico del



mismo polímero cuando está puro. En efecto, si se comparan las figuras N° 54, 56 y 58 con la figura 52 se puede ver que la resolución de los dos picos de fusión del PP puro irradiado es mayor. Es decir, los dos picos son evidentes en todas las muestras de PP irradiadas, mientras que los dos mismos picos aparecen resueltos sólo a dosis de 100 kGy en las mezclas.

Con respecto a las mezclas con 20% de SBS, puede decirse que a medida que aumenta la dosis de irradiación, se ve que el pico de fusión del PP se va desplazando a valores menores (ver tabla N° 13). Además, va apareciendo un hombro que termina de definirse como un segundo pico a 100 kGy. Adicionalmente, si se compara el  $\Delta H$  de fusión de estas mezclas irradiadas con el  $\Delta H$  de fusión de las muestras sin irradiar puede verse cierta disminución en las primeras, lo cual indica una posible disminución del porcentaje de cristalinidad. Todo esto pudiera ser atribuido al hecho de que la radiación produce una disminución del peso molecular del PP que afecta a su vez su carácter cristalino. Puede también decirse aquí que el SBS está modificando el efecto de la radiación sobre el PP, en el sentido de que cuando el SBS está presente en la mezcla, se produce una leve variación en el patrón de fusión del PP.

La figura N° 55 y la tabla N° 14 muestran similitud en el comportamiento de cristalización de las mezclas con 20% de SBS, a las diferentes dosis de irradiación. Las figuras N° 56 a la N° 59 muestran que el efecto que produce el mezclar PP con SBS es independiente de la concentración de SBS. Es decir, que la sola presencia de SBS en concentraciones entre 20 y 40% estudiadas en este trabajo producen un efecto sobre el comportamiento en fusión del PP similar al ya descrito.

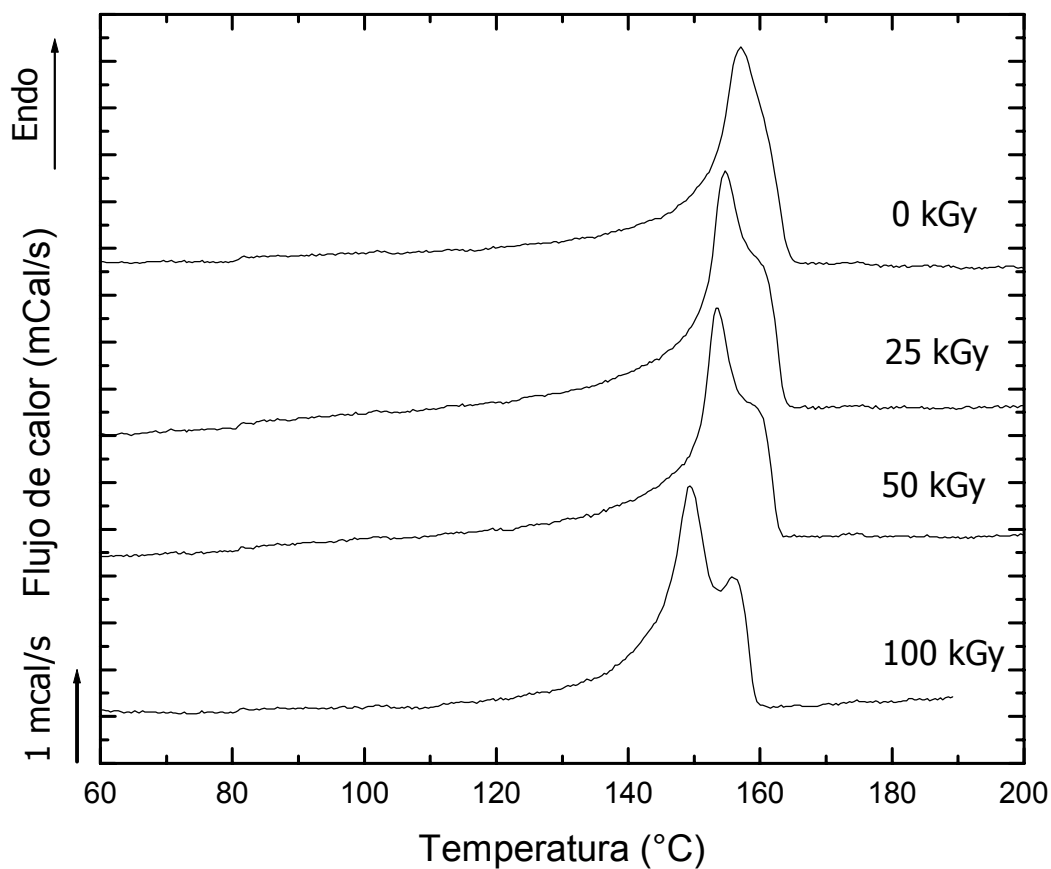


Figura N° 54. Curvas DSC de calentamiento de una mezcla con 20% SBS a 10°C/min a diferentes dosis de irradiación

Dosis (kGy)	$\Delta H$ Fusión corregido (cal/gr.)	T onset fusión (°C)	T pico fusión (°C)	T pico fusión 2 (°C)
0	27.102	150.6	157.1	
25	23.513	149.8	154.7	
50	22.651	149.2	153.3	
100	22.366	143.1	149.4	156.0

Tabla N° 13.  $\Delta H$  de fusión, temperaturas onset y pico de fusión para la mezcla 20% PP/SBS a diferentes dosis de irradiación.

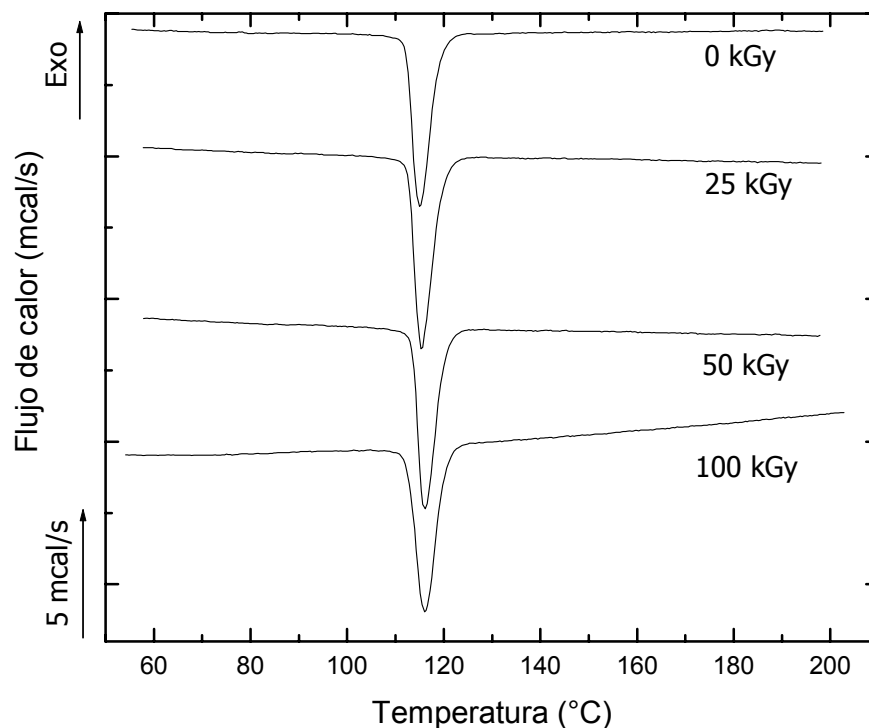


Figura N° 55. Curvas DSC de enfriamiento de una mezcla con 20% de SBS a 10°C/min a diferentes dosis de irradiación

Dosis (kGy)	$\Delta H$ crist. corregido (cal/gr.)	T onset crist. (°C)	T pico crist. (°C)
0	-21.893	120.1	114.9
25	-24.365	120.0	115.3
50	-23.186	120.4	116.2
100	-24.511	120.7	116.0

Tabla N° 14.  $\Delta H$  de cristalización, temperaturas onset y pico de cristalización para la mezcla 20% PP/SBS a diferentes dosis de irradiación.

Nótese también en las tablas N° 15 a la N° 18 la similitud en los parámetros térmicos como  $\Delta H$  y temperaturas pico de todas las mezclas a una misma dosis de irradiación.

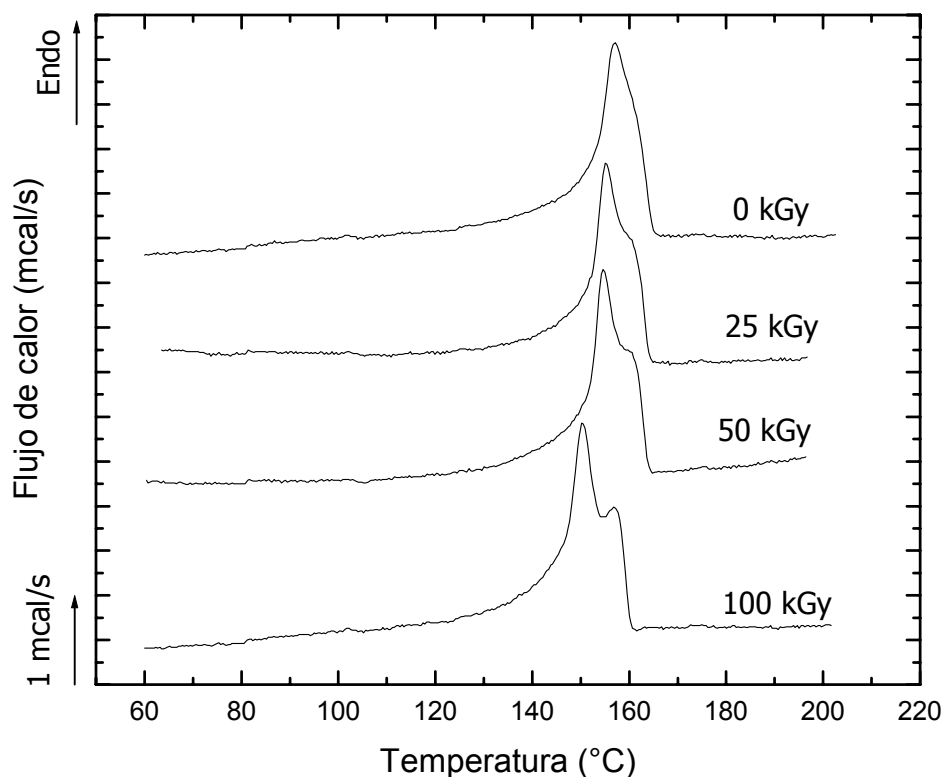


Figura N° 56. Curvas DSC de calentamiento de 30% PP/SBS a 10°C/min a diferentes dosis de irradiación

Dosis (kGy)	$\Delta H$ Fusión corregido (cal/gr.)	T onset fusión (°C)	T pico fusión (°C)	T pico fusión 2 (°C)
0	23.994	150.4	157.2	
25	22.265	151.1	155.1	
50	20.874	150.7	154.6	
100	23.017	145.1	150.2	156.9

Tabla N° 15.  $\Delta H$  de fusión, temperaturas onset y pico de fusión para la mezcla 30% PP/SBS a diferentes dosis de irradiación.

