

Investigaciones RES en la degradación de la mezcla PS/PP (80/20) con 20wt% de SBS, bajo irradiación gamma, después de 5 años de almacenamiento en aire.

Davidson, E. (1); Reyes-Romero, J. (2); Moronta, D. (3); Sciamanna, R. (4).

ESR investigations in the degradation PS/PP (80/20) blend with 20wt% from SBS, under gamma irradiation, after of 5 years of storage in air.

Abstract

The additives are intended to increase the lifetime of the polymers. However the exposition to nuclear radiations and the oxidative atmosphere storage induces chemical changes of the additives added to macromolecules which generate modifications in its physical and chemical properties that affect the stability of these materials. In this paper our attention is focused on the degradation processes induced by ageing and gamma irradiation on polystyrene/polypropylene (PS/PP) (80/20) blends with and without compatibilizer styrene-butadiene-styrene (triblock SBS) at 20wt % after 5 years of air storage irradiated with gamma rays from a ^{60}Co source at a dose rate of 4.8 kGy/h and at a integral irradiation dose of 10, 25 and 50 kGy in the presence of air at room temperature ($RT = 298^\circ\text{K}$). The effect of ageing and gamma irradiation on the polymers studied was measured by electron spin resonance (ESR) spectroscopy 7 days after the gamma irradiation. The dependence of resonance line, Hpp, the resonance line shape, K, and the free radical concentration (S%) versus integral dose, is investigated. The free radicals concentration, S%, has been estimated, for a group of single lines characterized by the same giromagnetic factor, g. The nature of the free radicals is discussed.

Key words: Polymers blends, Electron Spin Resonance, Polypropylene, Polystyrene, Irradiated Polymers, Gamma Irradiation.

Resumen

Los aditivos tienen como propósito aumentar la vida útil de los polímeros. Sin embargo, la exposición a radiaciones nucleares y el almacenamiento en atmósfera oxidante induce a cambios químicos de los aditivos añadidos al polímero que generan modificaciones en sus propiedades físicas y químicas afectando la estabilidad de estos materiales. En este trabajo estudiamos los procesos de degradación inducida por irradiación gamma sobre el envejecimiento de la mezcla poliestireno/polipropileno (PS/PP) (80/20) con y sin compatibilizante de estireno-butadieno-estireno (SBS tribloque) en 20wt% después de 5 años de almacenamiento en aire, irradiado con rayos gamma provenientes de una fuente de ^{60}Co , a una tasa de dosis de 4,8 kGy/h, a dosis de irradiación integrales de 10, 25 y 50 kGy, en presencia de aire a temperatura ambiente ($RT \sim 298^\circ\text{K}$). El efecto de la irradiación gamma y el envejecimiento de los polímeros bajo estudio se midió mediante la espectroscopia de resonancia de espín electrónico (RES) 7 días después de la irradiación gamma. La dependencia de la línea de resonancia, Hpp, la forma de resonancia de línea, K, y la concentración de radicales libres (%S) en función de la dosis integral, fueron investigadas. La concentración de radicales libres %S, se ha estimado para un grupo de líneas simples caracterizado por el mismo factor giromagnética, g. La naturaleza de los radicales libres es discutida.

Palabras clave: mezclas de polímeros, resonancia de espín electrónico, polipropileno, poliestireno, polímeros irradiados, la irradiación gamma.

(1) Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CENIIT), Universidad Nacional de la Rioja, La Rioja, República Argentina. E-mail: davidsonher@yahoo.com. (2) Escuela Básica, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela. (3) Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela. (4) Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Introducción

El uso de aditivos en los polímeros tiene la importancia que permite mejorar las propiedades de estos materiales bajo condiciones de uso, principalmente cuando son macromoléculas de gran interés comercial como las poliolefinas y el poliestireno. Por otro lado el uso de las radiaciones nucleares es una alternativa para modificar su estructura a los fines de extender su campo de uso a todos los niveles en la ciencia y la industria (Albano et al, 2001 y Chapiro, 1962). El éxito del uso de las radiaciones se basa en la introducción de energía en los polímeros que promueve variaciones estructurales, donde existe una competencia entre los mecanismos de reticulación (entrecruzamiento), ruptura de la cadena e injerto (Albano et al, 2001; Chapiro et al, 1962 y Rånby y Rabek, 1977), que generan la producción de radicales libres causando una serie de cambios con el propósito de mejorar las propiedades de las macromoléculas.

Debido a la importancia comercial, tecnológica y científica de las poliolefinas y el poliestireno, estos polímeros han sido ampliamente investigados, ya que la irradiación gamma induce modificaciones moleculares, que conducen a una expansión en la gama de usos de estos materiales. (Zhang et al, 1999 y Reyes et al, 2003).

