



Centro de Investigación en Química Aplicada

TESIS

Estudio del entrecruzamiento de formulaciones de PVC
plastificado mediante radiación ionizante y tratamiento por
plasma

Presentada por:

MARÍA CONCEPCIÓN GARCÍA CASTAÑEDA

Para obtener el Grado de:

DOCTOR EN POLÍMEROS

Asesor: Dra. Guadalupe Neira Velázquez

Co-asesor: Dr. Roberto Benavides Cantú

Saltillo, Coahuila

Diciembre 2011

Contenido

1. Resumen.....	5
2. Introducción.....	6
3. Antecedentes.....	9
3.1. Generalidades del PVC.....	7
3.1.1. Defectos estructurales del PVC.....	10
3.1.2. Mecanismo de degradación.....	10
3.2. Estabilización.....	12
3.2.1. Estabilizadores térmicos.....	12
3.3. Generalidades del plasma.....	17
3.3.1. Tipos de plasma.....	18
3.3.2. Descargas luminosas.....	18
3.3.3. Química del plasma.....	20
3.3.4. Aplicaciones del plasma.....	21
3.3.5. Plasma aplicado a polímeros.....	21
3.4. Generalidades de la radiación ionizante.....	25
3.4.1. Interacción de la radiación con la materia.....	26
3.4.1.1. Absorción alfa (α).....	27
3.4.1.2. Absorción de neutrones.....	27
3.4.1.3. Absorción beta (β).....	28
3.4.1.4. Absorción gamma (γ).....	28
3.4.2. Efecto de la radiación en polímeros.....	31
3.4.3. Fuentes de radiación.....	33

3.4.3.1. Fuente de radiación gamma.....	34
3.4.3.2. Acelerador de electrones.....	35
3.4.4. Dosimetría.....	36
3.4.4.1. Actividad (A).....	36
3.4.4.2. Dosis (D).....	36
3.4.4.3. Tasa de dosis.....	37
3.5. Mecanismo de entrecruzamiento.....	38
3.6. Uso de agentes de transferencia.....	45
4. Justificación.....	49
5. Hipótesis.....	51
6. Objetivo.....	52
7. Parte experimental.....	53
7.1. Metodología.....	53
7.2. Materiales.....	54
7.3. Preparación de muestras.....	55
7.3.1. Formulaciones generales.....	55
7.3.2. Formulaciones complementarias.....	56
7.4. Mezclado inicial.....	57
7.5. Procesamiento.....	57
7.6. Irradiación de muestras.....	58
7.6.1. Irradiación con plasma.....	58
7.6.1.1. Descripción del equipo	58
7.6.1.2. Tratamientos con plasma.....	59
7.6.2. Irradiación gamma en atmósfera oxidativa.....	60
7.6.2.1. Dosimetría del irradiador industrial.....	60
7.6.2.2. Tratamiento con radiación gamma en condiciones oxidativas.....	62
7.6.3. Irradiación gamma en atmósfera inerte.....	62
7.6.3.1. Dosimetría del irradiador industrial.....	62
7.6.3.2. Tratamiento con radiación gamma en condiciones inertes.....	63
7.6.4. Irradiación con electrones acelerados.....	65
7.6.4.1. Dosimetría del acelerador de electrones Dynamitron.....	65

7.6.4.2. Tratamiento con electrones acelerados.....	67
7.7. Caracterización de muestras.....	68
7.7.1. Ángulo de contacto.....	68
7.7.2. Prueba de solubilidad.....	68
7.7.3. Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	68
7.7.4. Análisis dinámico mecánico (DMA).....	69
7.7.5. Evolución de HCl.....	69
7.7.6. Porcentaje de gel.....	70
7.7.7. Densidad de entrecruzamiento.....	71
7.7.8. Energías de activación.....	73
8. Discusión de resultados.....	74
8.1. Tratamientos con plasma.....	75
8.1.1. Ángulo de contacto.....	75
8.1.2. Prueba de solubilidad.....	78
8.1.2.1. Efecto del carbonato de calcio.....	80
8.1.3. Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	82
8.1.4. Análisis dinámico mecánico (DMA).....	86
8.1.5. Evolución de HCl.....	89
8.1.6. Conclusiones parciales de tratamientos con plasma.....	92
8.2. Tratamientos con plasma y radiación ionizante.....	93
8.2.1. Ángulo de contacto.....	93
8.2.1.1. Efecto del carbonato de calcio.....	96
8.2.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	97
8.2.3. Análisis dinámico mecánico (DMA).....	100
8.2.4. Porcentaje de gel.....	103
8.2.4.1. Efecto del carbonato de calcio.....	106
8.2.5. Densidad de entrecruzamiento.....	107
8.2.5.1. Efecto del carbonato de calcio.....	111
8.2.6. Evolución de HCl.....	112
8.2.7. Energías de activación.....	113
9. Conclusiones.....	117