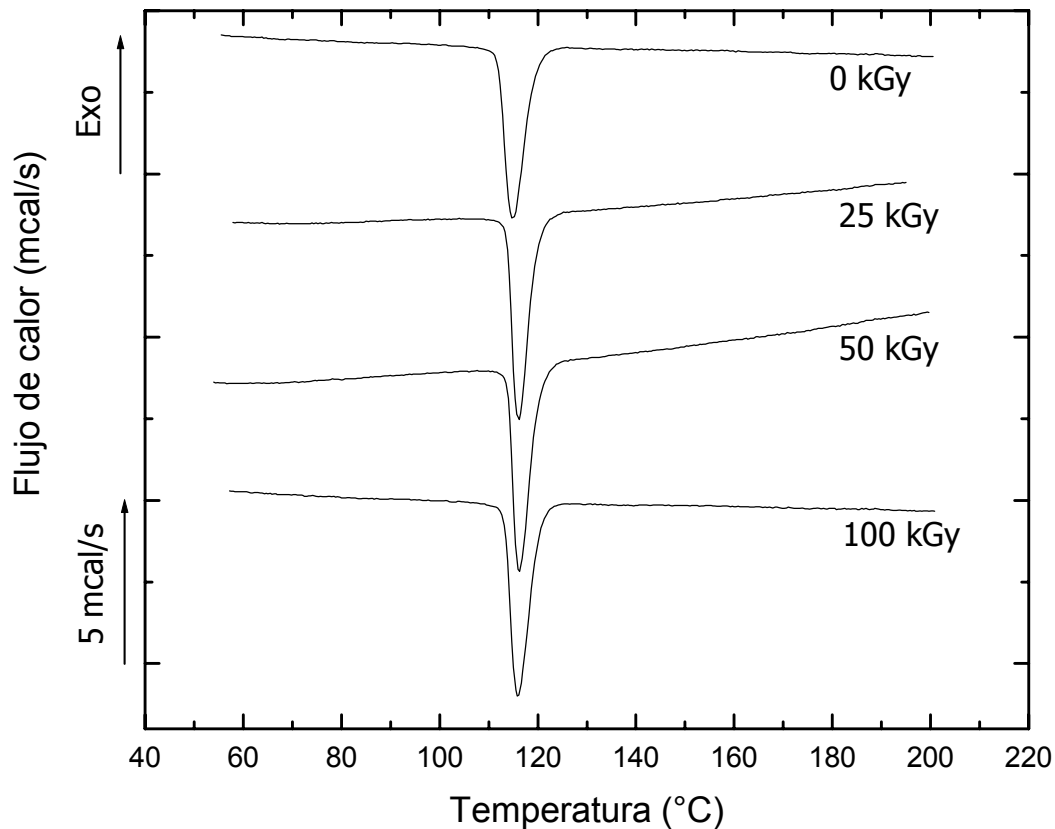


Figura N° 57. Curvas DSC de enfriamiento de una mezcla con 30% de SBS a 10°C/min a diferentes dosis de irradiación

Dosis (kGy)	$\Delta H$ crist. corregido (cal/gr.)	T onset crist. (°C)	T pico crist. (°C)
0	-23.265	120.5	114.7
25	-24.455	120.1	116.2
50	-24.035	120.8	116.3
100	-24.022	120.6	115.8

Tabla N° 16.  $\Delta H$  de cristalización, temperaturas onset y pico de cristalización para la mezcla 30% PP/SBS a diferentes dosis de irradiación.

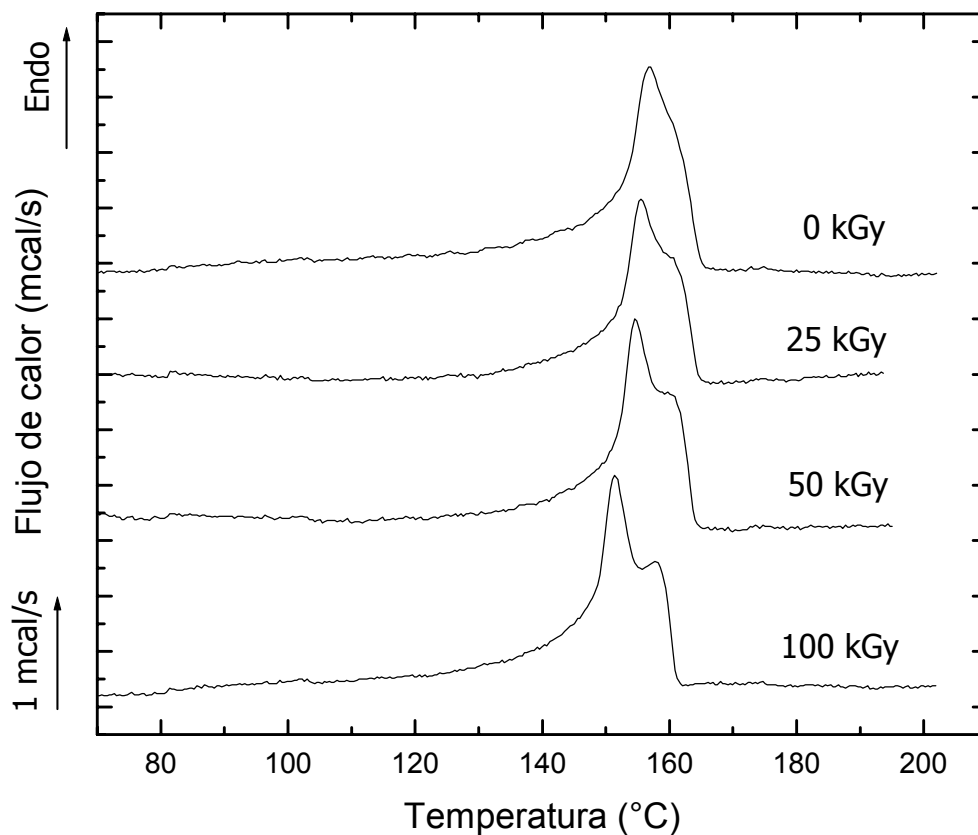


Figura N° 58. Curvas DSC de calentamiento de una mezcla con 40% de SBS a 10°C/min a diferentes dosis de irradiación.

Dosis (kGy)	$\Delta H$ Fusión corregido (cal/gr.)	T onset fusión (°C)	T pico fusión (°C)	T pico fusión 2 (°C)
0	22.678	151.3	156.7	
25	17.250	151.2	155.5	
50	21.520	150.7	154.6	
100	22.121	146.9	151.4	157.7

Tabla N° 17.  $\Delta H$  de fusión, temperaturas onset y pico de fusión para la mezcla 40% PP/SBS a diferentes dosis de irradiación.

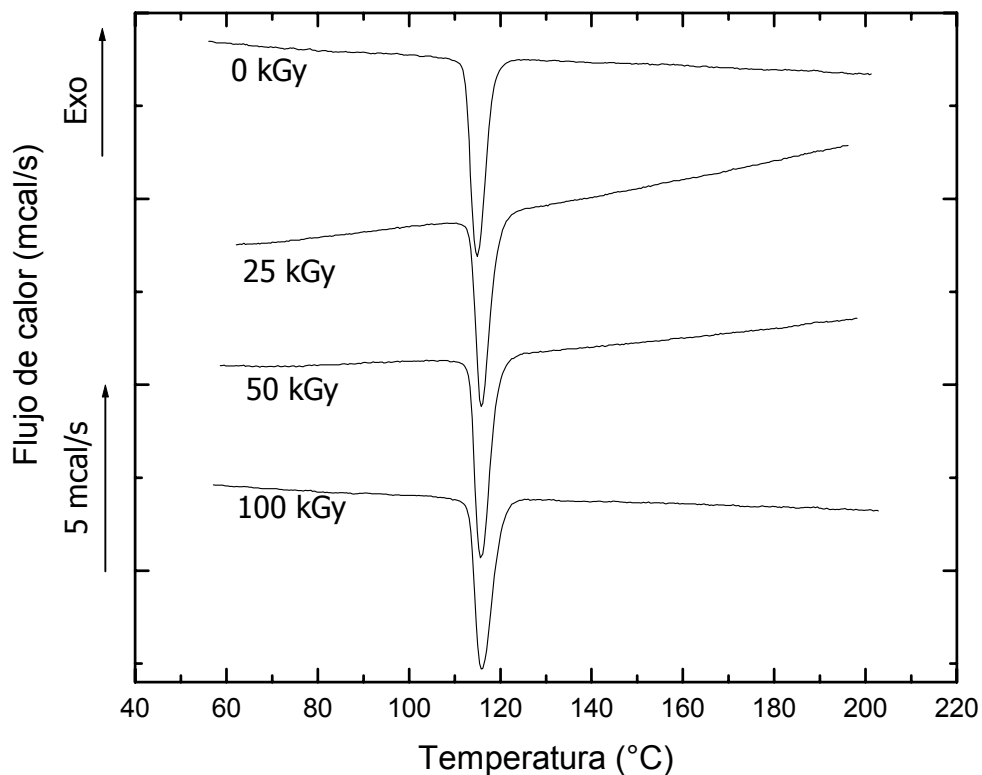


Figura N° 59. Curvas DSC de enfriamiento de una mezcla con 40% de SBS a 10°C/min a diferentes dosis de irradiación.