El uso de una herramienta potente como la espectroscopia de RES, permite la identificación cualitativa y cuantitativa de los radicales libres y los procesos de degradación de las macromoléculas (Rånby y Rabek, 1977). Para el estudio tomamos como referencia los parámetros del análisis RES (factor de asimetría (K), el ancho pico a pico (Hpp) y la intensidad de la línea de resonancia (I), el factor giromagnético (g), la estructura hiperfina (a) y la concentración de radicales libres (S). En esta investigación hemos utilizado el análisis de RES, para evaluar el efecto de la irradiación gamma a la temperatura ambiente de 298° K, para el PP, PS con y sin antioxidante recyclostab 811 al 0,1wt% y la mezcla PS/PP (80/20) con antioxidante 0,1% en peso de recyclostab 811, con y sin compatibilizante al 20wt% SBS (Styrolux 48% en peso y Stereon 43% en peso) a bajas dosis de radiación (10, 25 y 50 kGy), después de 5 años de almacenamiento en atmósfera de aire.

Materiales y métodos

Los polímeros utilizados en esta investigación fueron polipropileno J-300 (MFI = 1,6 g/10 min, a 200°C y 5 kg de carga), suministrado por PROPILVEN; poliestireno (PS) (MFI = 2,3g/10 minutos a 200°C y 5 kg de carga) suministrado por ESTIZULIA y los copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno, SBS-Styrolux (MFI = 11g / 10 minutos a 200°C y 5 kg de carga 48% en peso de estireno) y SBS Stereon (MFI = 11g/10 minutos a 200°C y 5 kg de carga 43% en peso de estireno) suministrados por BASF. Recyclostab 811 de Ciba Geigy se añadió a estos polímeros como un aditivo para inhibir o retardar los procesos de descomposición.

Las mezclas se prepararon en una proporción 80/20 de porcentaje en peso de PS/PP. La cantidad de copolímero de estireno-butadieno-estireno fue de 20wt% con respecto a la mezcla y un agente fue usado como modificador en la mezcla. Estas consideraciones se basaron en investigaciones anteriores sobre el comportamiento mecánico de las mezclas PS/PP (80/20) con SBS a 7,5wt% y sin compatibilizante (Sciamanna et al, 1999).

Las mezclas fueron irradiadas con rayos gamma provenientes de una fuente de ^{60}Co en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) utilizando dosis integrales de 10, 25 y 50 kGy, a una tasa de dosis de 4,8 kGy/h, después de 5 años de almacenamiento en atmósfera de oxígeno a 298K. Las medidas experimentales se hicieron 7 días después de la irradiación y de almacenamiento en aire. Las mediciones mediante el análisis de Resonancia Electrónica de Spín (RES), fueron realizadas utilizando un espectrómetro modelo Varian E-line-X, a una frecuencia de modulación de 100 KHz. El estudio se realizó a la temperatura ambiental de 298K, en presencia de aire dentro de una cavidad rectangular TE-102, con niveles de potencia y de frecuencia del generador de micro-onda de 1 mW y 9,53 GHz, respectivamente, para evitar la saturación de los posibles radicales libres, principalmente los alquilos y alilos (Jahan y Durant, 2005). Se utilizó el strong pitch como marcador de campo.

Resultados y Discusión

Los espectros RES de PP y PP 0,1wt% recyclostab 811, se muestran en las figuras 1a-b, respectivamente. No se observa señal alguna a 0 kGy, mientras que a las dosis integrales des 10, 25 y 50 kGy se observa un singlete asimétrico. Los valores de la constante giroscópica g (tabla 1) para PP y PP con 0,1wt% recyclostab 811 corresponden a la presencia de los radicales alquil peróxidos, que son característicos de la degradación en presencia de oxígeno del PP (Chapiro, 1962). Por otro lado, la delgadez de las muestras (1mm) favorece la formación de estos radicales, debido al hecho de que el oxígeno puede difundirse desde la superficie y atacar el carbono terciario de la cadena principal, estos radicales provenientes de la irradiación gamma podrían reaccionar con el oxígeno del aire y se transforman en grupos carbonilos (Chapiro, 1962 y Reyes et al, 2001). La figura 1c muestra los espectros de RES para el PS con recyclostab 811. A 0 kGy no se observa señal del espectro RES, mientras que a 10, 25 y 50 kGy, se aprecia la presencia de dobletes y tripletes asimétricos.

La señal del espectro RES a 10 kGy, corresponde a un doblete asimétrico, con parámetros "g" y "a" atribuidos a los radicales peróxido de R1. (Tabla 1). A dosis integrales de 25 y 50 kGy, se observan tripletes asimétricas, cuyos parámetros de "g" y "a" están asignados a los radicales peróxido sin embargo a 50 kGy, se aprecia la presencia de radicales nitróxido (tabla 1).