10. Referencias.....	119
11. Anexos.....	124

1. Resumen

Se prepararon dos grupos de formulaciones de PVC plastificado: generales y complementarias. El primero consistió de dos sistemas de estabilización (Ca/Zn 2:1 y Pb), además adicionadas con tres diferentes tipos de agentes de transferencia (mercaptoetanol-ME, dodecilmercaptano-DDM y cloruro de benciltrifenilfosfonio-CBF) y trimetacrilato de trimetilol propano (TMPTMA) como agente de entrecruzamiento. El segundo grupo de formulaciones (complementarias) fue estabilizado únicamente con el sistema de plomo y se varió la presencia de mercaptoetanol y CaCO_3 en la muestra. Se aplicaron los tratamientos usando tres diferentes fuentes de radiación: plasma a diferentes potencias (10, 50 y 120 W) por dos periodos de tiempo (30 y 180 minutos), fotones gamma (en condiciones inertes y oxidativas) y electrones acelerados a una dosis de 75 kGy. Los resultados obtenidos por diferentes técnicas de caracterización, mostraron que las formulaciones tratadas con plasma a una potencia alta (120 W) y un tiempo largo de 180 minutos presentan una mayor cantidad de material insoluble en la muestra. La cantidad de CaCO_3 usada en la formulación no impide que se lleve a cabo el entrecruzamiento del polímero. En cuanto a los diferentes tratamientos con radiación, éstos mostraron que existen diferencias entre ellas dependiendo de la energía, la penetración en el material y la tasa de dosis. Finalmente de los diferentes agentes de transferencia empleados para la formulación estabilizada con Ca/Zn, el DDM fue el que incrementó la densidad de entrecruzamiento, mientras que el CBF parece poseer un efecto inhibidor del protón transferido.

2. Introducción

El poli(cloruro de vinilo), es un polímero termoplástico que cuenta con una amplia historia de más de 70 años y es muy atractivo desde el punto de vista tecnológico, como lo demuestra la elevada cuota de mercado y la amplia gama de aplicaciones. Sin embargo, fue después de la segunda guerra mundial cuando la aplicación principal de este polímero comenzó a desarrollarse como recubrimiento de cable y alambre [1]. Debido a que el PVC es muy susceptible a la degradación térmica, éste se ve limitado por su moderada temperatura de utilización o servicio. Para solventar este problema se han descrito distintos procedimientos, basados en la mezcla con otros polímeros, o propiciando el entrecruzamiento del mismo [2,3]. Se han realizado diversos estudios para entrecruzar al PVC por diferentes métodos, un ejemplo muy común es mediante la generación de radicales libres con peróxidos, utilizando silanos como agentes reticulantes [4-8]. Otro método consiste en el entrecruzamiento del mismo usando radiaciones ionizantes [9], en este caso la energía cinética del electrón (proveniente de la radiación) rompe los enlaces C-H y libera los átomos de hidrógeno, los cuales se unen para formar H₂, difundiéndose fuera de la estructura. De este modo las moléculas remanentes se vuelven radicales libres con sitios de carbono activos que pueden unirse para formar retículos de una molécula a otra [10]. Comparando los métodos de peróxidos con el de radiaciones, no hay diferencias en el mecanismo químico, solo con la desventaja del primero que los productos de la descomposición de los peróxidos pueden quedar como contaminantes en el polímero [11].