Dosis (kGy)	$\Delta H$ crist. corregido (cal/gr.)	T onset crist. (°C)	T pico crist. (°C)
0	-22.376	119.2	115.0
25	-22.613	119.9	115.8
50	-24.993	119.7	115.6
100	-23.016	120.7	115.8

Tabla N° 18.  $\Delta H$  de cristalización, temperaturas onset y pico de cristalización para la mezcla 40% PP/SBS a diferentes dosis de irradiación.

Puede concluirse entonces de los resultados aquí obtenidos que la irradiación produce un cambio en la estructura cristalina del PP, que pareciera ser

menos pronunciado cuando está presente SBS en la mezcla, independientemente de su concentración, entre los valores de 20 y 40% estudiados en este trabajo.

### **3.8 Porcentaje de Gel**

El porcentaje de gel representa la cantidad de material entrecruzado en una muestra pero en este caso no aportó resultados satisfactorios. Se piensa que esta técnica no reportó resultados esperados ya que al tratarse de una mezcla de un polímero termoplástico y un elastómero termoplástico es posible que haya sucedido un hinchamiento en el seno elastomérico y hayan quedado restos de solvente atrapados en los intersticios de las dos fases y por ende los resultados obtenidos no corresponden con los esperados. Los resultados esperados pudieran haber sido que al aumentar la dosis en cada concentración el porcentaje de entrecruzamiento aumentara de forma proporcional. Por esta razón es que se decide realizar los ensayos de índice de fluidez reportados en la sección 3.3.



## CONCLUSIONES

Para todas las muestras evaluadas se encontró que:

» La concentración de radicales libres aumenta con la dosis de radiación, lo que demuestra una mayor ruptura de cadenas a altas exposiciones de energía. Por otro lado, el PP puro bajo radiación tiende a degradarse a cualquier dosis de radiación y la concentración de radicales libres siempre fue más alta para el PP que para las mezclas, indicando un mayor comportamiento degradativo.

» Del estudio de termogravimetría se pudo ver que en lo que se refiere a la energía de activación, la disminución más pronunciada al aumentar la dosis de radiación la muestra el polipropileno; es decir, es el más propenso a sufrir degradación por rompimiento de cadena. En las mezclas, no se encontró una tendencia definida de la variación de la energía de activación con el aumento de la dosis integral.

» En lo que se refiere al índice de fluidez del material se concluye que el PP a medida que se aumenta la dosis de radiación, aumenta su índice de fluidez, debido a su degradación. Igualmente las mezclas con 10 y 20% de SBS a medida que aumenta la dosis su índice aumenta lo que sugiere que éstas se degradan. Finalmente, se tienen las mezclas con 30 y 40% de SBS en las cuales no se reportó el índice de fluidez debido a que el extrudado era completamente heterogéneo y fracturado. Todo esto lleva a decir que en estas mezclas se mostró claramente una competencia de mecanismos entre la degradación del PP y el entrecruzamiento del SBS. Por otro lado, el hecho de que el SBS irradiado no fluyó comprueba su entrecruzamiento.

» Del estudio de FTIR se pudo comprobar que en los espectros de las muestras de PP puro sometidas a radiación y evaluadas a diferentes tiempos se develó un abultamiento en la zona de  $1713\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo carbonilo.

» Las probetas irradiadas mostraron un amarillamiento, directamente proporcional al contenido de SBS en ellas, efecto que se atribuye a la presencia de dobles enlaces conjugados y/o radicales libres.

» De las propiedades mecánicas se puede concluir con respecto al módulo que éste disminuye a medida que el porcentaje de SBS aumenta en la mezcla. Con respecto a la radiación se observó que el módulo disminuye en función de la dosis de radiación, mas pronunciadamente para el PP puro que para las mezclas.

» En lo que se refiere a la fluencia se vio como éste punto desapareció en el PP puro con la radiación, para las mezclas con 10 y 20% de SBS solo presentaron fluencia hasta 25 kGy mientras que las mezclas con 30 y 40% lo hicieron hasta 100 kGy, dejando claro que el entrecruzamiento en éstas mezclas con SBS juegan un papel importante en ésta propiedad ya que la incorporación de éste a la mezcla retarda el deterioro de esta propiedad con la irradiación. Para el punto de ruptura no se pudo constatar un comportamiento claro con respecto a la dosis de irradiación.

» Del estudio térmico se puede concluir que la irradiación produce un cambio en la estructura cristalina del PP, que pareciera ser menos pronunciado cuando está presente SBS en la mezcla, independientemente de su concentración, entre los valores de 20 y 40% estudiados en este trabajo

» En el presente trabajo se pudo comprobar a través de las técnicas de FTIR, DSC y MFI, que la aparición de grupos carbonilos, la aparición de un doble pico en las curvas de fusión y un crecimiento vertiginoso del índice de fluidez ratifican la

ruptura de cadenas sufridas por el polipropileno con la dosis de irradiación. Por otra parte se detectó en las técnicas de DSC, Ensayos de tracción, FTIR, MFI y colorimetría que la mezcla con SBS en parte hubo ruptura de cadenas y por otra parte hizo un efecto de pantalla contra los efectos de la irradiación sobre la mezcla.

» Como conclusión general se pudo realizar la vulcanización del elastómero presente en la mezcla con la irradiación tipo gamma.

### **RECOMENDACIONES**

» Como recomendación para trabajos futuros se podría intentar irradiar el elastómero únicamente y posteriormente mezclarlo con el termoplástico y estudiar la compatibilidad de resultados con el presente trabajo.

## 2.4 Bibliografía

- **Askland, D.**, "La ciencia e ingeniería de los materiales", Grupo Editorial Iberoamericana (1987)
- **A. Vishwa Prasad, R. P. Singh.**, " Photooxidative Degradation of Styrenic Polymers: <sup>13</sup>C-NMR and Morphological changes upon Irradiation" Journal of Polymers Science. Vol.70. 637-645. (1998).
- **Billmeyer F.**, "Ciencia de los Polímeros", Editorial Reverté, 2ª edición, Barcelona (1975)
- **Chapiro A.**, "Radiation chemistry of polymeric systems". Interscience, London, 1962.
- **El-Zaher N.A.**, "Study of the effect of ultraviolet radiation on some physical properties of Dralon fabric" Polym. Plast. Technol. Eng. 40(5), 689-702 (2001).
- **García, J.**, "Sistemas Acelerantes para formulaciones de goma" , Cámara Venezolana de la Goma (CAVEGO), Caracas, 1997.
- **Jasso C. y Laguna O.**, "Mezclas Poliméricas de Fases Continuas. Parte I: Concepción, Síntesis y Aplicaciones", Revista de Plásticos Modernos, N° 451, 71-79 (1994).
- **Haslam J. , Willis H. A. y Squirrell DCM**, "Identification and Analysis of Plastics", Iliffe, 2ª Edición, Londres 1972

- **H. M. Abou Zeid et al.** "Structure-Property Behavior of Polyethylene Exposed to Different Types of Radiation". Journal of Applied Polymer Science, Vol. 75, 179-200 (2000)-
- **Madhumita S., G.N. Mathur.**, "Studies on the Dynamically Vulcanized Polypropylene (PP)/Butadiene Styrene Block Copolymer (SBS) Blends: Mechanical Properties". Journal of Applied Polymer Science. Vol. 65. 2691-2701, (1997a).
- **Madhumita S., G.N. Mathur.**, "Studies on the Dynamically Vulcanized Polypropylene (PP)/Butadiene Styrene Block Copolymer (SBS) Blends: Rheological Properties". Journal of Applied Polymer Science. Vol. 65. 2703-2713 (1997b).
- **Madhumita S., G.N. Mathur.**, "Studies on the Dynamically Vulcanized Polypropylene (PP)/Butadiene Styrene Block Copolymer (SBS) Blends: Crystallization and Thermal Behavior". Journal of Applied Polymer Science. Vol.71. 151-161 (1999).
- **Martínez de las Marías P.**, "Química y Física de los altos polímeros y materias plásticas", Editorial Alambra, Madrid, 1972.
- **Morton M.** "Introduction to Rubber Technology" Van Nostrand Reinhold Company. 7<sup>a</sup> edición. 1969. NY, N.Y.
- **Nakanishi K., Solomon P.** "Infrared Absorption Spectroscopy" Holden-Day, San Francisco, 1977, pp 17-25, 42-47.
- **Nielsen, L.E.** "Mechanical Properties of Polymer and Composites" Decker. New York. 1974.

- **Rong G.**, "Structure and Morphology of Isotactic Polypropylene Functionalized by electron Beam Irradiation" Journal of Applied Polymer Science. Vol. 76., 75-82, (2000)
- **Wade, L.G.** "Química Orgánica" 2ª edición. Editorial Prentice may Hispanoamericana, S.A. 1993
- **Schnabel W. et al.** "Termal degradation of polystyrene, poly (1,4-butadiene) and copolymers of styrene and 1,4-butadiene irradiated under air or argon with <sup>60</sup>Co-γ-rays" Polymer Degradation and Stability. Vol. 63. 365-375. (1999)
- **Silva P. et al.** "Characterization by EPR of radicals en HDPE, PA6 and HDPE/PA6 blend irradiated with gamma rays" Revista Mexicana de Física (2002).
- **Zaharescu T. et al.** "DSC studies on specific heat capacity of irradiated ethylene-propylene elastomers-II. EPDM". Polymer Degradation and Stability. Vol. 61. 383-387. (1998).
- **Zaharescu T. et al.** "Radiation processing of polyolefin blends II. Mechanical properties of EPDM-PP blends". Polymer Degradation and Stability. Vol. 66. 5-8. (1999).

**ANEXO A. Fotografías de probetas para el estudio de colorimetría.**

Figura N° A1. Diferencias de color para probetas de PP puro sometida a 25 kGy.