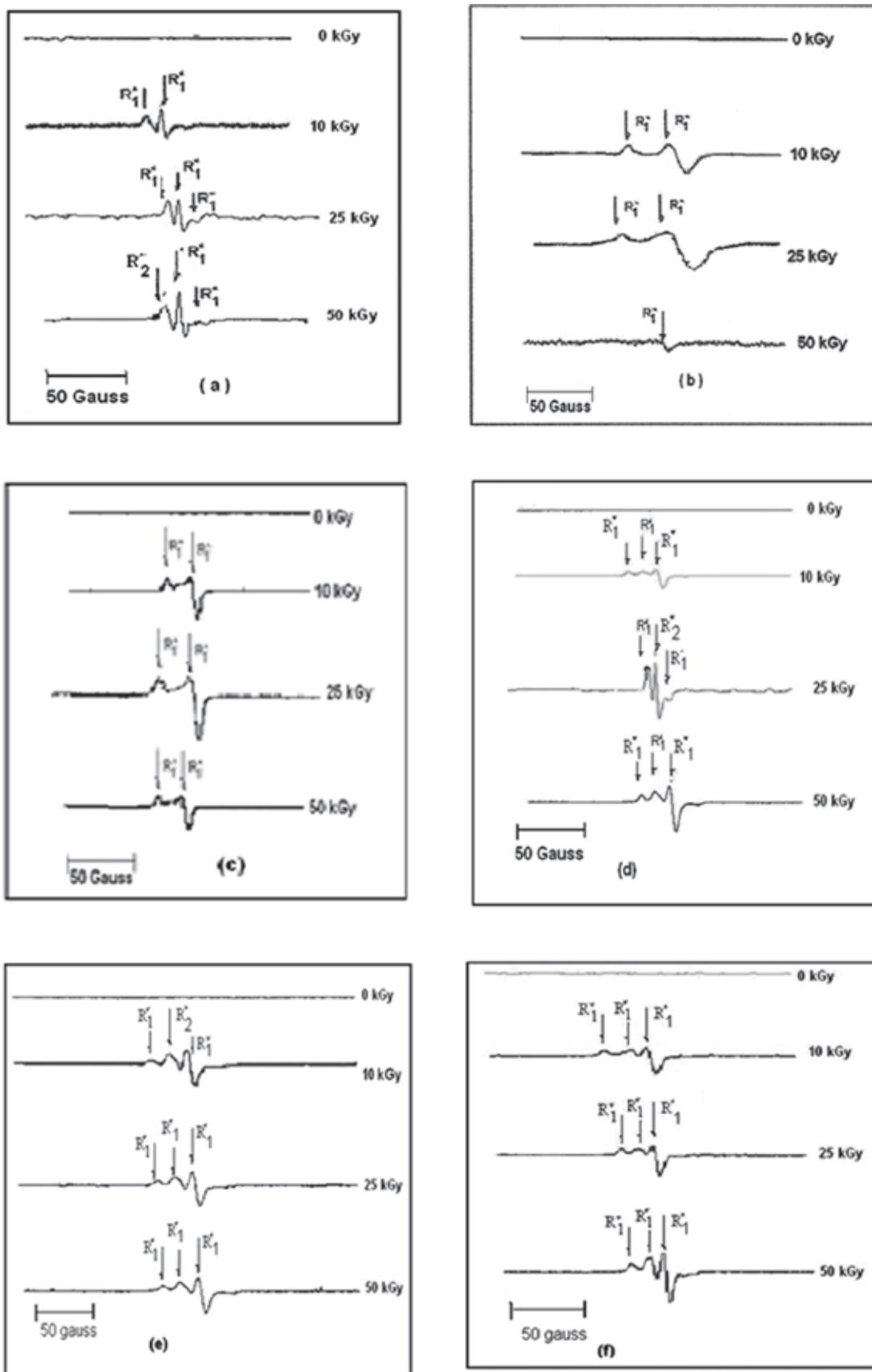


Figura 1. Espectros de RES para las muestras bajo investigación R1=peroxido; R2=nitroxido, para: (a) PP, (b) PP con 0,1 wt % recyclostab 811, (c) PS con 0,1wt% recyclostab 811, (d) PS/PP (80/20) con 0,1 wt % recyclostab 811, (e) PS/PP con 0.1wt% recyclostab 811 y con 20 wt% SBS Styrolux, (f) PS/PP con 0,1wt% recyclostab 811 y con 20 wt% SBS Stereon.

Muestra/Dosis (kGy)	0	10	25	50
PP	2,22	3,24	3,44	3,72
PP 0,1 wt % recyclostab 811	2,22	3,33	4,42	5,22
PS 0,1 wt % recyclostab 811	2,22	3,22	3,82 y 4,42	3,88 y 3,5
PS/PP 80/20 con 0,1 wt % recyclostab 811	2,22	4,38	3,72; 3,22,3,52	4,55; 3,82 y 3,81
PS/PP 80/20 con 0,1 wt % recyclostab 811 y con 20 wt % of SBS Styrolux	2,22	3,35; 4,21 y 5,02	3,64; 3,65 y 3,82	3,22; 3,31 y 3,60
PS/PP 80/20 con 0,1 wt% recyclostab 811 y con 20 wt% de SBS Stereon	2,22	3,55; 3,88 y 4,22	3,20; 4,47 y 3,55	3,50; 3,64 y 4,25

Tabla 1. Factor asimétrico de la línea de resonancia para las muestras bajo investigación.

Los radicales peróxidos observados (ROO.) probablemente se transforman en grupos carbonilo (Rånby and Rabek, 1977; Reyes Romero, et al, 2004 y Bielski & Gabecki, 1967), como consecuencia de la difusión de oxígeno en las muestras. Este comportamiento nos permite inferir la ocurrencia de un proceso de degradación en este polímero bajo irradiación gamma. Por el contrario la presencia de radicales tipo nitróxido es indicativo de que probablemente el recyclostab 811 es una amina impedida de baja estabilidad a la luz o Hindered Amines Low Stability. (HALS)

Los espectros RES para la mezcla PS/PP (80/20) con 0,1wt% de recyclostab 811 sin estabilizante, (figura 1d) no muestra señal a 0 kGy, mientras que a 10, 25 y 50 kGy, hay tres señales asimétricas asignadas a los radicales libres tipo peróxido R1 y nitróxido R2 (Tabla 1) (Rånby and Rabek, 1977 y Bielski & Gabecki, 1967). La presencia de radicales libres tipo peróxido indican la existencia de procesos de degradación en esta mezcla, ya que estos en atmósfera de aire probablemente se convierten en grupos carbonilos, característicos de la degradación de los polímeros. (Chapiro, 1962; Dakin, 1998; Ronh et al, 2001); mientras que la aparición de radicales nitróxido confirma el hecho de que el recyclostab 811 es un HALS.

En los espectros RES para las mezclas PS/PP (80/20) con 20wt% de SBS-Styrolux, y PS/PP (80/20); 20wt% de SBS-Stereon con 0,1wt% de recyclostab 811, (figuras 1e-f) después de 5 años de almacenamiento en el aire y a temperatura ambiente, no se aprecia ninguna señal de las muestras a 0 kGy. Así mismo tampoco se observa un cambio en la coloración de las mezclas. Un comportamiento similar se aprecia en el PP con 0,1wt% de recyclostab 811 y sin antioxidante, PS con 0,1wt% antioxidante y PS/PP (80/20) sin mezcla de compatibilizante, (figuras 1 a-b-c-d) respectivamente. Estos resultados permiten inferir que el envejecimiento en atmósfera de aire durante 5 años de los homopolímeros no irradiados y en las mezclas no conduce a procesos de degradación.

Para el espectro RES de la mezcla PS/PP (80/20) con 0,1wt%, recyclostab 811 y 20wt% de SBS, Styrolux, (figura 1e) se observan tripletes con una línea de resonancia ligeramente asimétrica a las dosis de irradiación integral, de

10, 25 y 50 kGy. Los valores del factor giroscópico (g) y la estructura hiperfina (a) para esta mezcla (tabla 1) están asignados a los radicales peróxido y nitróxido respectivamente a 10 kGy y corresponden a radicales tipo peróxido a 25 y 50 kGy. El almacenamiento en aire durante y después de la irradiación nos permite afirmar probable oxidación de los radicales peróxidos en grupos carbonilo, (Chapiro, 1962 y Rånby and Rabek, 1977) mientras que la presencia de los radicales nitróxido (Rånby and Rabek, 1973 y 1977), son atribuidos a la presencia de HALS en el recyclostab 811.

En la figura 1f se observan los espectros de resonancia de RES de la mezcla PS/PP (80/20) con 0,1wt%, de recyclostab 811 y 20% en peso de SBS, Stereon. Los espectros muestran una línea de resonancia completamente resuelta y asimétrica a todas las dosis de irradiación integrales (10, 25 y 50 kGy). Los parámetros de "g" y "a", para esta mezcla (tabla 1) son indicativos de que las líneas de resonancia del espectro RES a 10, 25 y 50 kGy, están asociadas con la aparición de radicales peróxido, (R1) que en atmósfera oxigenada probablemente se convierten en grupos carbonilo.

El factor giromagnético (g) de la línea de resonancia de los espectros RES de la mezcla con SBS Stereon 43wt% de estireno, aumentó de $2,012 \pm 0,001$ a 10 kGy, a $2,041 \pm 0,001$ a 25 kGy y 50 kGy. Mientras que en la mezcla con SBS Styrolux 48wt% de estireno el parámetro "g" varió de $2,011 \pm 0,001$ a 10 kGy a $2,036 \pm 0,001$ a 25 y 50 kGy. Para ambas mezclas la línea de resonancia (g) es atribuida a radicales tipo peróxido (tabla 1). Los resultados obtenidos evidencian la presencia de degradación en ambas mezclas, debido al hecho de que el almacenamiento en atmósfera de aire antes de la irradiación y 7 días previos a los análisis, conjuntamente con el poco espesor de las muestras (1mm) aumentan la peri-oxidación y probablemente la formación de grupos carbonilos. El resultado es compatible con el aumento de los valores del factor "g", y permiten inferir la posible presencia de grupos carbonilos, ya que es bien conocido el hecho de que el factor "g" de los carbonos radicales aumenta cuando el oxígeno está unido al carbono central de forma similar a la estructura: $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2-$, debido a la mayor polaridad alrededor de los carbonos radicales (Ikada et al., 1998).