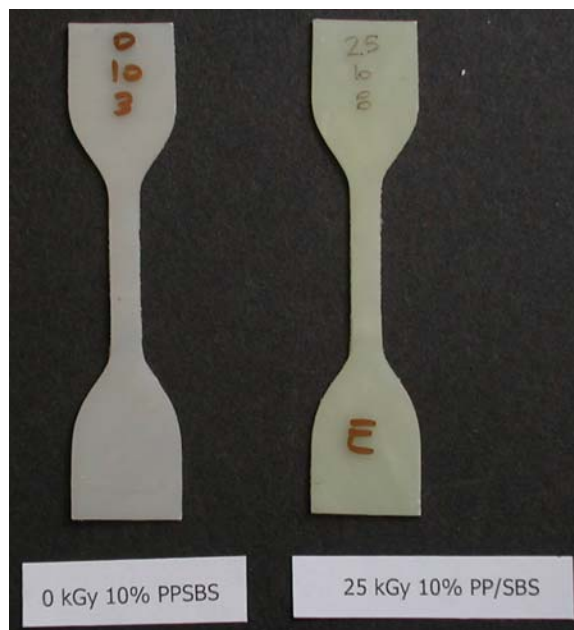


Figura N° A2. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 10% de SBS sometida a 25 kGy.



Figura N° A3. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 20% de SBS sometida a 25 kGy.

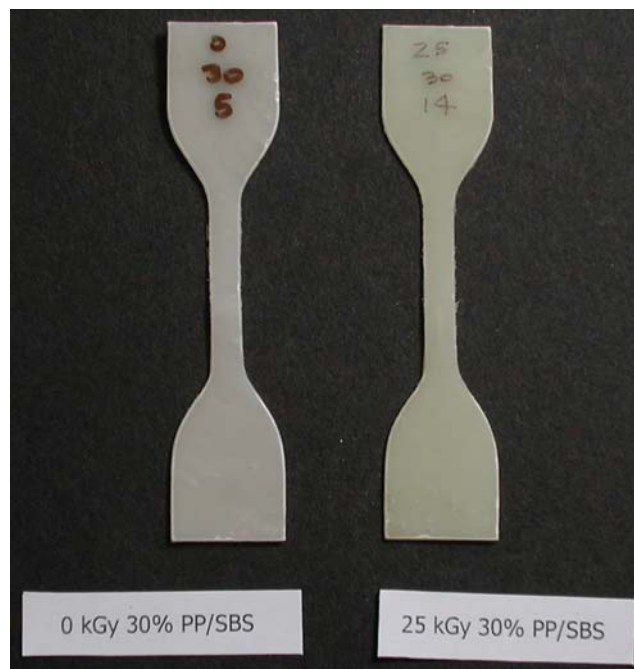


Figura N° A4. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 30% de SBS sometida a 25 kGy.



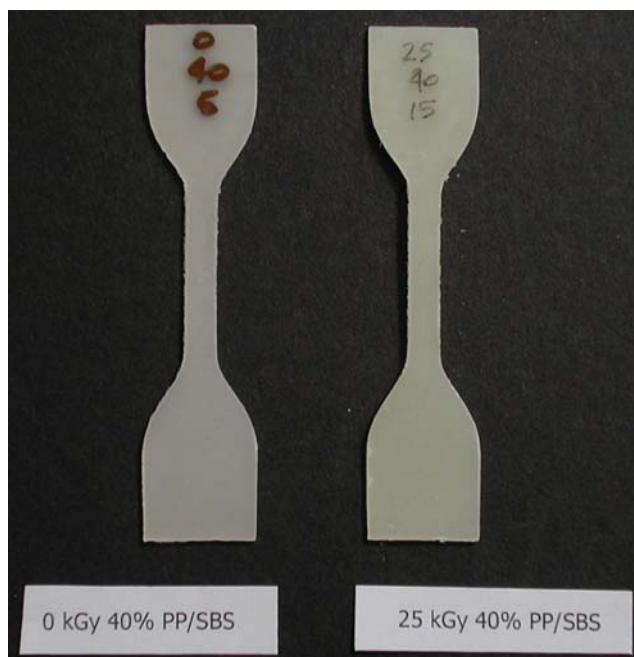


Figura N° A5. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 40% de SBS sometida a 25 kGy.



Figura N° A6. Diferencias de color para probetas de PP puro sometida a 100 kGy.



Figura N° A7. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 10% de SBS sometida a 100 kGy.



Figura N° A8. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 20% de SBS sometida a 100 kGy.

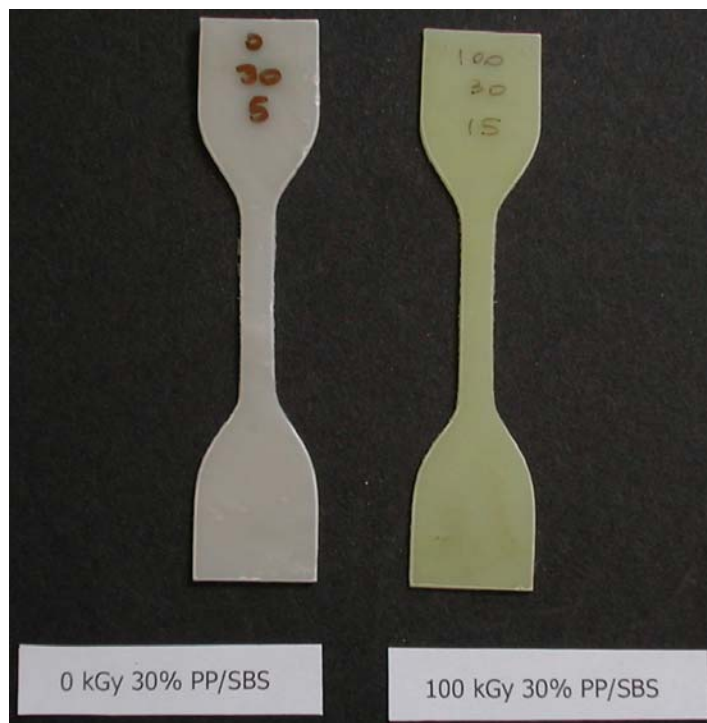


Figura N° A9. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 30% de SBS sometida a 100 kGy.

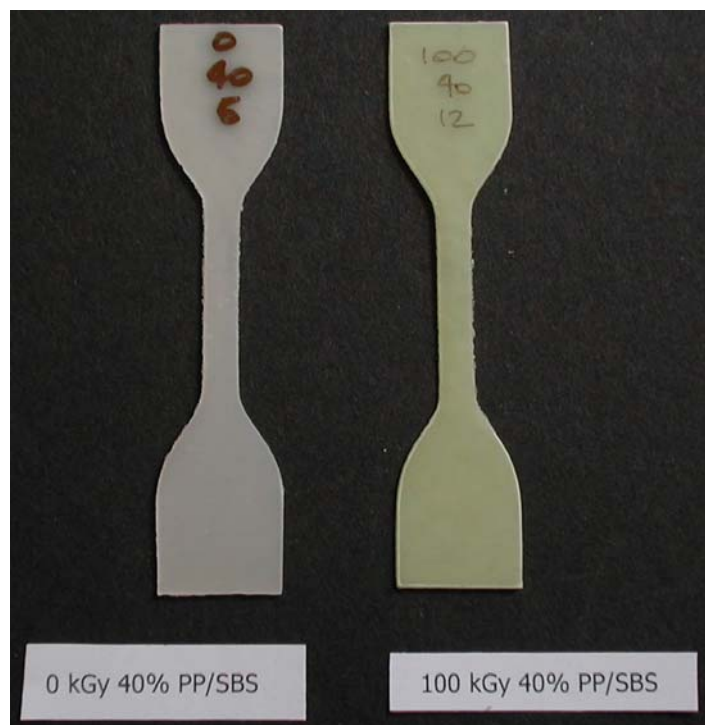


Figura N° A10. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 40% de SBS sometida a 100 kGy.



Figura N° A11. Diferencias de color para probetas de PP puro sometida a 627 kGy.

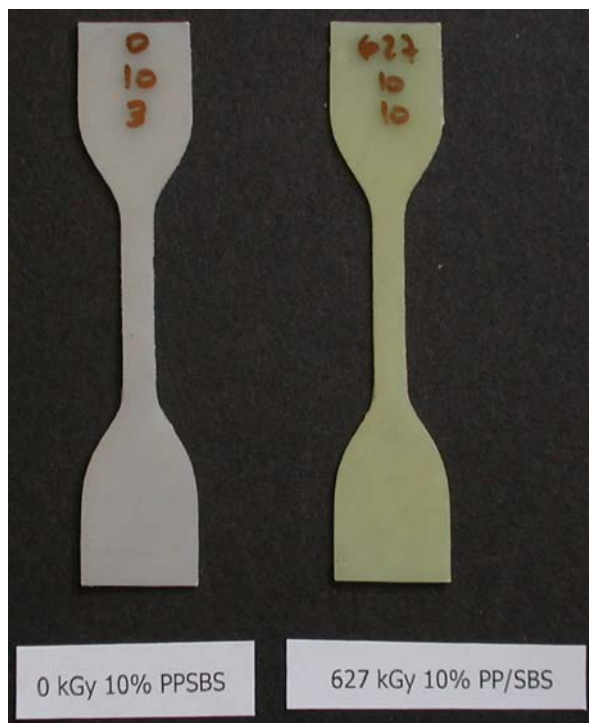


Figura N° A12. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 10% de SBS sometida a 627 kGy.



Figura N° A13. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 20% de SBS sometida a 627 kGy.



Figura N° A14. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 30% de SBS sometida a 627 kGy.



Figura N° A15. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 40% de SBS sometida a 627 kGy.



Figura N° A16. Diferencias de color para probetas de PP puro sometida a 934 kGy.