Muestra/Dosis (kGy)	0	10	25	50
PP	-	$g=2,014 (R_1 \cdot)$	$g=2,014(R_1 \cdot)$	$g=2,015 (R_1 \cdot)$
		$g=2,018 (R_1 \cdot)$	$g=2,017 (R_1 \cdot)$	
PP 0,1 wt% recyclostab 811	-	$g=2,013 (R_1 \cdot)$	$g=2,014 (R_1 \cdot)$	$g=2,014 (R_1 \cdot)$
		$g=2,017 (R_1 \cdot)$	$g=2,018 (R_1 \cdot)$	$g=2,018 (R_1 \cdot)$
PS 0,1 wt% recyclostab 811	-	$g=2,010 (R_1 \cdot)$	$g=2,013 (R_1 \cdot)$	$g=2,018(R_1 \cdot)$
		$g=2,020 (R_1 \cdot)$	$g=2,020 (R_1 \cdot)$	$g=2,026(R_1 \cdot)$
		$a=24 \times 10^{-4} T$	$a_1=16 \times 10^{-4} T$	$a_1=16 \times 10^{-4} T$
			$g=2,013 (R_1 \cdot)$	$g=2,002 (R_2 \cdot)$
		$a_2=16 \times 10^{-4} T$	$a_2=17 \times 10^{-4} T$	
PS/PP 80/20 con 0,1 wt% recyclostab 811	-	$g=2,011 (R_1 \cdot)$	$g=2,014(R_1 \cdot)$	$g=2,013 (R_1 \cdot)$
		$g=2,023 (R_1 \cdot)$	$g=2,023(R_1 \cdot)$	$g=2,022 (R_1 \cdot)$
		$a_1=22 \times 10^{-4} T$	$a_1=16 \times 10^{-4} T$	$a_1=22 \times 10^{-4} T$
		$g=2,013 (R_1 \cdot)$	$g=2,002 (R_2 \cdot)$	$g=2,012 (R_1 \cdot)$
		$a_2=18 \times 10^{-4} T$	$a_2=17 \times 10^{-4} T$	$a_2=18 \times 10^{-4} T$
PS/PP 80/20 con 0,1wt % recyclostab 811 y con 20 wt % de SBS Styrolux	-	$g=2,011 (R_1 \cdot)$	$g=2,023 (R_1 \cdot)$	$g=2,022(R_1 \cdot)$
		$g=2,023 (R_1 \cdot)$	$g=2,036 (R_1 \cdot)$	$g=2,023(R_1 \cdot)$
		$a_1=25 \times 10^{-4} T$	$a_1=16 \times 10^{-4} T$	$a_1=18 \times 10^{-4} T$
		$g=2,004 (R_2 \cdot)$	$g=2,012 (R_1 \cdot)$	$g=2,015 (R_1 \cdot)$
		$a_2=32 \times 10^{-4} T$	$a_2=17 \times 10^{-4} T$	$a_2=21 \times 10^{-4} T$
PS/PP 80/20 con 0,1 wt% recyclostab 811 y con 20 wt% de SBS Stereon	-	$g=2,061 (R_1 \cdot)$	$g=2,061 (R_1 \cdot)$	$g=2,036(R_1 \cdot)$
		$g=2,021 (R_1 \cdot)$	$g=2,021 (R_1 \cdot)$	$g=2,021(R_1 \cdot)$
		$a_1=16 \times 10^{-4} T$	$a_1=16 \times 10^{-4} T$	$a_1=17 \times 10^{-4} T$
		$g=2,012 (R_1 \cdot)$	$g=2,014(R_1 \cdot)$	$g=2,012 (R_1 \cdot)$
		$a_2=17 \times 10^{-4} T$	$a_2=17 \times 10^{-4} T$	$a_2=17 \times 10^{-4} T$

Tabla 2. Factor giromagnético ($g \approx 0.001$), estructura hiperfina ($a \pm 1$) y tipo de radicales libres obtenidos de los espectros RES, para las muestras

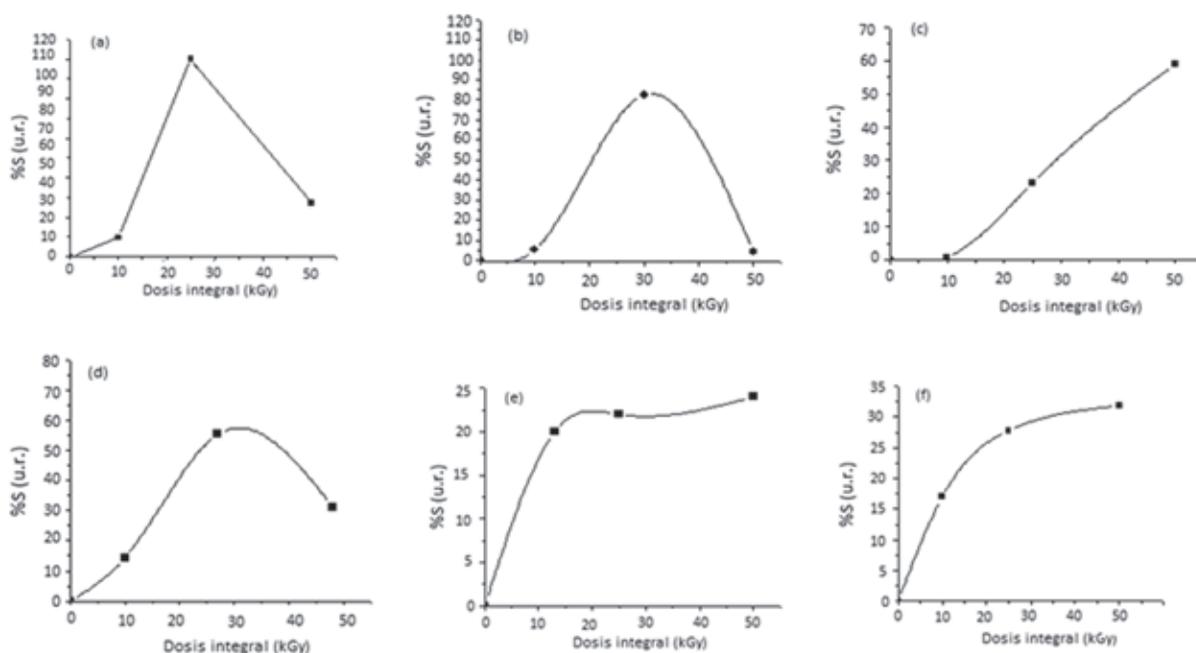


Figura 2. La dependencia de la concentración de radicales libres, S%, en unidades relativas para las muestras bajo investigación normalizadas respecto al PP with 0,1 wt % recyclostab 811 a 25 kGy, para: (a) PP, (b) PP con 0,1 wt % recyclostab-811, (c) PS con 0,1 wt.% recyclostab 811, (d) PS/PP (80/20) con recyclostab 811, (e) PS/PP con 0,1 wt % recyclostab-811 y con 20 wt % SBS Styrolux, (f) PS/PP con 0,1 wt % recyclostab 811 y con 20 wt % SBS Stereon.

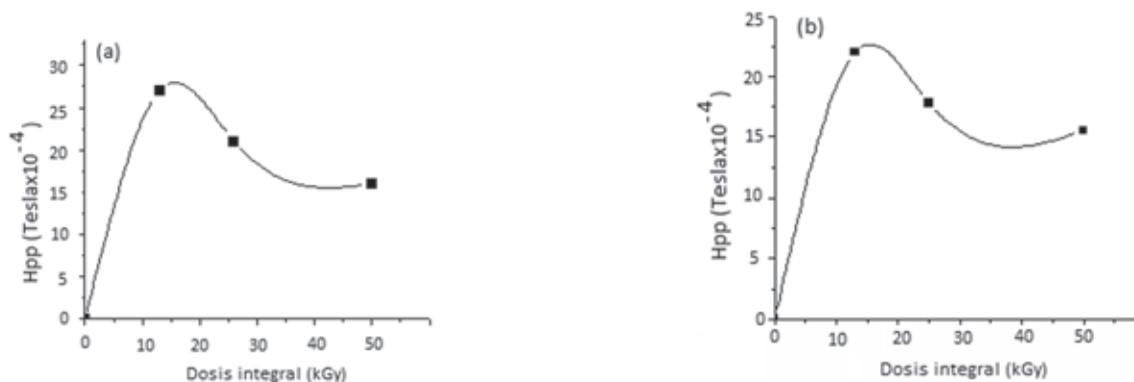


Figura 3. La dependencia del ancho pico-pico de la línea de resonancia (Hpp) para las muestras bajo estudio (a) PS/PP con 0,1 wt% recyclostab

Un comportamiento similar se observó en los otros polímeros investigados bajo el efecto de la irradiación gamma. En la figura 2 se muestra la variación porcentual de la concentración de radicales libres (% S) para los homopolímeros y mezclas bajo investigación, en función de la dosis integral calculado a partir de la doble integral doble de la línea de resonancia (Rånby and Rabek, 1977; Bielski & Gabecki; 1967 y Chipara et al., 1992), usando la relación (1)

$$S=K.Hpp.I \quad (1)$$

donde K, es el factor de forma asimétrica de la línea de resonancia, estimado a partir del método de la tangente (Rånby and Rabek, 1977 y Reyes et al., 2003), Hpp, el ancho pico a pico de la línea de resonancia, y I su intensidad. Se puede apreciar que en el PP y el PP con 0,1wt% de recyclostab 811, (figuras 2a-b) respectivamente, aumenta el % S con la dosis de irradiación integral hasta que alcanza los valores máximos de 100% para PP y cercano al 90% para el PP con el antioxidante 0,1wt% a 25 kGy, respectivamente. A 50 kGy una fuerte disminución en los valores del %S se observa en los dos tipos de polipropileno, causado por el cese de la producción de los radicales libres. Este resultado demuestra la alta sensibilidad del PP a sufrir oxidación por el mecanismo de ruptura de cadena bajo irradiación gamma en aire, derivado de la presencia de un carbono terciario en la cadena principal (Chapiro, 1962). Así mismo la presencia de recyclostab 811 en el PP reduce en un 10% la peri-oxidación máxima, en relación al PP sin antioxidante. (figuras 2a-b)