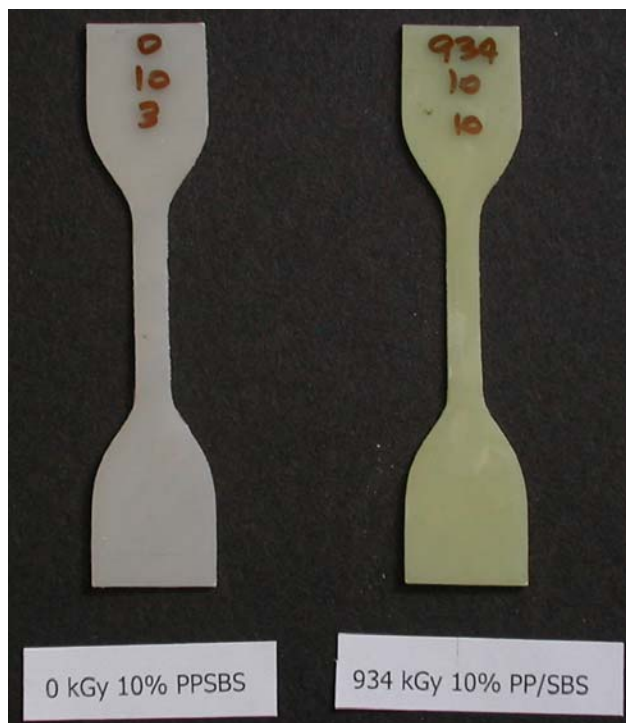


Figura N° A17. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 10% de SBS sometida a 934 kGy.



Figura N° A18. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 20% de SBS sometida a 934 kGy.



Figura N° A19. Diferencias de color para probetas de una mezcla con 30% de SBS sometida a 934 kGy.



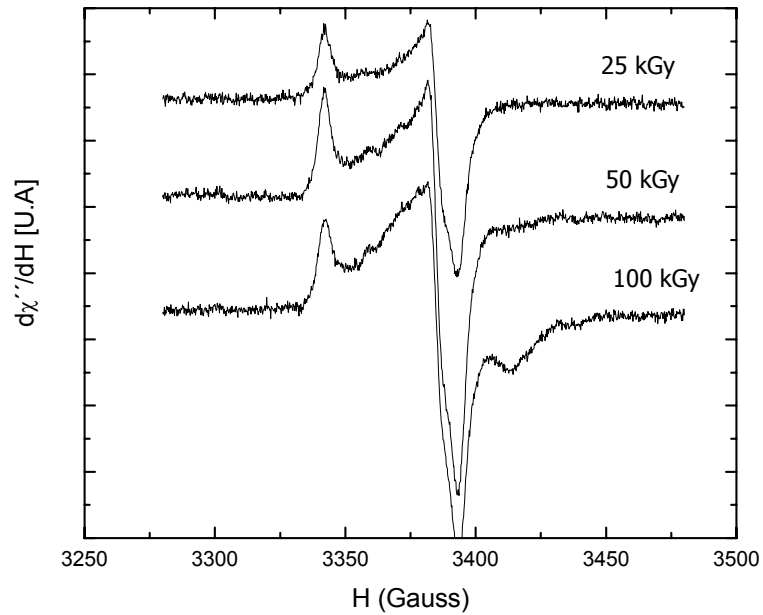
**Anexo B****Espectros de Resonancia Paramagnética Eletrónica**

Figura N° B1 Espectro de EPR para una mezcla de PP puro en función de la dosis de irradiación

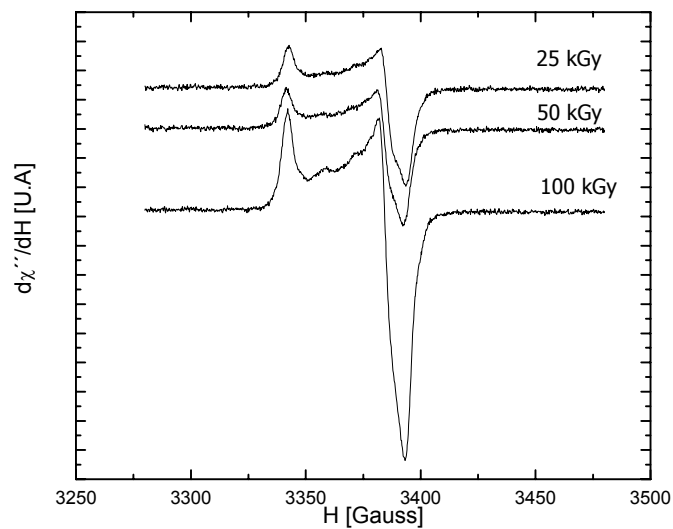


Figura N° B2 Espectro de EPR para una mezcla con 10% de SBS en función de la dosis de irradiación

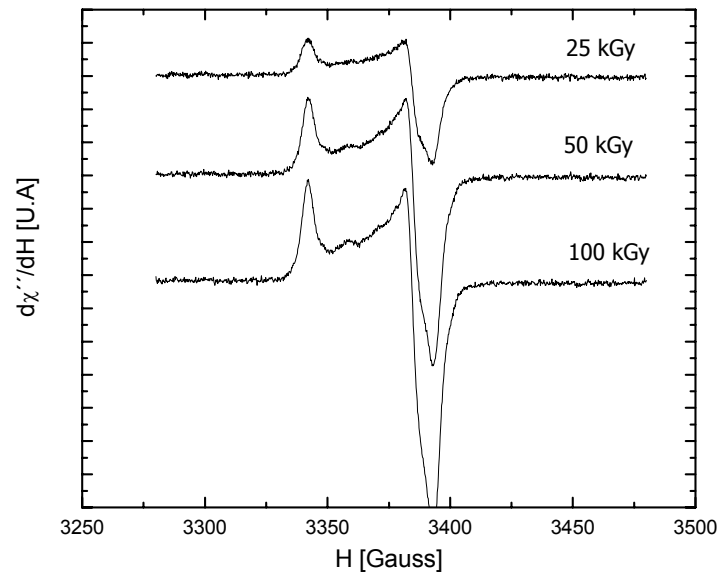


Figura N° B3 Espectro de EPR para una mezcla con 20% de SBS en función de la dosis de irradiación

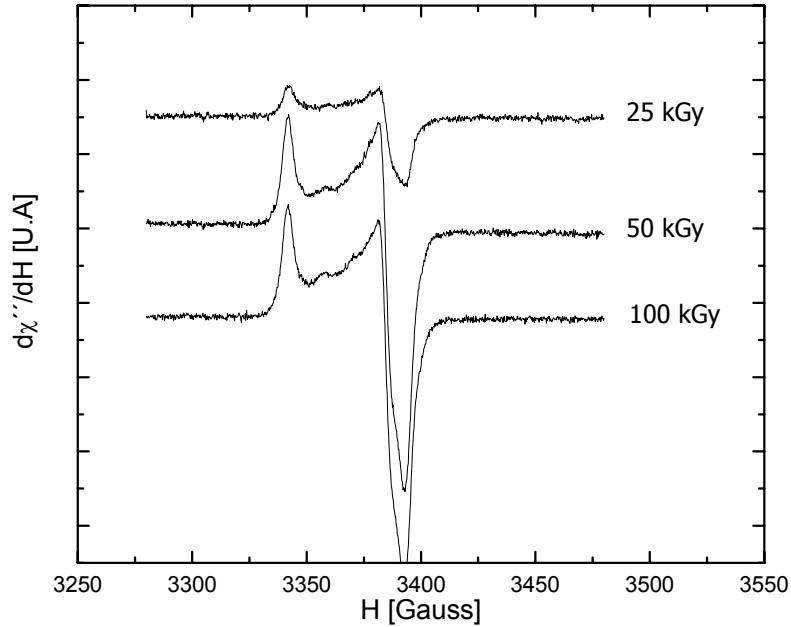


Figura N° B4 Espectro de EPR para una mezcla con 30% de SBS en función de la dosis de irradiación

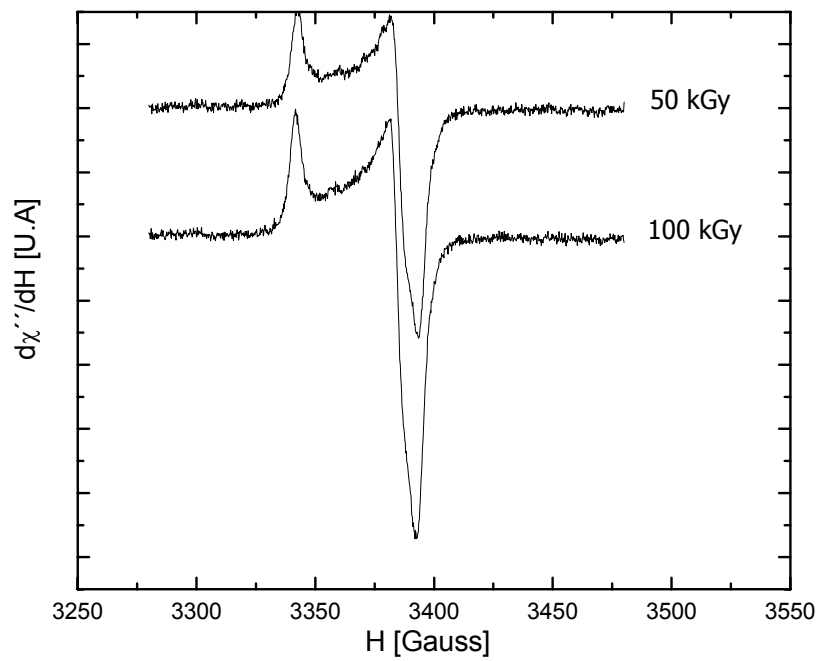


Figura N° B5 Espectro de EPR para una mezcla con 40% de SBS en función de la dosis de irradiación

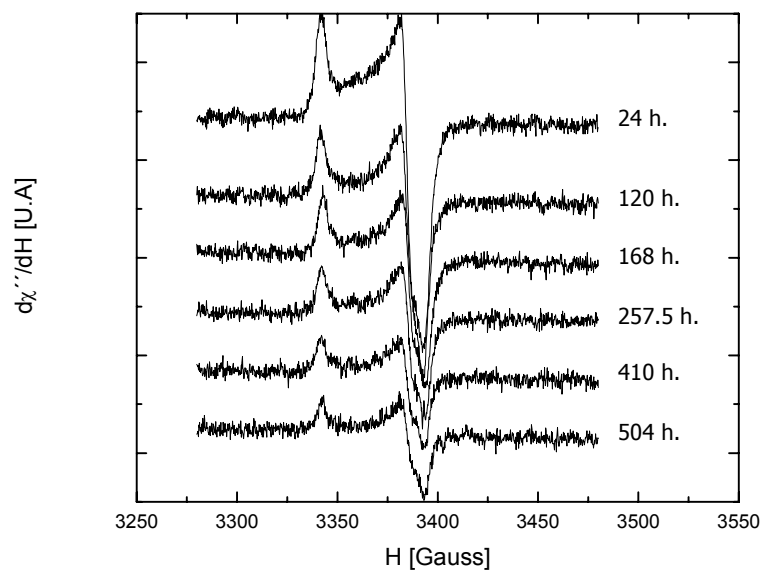


Figura N° B6 Espectro de EPR para una mezcla con 20% de SBS a 25 kGy en función del tiempo.