El PS con 0,1wt% de antioxidante recyclostab 811, figura 2c, muestra un aumento de la concentración de radicales libres con la dosis de irradiación integral, alcanzando un máximo cercano al 62% del valor del %S a 50 kGy, debido a los procesos de depolimerización en esta macromolécula (Leca, 2003). Sin embargo, la menor cantidad de radicales de peróxidos presente en el PS en comparación al PP y al PP con un 0,1% antioxidante por el efecto de la irradiación con rayos gamma, nos permite deducir que los procesos de degradación ocurren más lentamente en el PS que en el PP, como consecuencia de la estabilidad que proporciona el anillo bencénico del PS.

La variación en el %S, con la dosis de irradiación integral para la mezcla PS/PP (80/20) sin compatibilizante SBS, (figura 2d) muestra un comportamiento similar al PP y PP con 0,1wt% de antioxidante (figuras 2a-b). En estos polímeros se aprecia un aumento en el %S, en el rango de 0 a 25 kGy, disminuyendo a una dosis más alta (50 kGy), esto indica el efecto predominante de PP (componente minoritario) en la mezcla.

De este resultado se evidencia la ocurrencia de procesos de oxidación en esta mezcla. Por otro lado, el mecanismo de degradación se produce a un ritmo más lento que en el caso del PP y PP con 0,1wt% antioxidante, debido a la presencia de PS.

En las figuras 2e-f, se comparan los comportamientos del % S, en función de la dosis de irradiación de las mezclas PS/PP (80/20) con 20wt% de SBS Styrolux y Stereon, que contienen 48% y 43wt% de estireno, respectivamente. Se observa en la mezcla Styrolux que se alcanza un valor máximo medido a 50 kGy, próximo al de 23% y un mínimo medido a 10 kGy alrededor del 20%; mientras que en la muestra con SBS Stereon se aprecia un aumento del %S, alcanzando el valor máximo de 30% a 50 kGy. La diferencia observada es consecuencia de la mayor cantidad de estireno en la mezcla con SBS Styrolux, lo que acrecienta la proporción de anillos bencénicos que mejoran su estabilidad bajo irradiación gamma. (Reyes et al., 2001).

Si comparamos ahora la dependencia del %S en función de las dosis de irradiación en las mezclas sin compatibilizante y con Styrolux y Stereon (figuras 2d-e-f), se puede apreciar que el máximo %S en la mezcla con Styrolux es cercana a 23% S a 50 kGy, la mezcla con Stereon alcanza el valor máximo cerca de 30% a 50 kGy; mientras que en la mezcla sin compatibilizante se observó un valor del %S próximo al 62% a 25 kGy.

Estos resultados muestran que el compatibilizante mejora la adhesión entre los polímeros de ambas mezclas con SBS bajo irradiación gamma.

En la tabla 2, se puede observar el comportamiento del factor de forma asimétrica, K (Reyes et al, 2003), para los polímeros bajo estudio. Los valores de K muestran un comportamiento gaussiano puro a 0 kGy ($K=2,22$) (Rånby and Rabek, 1977; Chipara, 1992). A las dosis en el rango comprendido entre 10 kGy y 50 kGy, se observa un comportamiento hacia una forma de línea Lorentziana ($K=4$) (Rånby and Rabek, 1977; Chipara, 1992) lo que evidencia el predominio de las interacciones de intercambio por la presencia de grupos de radicales libres. El comportamiento observado está en concordancia con el aumento de la concentración de radicales libres (%S) en las mezclas con compatibilizante Styrolux y Stereon (Chipara et al., 1992).

En consecuencia, el ancho de la línea de resonancia (Hpp) en función de la dosis integral para la mezcla PS/PP (80/20) con 0,1wt% de recyclostab 811 y 20wt% en peso Styrolux y la mezcla PS/PP (80/20) con 0,1 wt% de recyclostab-811 y Stereon al 20wt% figuras 3a-b, decrecen a su vez que la dosis de irradiación se incrementa a causa del aumento de la concentración de radicales libres (figuras 2e-f). Estos resultados confirman el prevaecimiento de las interacciones de intercambio sobre las interacciones bipolares en estas mezclas. Resultados similares han sido reportados por otros investigadores en el caso del PTFE irradiado con rayos gamma a temperatura ambiente (Chipara y Chipara, 1992).

Conclusiones

El envejecimiento en aire durante 5 años no conduce a la degradación de los homopolímeros y mezclas en ausencia de irradiación con rayos gamma.

En los homopolímeros irradiados y mezclas después de cinco años de almacenamiento en aire, los radicales libres observados son: peróxidos, nitróxidos y probablemente carbonilos.