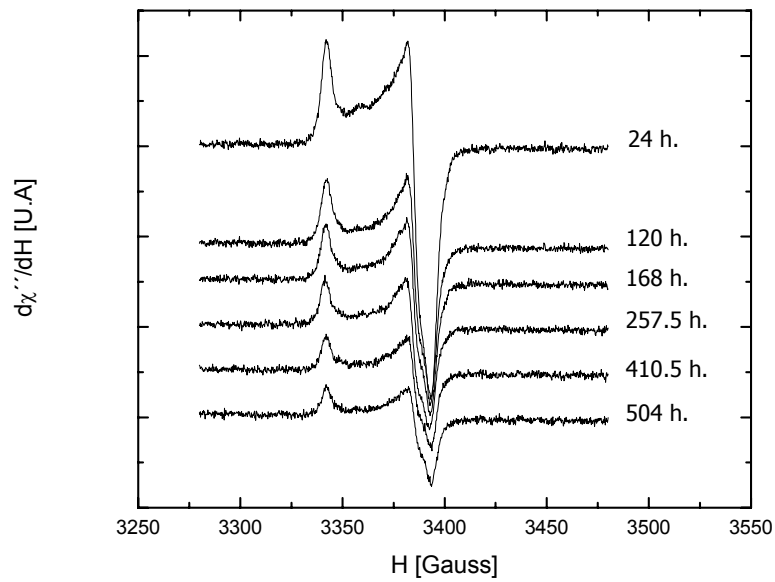


Figura N° B7 Espectro de EPR para una mezcla con 20% de SBS a 50 kGy en función del tiempo.

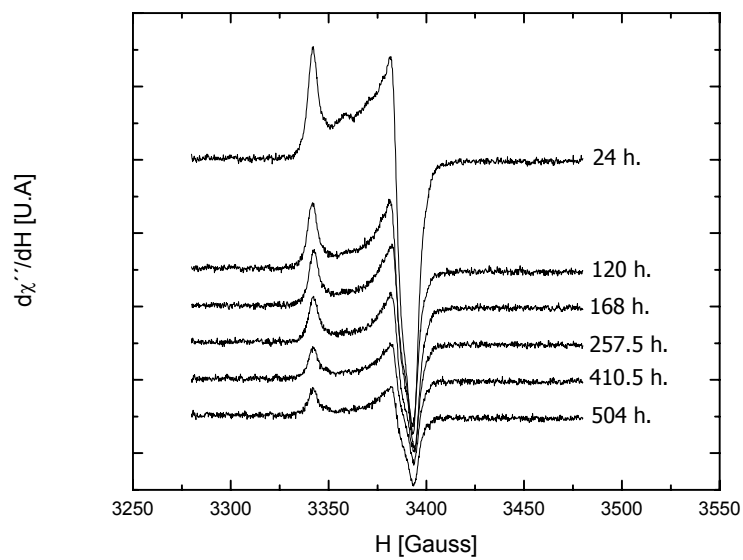


Figura N° B8 Espectro de EPR para una mezcla con 20% de SBS a 100 kGy en función del tiempo.

## ANEXO C Valores de los parámetros cinéticos.

Energías de activación y órdenes de reacción global según los diferentes métodos: Horowitz-Metzger (H-M), Cotas-Redfern (C-R), Kvelen-Heerden-Huntjens (K-H-H), McCallum-Tanner (M-T), Mahusudanan-Krusnan-Ninan (M-K-N), Dharwadkar-Karkhanavala (D-K), Analítico (A), Clásico (C) y Reich-Stivala (R-S).

Método	Ea (kJ/mol)	Orden de reacción n (adim.)	Ajuste
H-M	196.8545	0.54	0.992
C-R	159.4069	0.38	0.988
K-H-H	177.0656	0.45	0.991
M-T	162.7576	0.36	0.990
M-K-N	159.859	0.38	0.988
D-K	182.4632	0.54	0.992
A	159.5595	0.38	0.988
C	278.7741	1.09	0.974
R-S	160.7024	0.39	0.989

Tabla N° C1 Parámetros cinéticos para la mezcla 0% PP/SBS a 25 kGy

Método	Ea (kJ/mol)	Orden de reacción n (adim.)	Ajuste
H-M	218.6259	0.56	0.996
C-R	174.2783	0.32	0.994
K-H-H	196.6717	0.44	0.995
M-T	178.5209	0.31	0.994
M-K-N	174.7425	0.32	0.994
D-K	269.8554	0.56	0.996
A	174.468	0.32	0.994
C	240.5254	0.94	0.985
R-S	175.1981	0.33	0.994

Tabla N° C2 Parámetros cinéticos para la mezcla 10% PP/SBS a 25 kGy

Método	Ea (kJ/mol)	Orden de reacción n (adim.)	Ajuste
H-M	140.76	0.01	0.997
C-R	115.20	0.01	0.993
K-H-H	127.69	0.01	0.996
M-T	119.40	0.01	0.994
M-K-N	115.72	0.01	0.993
D-K	131.05	0.01	0.997
A	115.35	0.01	0.993
C	170.43	0.46	0.988
R-S	115.55	0.01	0.993

Tabla N° C3 Parámetros cinéticos para la mezcla 20% PP/SBS a 25 kGy

Método	Ea (kJ/mol)	Orden de reacción n (adim.)	Ajuste
H-M	170.04	0.01	0.999
C-R	139.52	0.01	0.996
K-H-H	155.22	0.01	0.998
M-T	143.84	0.01	0.996
M-K-N	140.02	0.01	0.996
D-K	146.76	0.01	0.999
A	139.70	0.01	0.996
C	168.94	0.22	0.994
R-S	139.90	0.01	0.996

Tabla N° C4 Parámetros cinéticos para la mezcla 30% PP/SBS a 25 kGy

Método	Ea (kJ/mol)	Orden de reacción n (adim.)	Ajuste
H-M	184.26	0.42	0.997
C-R	142.68	0.18	0.995
K-H-H	163.82	0.3	0.996
M-T	146.31	0.16	0.995
M-K-N	143.13	0.18	0.995
D-K	224.93	0.42	0.997
A	142.82	0.18	0.995
C	209.82	0.89	0.976
R-S	142.99	0.18	0.995

Tabla N° C5 Parámetros cinéticos para la mezcla 40% PP/SBS a 25 kGy

Método	Ea (kJ/mol)	Orden de reacción n (adim.)	Ajuste
H-M	154.44	0.01	0.991
C-R	125.91	0.01	0.982
K-H-H	138.67	0.01	0.988
M-T	129.98	0.01	0.985
M-K-N	126.38	0.01	0.982
D-K	137.48	0.01	0.991
A	126.07	0.01	0.982
C	177.05	0.3	0.980
R-S	126.39	0.01	0.982

Tabla N° C6 Parámetros cinéticos para la mezcla 0% PP/SBS a 50 kGy

Método	Ea (kJ/mol)	Orden de reacción n (adim.)	Ajuste
H-M	212.66	0.42	0.998
C-R	169.46	0.2	0.997
K-H-H	188.46	0.31	0.998
M-T	173.65	0.19	0.997
M-K-N	169.93	0.2	0.997
D-K	194.87	0.42	0.998
A	169.63	0.2	0.997
C	211.06	0.58	0.995
R-S	169.88	0.2	0.997

Tabla N° C7 Parámetros cinéticos para la mezcla 10% PP/SBS a 50 kGy

Método	Ea (kJ/mol)	Orden de reacción n (adim.)	Ajuste
H-M	113.19	0.01	0.997
C-R	84.35	0.01	0.987
K-H-H	98.27	0.01	0.993
M-T	87.90	0.01	0.989
M-K-N	84.80	0.01	0.987
D-K	116.21	0.01	0.997
A	84.44	0.01	0.987
C	118.75	0.25	0.991
R-S	84.63	0.01	0.987

Tabla N° C8 Parámetros cinéticos para la mezcla 20% PP/SBS a 50 kGy

Método	Ea (kJ/mol)	Orden de reacción n (adim.)	Ajuste
H-M	163.47	0.01	0.998
C-R	134.41	0.01	0.992
K-H-H	148.27	0.01	0.996
M-T	138.59	0.01	0.993
M-K-N	134.88	0.01	0.992
D-K	145.98	0.01	0.998
A	134.56	0.01	0.992
C	166.26	0.12	0.996
R-S	134.83	0.01	0.992

Tabla N° C9 Parámetros cinéticos para la mezcla 30% PP/SBS a 50 kGy

Método	Ea (kJ/mol)	Orden de reacción n (adim.)	Ajuste
H-M	143.51	0.34	0.997
C-R	102.89	0.04	0.994
K-H-H	122.78	0.19	0.996
M-T	106.22	0.02	0.995
M-K-N	103.34	0.04	0.994
D-K	170.16	0.34	0.997
A	103.00	0.04	0.994
C	159.04	0.8	0.976
R-S	103.42	0.05	0.994

Tabla N° C10 Parámetros cinéticos para la mezcla 40% PP/SBS a 50 kGy

Método	Ea (kJ/mol)	Orden de reacción n (adim.)	Ajuste
H-M	138.4189	0.25	0.995
C-R	97.652	0.01	0.992
K-H-H	113.9541	0.06	0.994
M-T	101.3303	0.01	0.993
M-K-N	98.11401	0.01	0.992
D-K	171.0137	0.25	0.995
A	97.76234	0.01	0.992
C	157.5222	0.88	0.963
R-S	97.89679	0.01	0.992

Tabla N° C11 Parámetros cinéticos para la mezcla 0% PP/SBS a 100 kGy

Método	Ea (kJ/mol)	Orden de reacción n (adim.)	Ajuste
H-M	232.09	0.7	0.996
C-R	187.89	0.51	0.995
K-H-H	205.07	0.6	0.996
M-T	192.23	0.5	0.995
M-K-N	188.36	0.51	0.995
D-K	256.34	0.7	0.996
A	188.12	0.51	0.995
C	280.72	1.23	0.972
R-S	188.90	0.52	0.995

Tabla N° C12 Parámetros cinéticos para la mezcla 10% PP/SBS a 100 kGy

Método	Ea (kJ/mol)	Orden de reacción n (adim.)	Ajuste
H-M	173.29	0.32	0.996
C-R	133.73	0.12	0.993
K-H-H	150.43	0.22	0.995
M-T	137.28	0.1	0.994
M-K-N	134.20	0.12	0.993
D-K	182.92	0.32	0.996
A	133.88	0.12	0.993
C	219.78	0.81	0.984
R-S	134.53	0.13	0.993

Tabla N° C13 Parámetros cinéticos para la mezcla 20% PP/SBS a 100 kGy

Método	Ea (kJ/mol)	Orden de reacción n (adim.)	Ajuste
H-M	208.23	0.56	0.997
C-R	164.76	0.37	0.996
K-H-H	192.89	0.47	0.996
M-T	168.98	0.36	0.996
M-K-N	165.29	0.37	0.996
D-K	223.96	0.56	0.997
A	164.97	0.37	0.996
C	244.35	1.04	0.975
R-S	165.19	0.37	0.996

Tabla N° C14 Parámetros cinéticos para la mezcla 30% PP/SBS a 100 kGy

Método	Ea (kJ/mol)	Orden de reacción n (adim.)	Ajuste
H-M	174.90	0.5	0.996
C-R	134.75	0.31	0.994
K-H-H	154.97	0.4	0.995
M-T	138.76	0.3	0.995
M-K-N	135.24	0.31	0.994
D-K	202.41	0.5	0.996
A	134.96	0.31	0.994
C	228.71	1.05	0.973
R-S	135.60	0.32	0.994

Tabla N° C15 Parámetros cinéticos para la mezcla 40% PP/SBS a 100 kGy



## ANEXO D. Termogramas de las diferentes mezclas de PP/SBS a diferentes dosis.

Termograma de las diferentes mezclas a 25 kGy

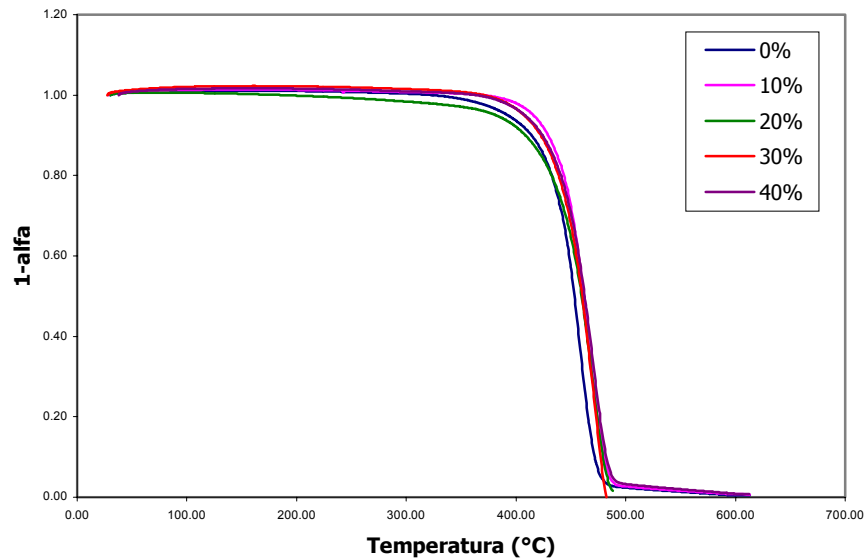


Figura N° D1 Termograma para todas las mezclas a 25 kGy

Termograma de diferentes concentraciones a 50 kGy

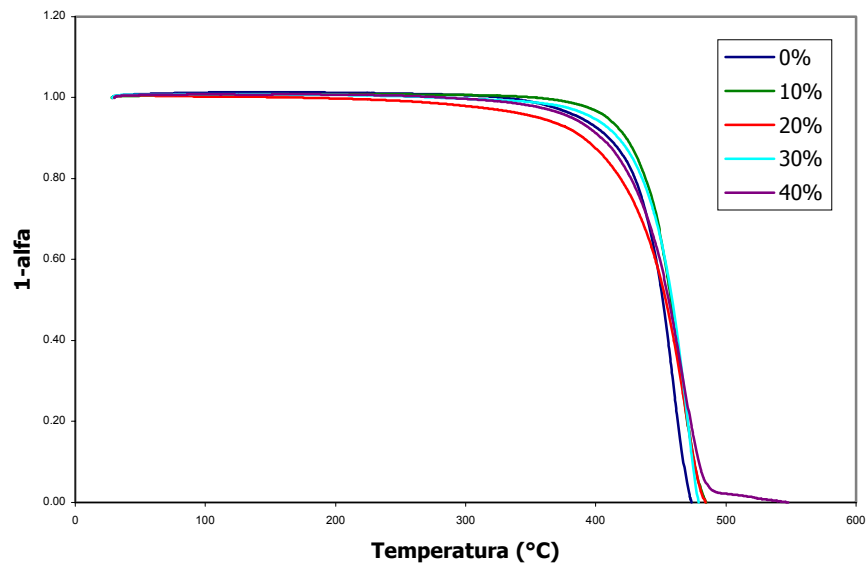


Figura N° D2 Termograma para todas las mezclas a 50 kGy

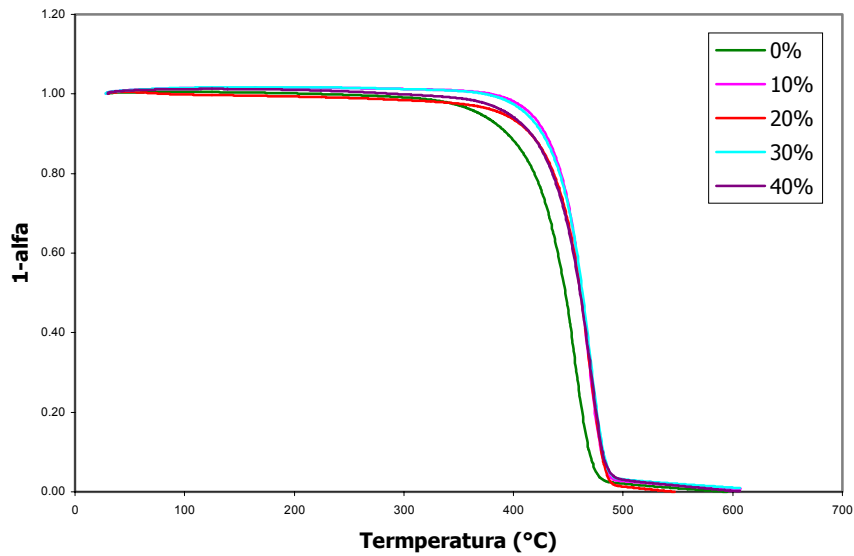
**Termograma de diferentes concentraciones a 100 kGy**

Figura N° D3 Termograma para todas las mezclas a 100 kGy

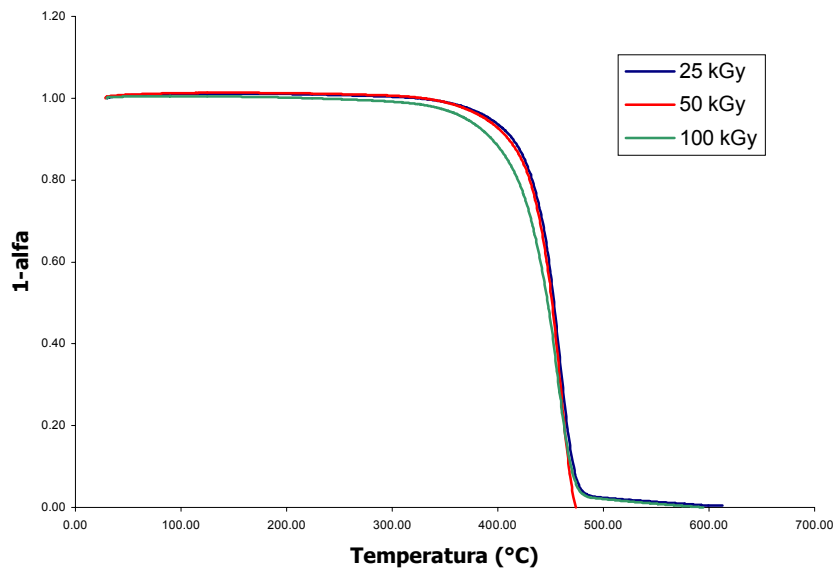
**Termograma para PP a diferentes dosis**

Figura N° D4. Termograma para PP puro a diferentes dosis de irradiación

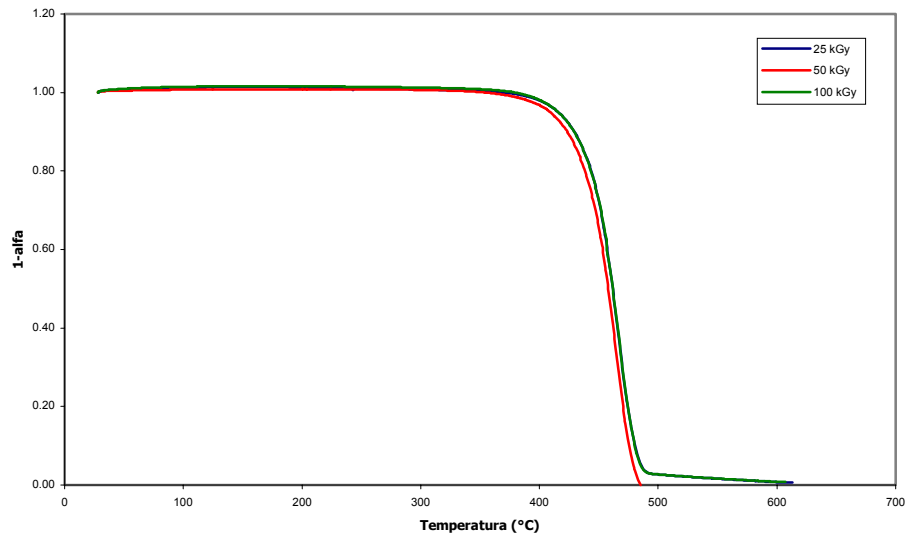
**Termograma para una mezcla de 10% SBS a diferentes dosis**