Los polipropilenos con y sin antioxidante recyclostab 811, muestran una mayor susceptibilidad a la radiación gamma, en comparación con los demás polímeros investigados. Siendo mayor en la muestra de PP sin antioxidante.

El poliestireno irradiado con rayos gamma después de 5 años de almacenamiento en el aire sufre procesos de depolimerización, sin embargo el PS se degrada a una rata menor que el PP en términos de dosis.

El comportamiento observado en el %S en función de la dosis integral para la mezcla PS/PP (80/20) con 0,1wt% de recyclostab 811, es similar a la de PP y PP con antioxidante 0,1wt%; aunque el proceso de degradación se producen más lentamente en la mezcla debido a la presencia de PS.

El factor de forma asimétrico, K, muestra un predominio de las interacciones de intercambio en los polímeros investigados. Además, el comportamiento de el ancho de la línea de resonancia (Hpp) en las mezclas con 20wt% de SBS Stereon y 20% en peso Styrolux confirman estos resultados.

La mayor cantidad de estireno, presente en la mezcla con 20% en peso de SBS Styrolux, mejora la resistencia a la irradiación en comparación con la mezcla con 20% en peso de SBS Stereon.

El compatibilizante (SBS tribloque) mejora la adherencia entre el componente de las mezclas irradiada con Styrolux y Stereon, en comparación con la mezcla sin compatibilizante.

La presencia de radicales peróxido por efecto de la irradiación gamma en el aire, conjuntamente aunado a los siete días en atmósfera oxidante después de la irradiación y el espesor de las muestras (1mm), aumentan el proceso de degradación en los polímeros estudiados. Esta afirmación se apoya en el aumento de los valores del factor "g".

No se observaron centros de color en los polímeros investigados.

Agradecimientos

Los autores damos un especial agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela por el apoyo financiero para el desarrollo de esta investigación, con el número de proyectos de Grupo: PG 08-31-5418-2004 y también al Ministerio del Poder Popular para Ciencia, Tecnología e Industrias Intermedias.

Referencias

- Albano, C.; Reyes, J.; González, J.; Ichazo, M.; Poleo, R.; Davidson, E. 2001. *Polymer Degradation and Stability*, 73: 39-45.
- Bielski, B. & J.N. Gebicki. 1967. *Atlas of Electron Spin Resonance Spectra*, Academic Press, New York USA , pp. 345-378.
- Chapiro, A. 1962. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience, London (England) Vol XXV, pp 443-445.
- Chipara, M.D. & M.I. Chipara. 1992. *Polymer Degradation and Stability*. 37, 67-71.

Chipara, M.I.; Barb, D.; Cojocar, M.; Tudor, D.; Chipara, M.D.; Rogalski, M. 1992. *Polymer Degradation and Stability*, 37, 61-66.

Dakin, V.I. 1998. *Radiation-Induced Network Formation in Polymers Journal of Applied*, John Wiley & Sons 59, 1355-1363.

Ikada, Y.; Nakamura, K.; Ogata, S.; Makino, K.; Tarima, K.; Heñido, N.; Hashayi, T.; Fujita, S.; Fujisawa, A.; Masuda, S.; Oonishi, H. 1998. *Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39, 159-168, John Wiley and Sons Inc.

Jahan, M.S. y J. Durant. 2005. *Investigation of the oxygen-induced radicals in Ultra high molecular weight polyethylene. Nuclear Inst Meth Phys Res*, 3 236: 166-171.

Leca, M. 2003. *Physical. Chemistry of Macromolecules*, Editura Universitatii din Bucuresti Rumania, pp 75,76.

Rånby and Rabek, 1973, 11, R.O.C. Norman, *Electron Spin Resonance*, Volume 2.

Rånby, B.; Rabek, J.F. 1977, *ESR Spectroscopic in Polymer Research Springer Berlin (Alemania)*, pp 18, 206-207.

Reyes, J.; Albano, C.; González, J.; Ichazo, M.; Poleo, R.; Davidson, E. 2001. *Material, Research Innovations*, 4 (586): 294-300.

Reyes-Romero, J.; Albano, C.; Moronta, D.; Davidson, E.; González, J.; Ichazo, M.; Hernández, M. 2004 *Revista de la Facultad de Ingeniería de la (UCV, Caracas)* 19(2); 115-122.

Reyes, J.; Albano, C.; Claro, M.; Moronta, D. 2003, *Radiation Physics and Chemistry* 67: 453-457.

Rong, M.Z.; Zhang, M.Q.; Zheng, Y.X.; Zeng, H.M.; Walter, R.; Friederich, K. 2001. *Polymer* 42, 167-183.

Sciamanna, R.; Albano, C.; Arribas, G. 1999. *Feasibility of the use of Polystyrene/Polypropylene. Intec'99*, Vol. III. New York, USA, pp. 3916-3919.

Zhang, X.C.; Buthler, M.F.; Cameron, R.E. 1999, *Polymer. International*. 48, 1173- 1178.