Figura N° D5. Termograma para una mezcla con 10% de SBS diferentes dosis de irradiación

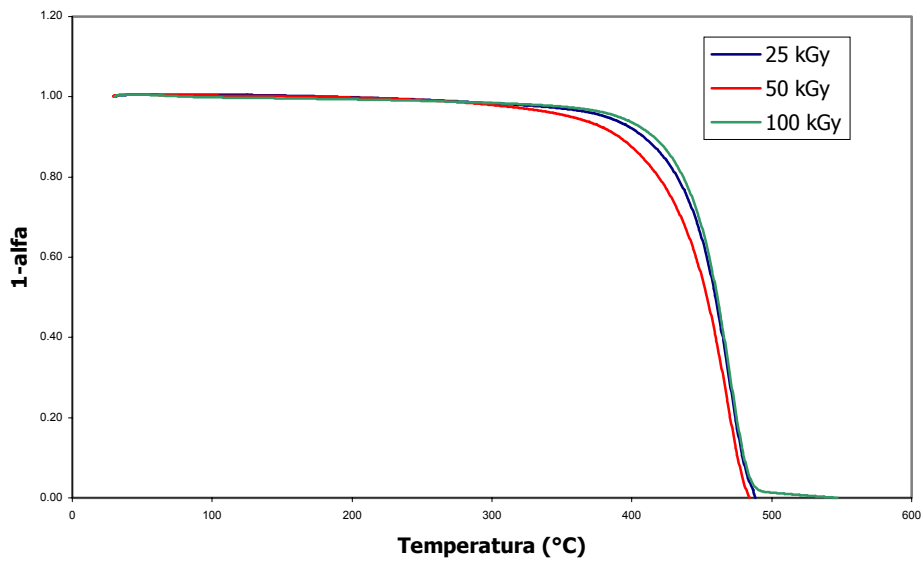
**Termograma para una mezcla 20% SBS a diferentes dosis**

Figura N° D6. Termograma para una mezcla con 20% de SBS a diferentes dosis de irradiación

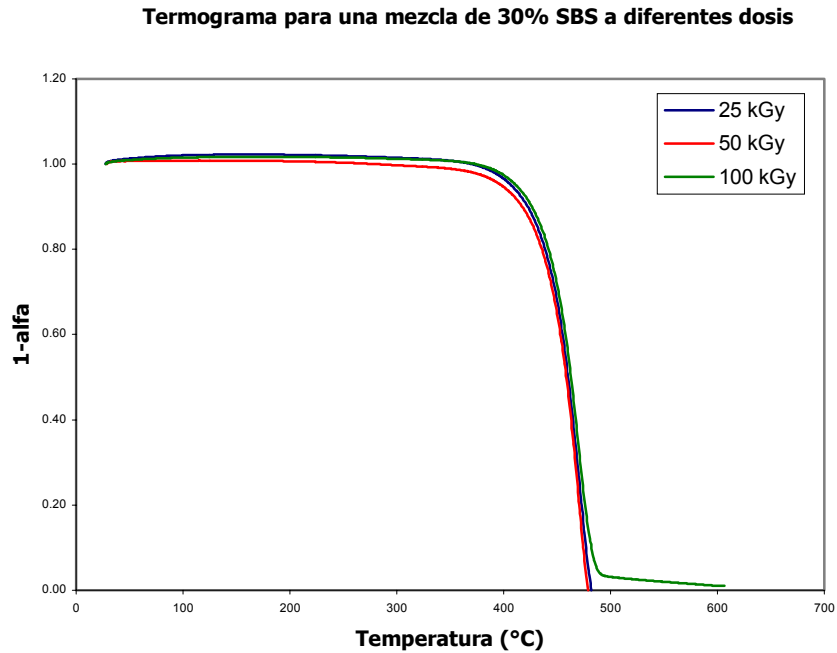


Figura N° D7. Termograma para una mezcla con 30% de SBS a diferentes dosis de irradiación

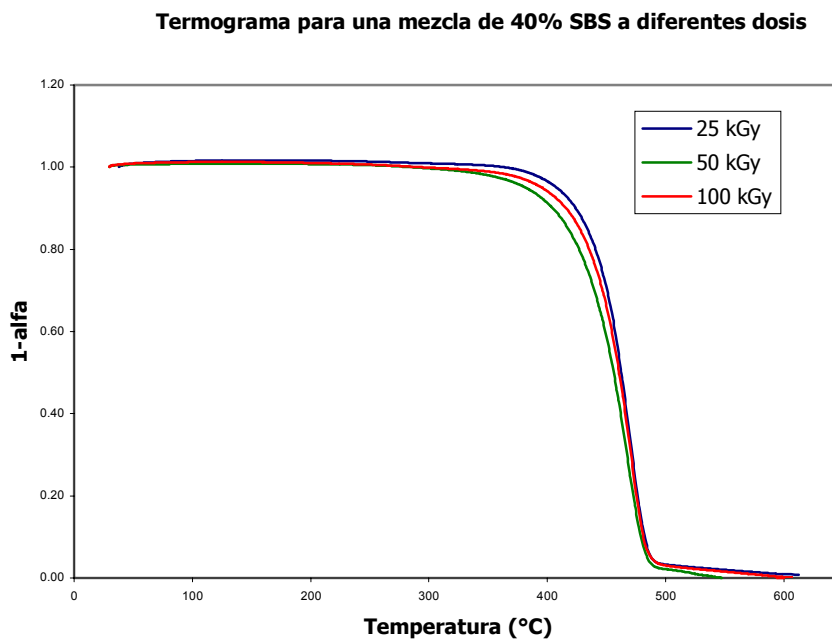


Figura N° D8. Termograma para una mezcla con 40% de SBS a diferentes dosis de irradiación

## **ANEXO E. CLASIFICACIÓN DE ELASTÓMEROS.**

Clasificación de los Elastómeros según norma ASTM-D2000

El sistema de clasificación de elastómeros ASTM D2000 se considera generalmente como un medio de ubicación de los diferentes tipos de elastómeros comerciales en función de sus propiedades físicas y resistencias en ciertos ambientes. Está basado en la premisa de que las propiedades de todos los productos elastoméricos pueden agruparse en designación y características. Estas designaciones se determinan por los TIPOS, basados en la resistencia al envejecimiento térmico, y por las CLASES, basadas en resistencia al hinchamiento por aceites.

<b>TIPO</b>	<b>Temperatura de prueba, (°C)</b>
A	70
B	100
C	125
D	150
E	175
F	200
G	225
H	250
J	275

Tabla N° 19. Requerimientos básicos para establecer el TIPO por temperatura

Clasificación de los elastómeros en base a su composición química (Norma ISO 1629)

- M Elastómeros que tienen cadenas saturadas del tipo polimetileno
- N Elastómeros que tienen Nitrógeno en la cadena polimérica
- O Elastómeros que tienen Oxígeno en la cadena polimérica
- Q Elastómeros con Silicio y Oxígeno en la cadena polimérica
- R Elastómeros con cadenas carbonadas insaturadas, como por ejemplo caucho natural y caucho sintético derivados al menos parcialmente, de dienos conjugados
- T Elastómeros con Azufre en la cadena polimérica
- U Elastómeros que tienen Carbono, Oxígeno y Nitrógeno en la cadena polimérica
- Z Elastómeros con Fósforo y Nitrógeno

Designaciones

- ACM Caucho Acrílico
- CSM Polietileno Clorosulfonado
- EAM Caucho Etileno-Acrílico (Copolímero)
- EPDM Caucho Etileno-Propileno-Dieno (Terpolímero)
- EPM Caucho Etileno-Propileno (Copolímero)
- CO Caucho de Epiclorhidrina
- ECO Caucho Etileno-Epiclorhidrina (Copolímero)
- BR Caucho de Polibutadieno
- CR Caucho de Policloropreno
- IIR Caucho de Isopreno-Isobutileno (Caucho Butilo)
- IR Caucho de Poliisopreno
- NBR Caucho de Acrilonitrilo-Butadieno

- NR Caucho Natural
- SBR Caucho de Estireno-Butadieno
- XNBR Caucho Nitrilo carboxilado
- HNBR Caucho Nitrilo Hidrogenado
- FMQ Caucho de Silicona que tiene metilo y flúor como grupos sustituyentes en la cadena polimérica
- FVMQ Caucho de Silicona que tiene metil, vinil y flúor como grupos sustituyentes en la cadena polimérica
- VMQ Caucho de Silicona que tiene metil y vinil como grupos sustituyentes en la cadena polimérica
- AU Caucho de Poliéster uretano
- EU Caucho de Poliéter uretano
- FZ Caucho de Polifosfaceno

<b>TIPO</b>	<b>Hinchamiento máximo en Volumen, %</b>
A	Sin requisito
B	140
C	120
D	100
E	80
F	60
G	40
H	30
J	20
K	10

Tabla N° 20 Requerimientos básicos para establecer la CLASE por hinchamiento en volumen

	N° 1	N° 2	N° 3
Punto anilina, °C	124.0 ± 1.0	93.0 ± 3.0	70.0 ± 1.0
Viscosidad cinemática, (cSt)	18.7 – 21.0	19.2 – 21.5	31.9 – 34.1
	Parafínico	Parafínico/Nafténico	Aromático/Nafténico

Tabla N° 21. Aceites referencia ASTM