En la actualidad, el PVC es uno de los materiales más estudiados en cuanto a los efectos de las radiaciones ionizantes, ya que se utiliza mucho en recubrimiento de cables

eléctricos para usos especiales, sobre todo para su uso en plantas nucleares, y es de suma importancia evitar que el polímero se funda en caso de ser sometido a alguna descarga eléctrica. En la actualidad la radiación ionizante, de alta energía, es empleada para muchos procesos químicos industriales, tales como reacciones de polimerización y de injerto; sin embargo, desde un punto de vista práctico la reacción más importante que ocurre al irradiar polímeros es el entrecruzamiento de las cadenas del mismo [12-14] para producir cambios en su estructura molecular con alteraciones consecuentes de sus propiedades físico-mecánicas y químicas [15]. Los efectos de la radiación en PVC han sido estudiados durante las últimas cuatro décadas y en 1959 Miller introdujo el concepto de entrecruzamiento del PVC con dosis bajas de radiación en presencia de monómeros polifuncionales insaturados.

Así mismo, se ha encontrado que el irradiar polímeros con partículas de plasma también induce el entrecruzamiento superficial, dependiendo de la naturaleza del polímero y del plasma. Zahran y Nofal irradiaron PVC plastificado obteniendo resultados favorables al utilizar un plasma de H₂ [16]. El tratamiento por plasma es un método rápido, limpio y económico que actualmente se emplea mucho para la modificación de superficies de los materiales [17]. En los estudios de tratamiento de PVC por plasma se trabaja con gases inertes para producir el entrecruzamiento en la superficie, a este método se le conoce como CASING (crosslinking by activated species of inert gases). Esta técnica es muy usada y efectiva en el mejoramiento de las propiedades de las superficies de polímeros ya que con frecuencia es deseable modificar las propiedades de la superficie de los polímeros sin afectar las características del resto de la muestra [18-20].

Sin embargo, debido a que el PVC tiene un bajo rendimiento de entrecruzamiento químico con la acción de la radiación es necesario el uso de monómeros polifuncionales que mejoran la eficiencia del entrecruzamiento. Se ha demostrado que la introducción de una estructura tridimensional en el polímero mediante el uso de agentes de entrecruzamiento mejora de manera significativa el porcentaje de gel [8, 9]. Es deseable entrecruzar el material a dosis bajas de radiación con la finalidad de prevenir cualquier posible reacción de degradación que podría ocurrir a dosis altas; razón por la que se añaden monómeros polifuncionales para optimizar el entrecruzamiento [21]. Sin embargo, algunos autores [22, 23] mencionan acerca de la homopolimerización del monómero durante la primera etapa de

la irradiación, ocasionando que la red tridimensional formada sea más densa. Se han realizado investigaciones acerca de cómo controlar la estructura de esas redes tridimensionales durante el entrecruzamiento de polímeros. Matsumoto y colaboradores [24], mencionaron que la clave para el control de la gelación es el entrecruzamiento intermolecular, permitiendo con esto la formación de múltiples entrecruzamientos entre las cadenas de polímero de tamaños indefinidos para la formación de microgeles, esto para el caso de una copolimerización de monometacrilato/dimetacrilato. Nuestra propuesta pretende hacer uso de agentes de transferencia para tener un control sobre la homopolimerización de un monómero polifuncional de la familia de los acrílicos, el trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), para crear redes interpenetradas más densas y de este modo incrementar la temperatura de uso del PVC así como sus propiedades mecánicas.

3. Antecedentes

3.1. Generalidades sobre el PVC

El policloruro de vinilo (PVC), es un polímero termoplástico de gran importancia comercial que resulta de la asociación molecular del cloruro de vinilo en presencia de peróxidos que actúan como iniciadores. Sin embargo, por si solo el PVC es el más inestable de todos los polímeros, pero a su vez el que más se ha beneficiado con el uso de aditivos, ya que es uno de los polímeros más difíciles de procesar por su gran susceptibilidad a la degradación térmica y térmica-oxidativa.

Su degradación es muy diferente a la de otros polímeros, debido a que durante este proceso existe la formación de ácido clorhídrico, que además de producir corrosión en el equipo de procesamiento y afectar las vías respiratorias del personal, acelera el proceso degradativo al actuar como catalizador. Al mismo tiempo la degradación se manifiesta por cambios graduales de color: blanco-rosa-café-negro y un deterioro progresivo en sus propiedades mecánicas [1,25].

Una de las primeras aplicaciones comerciales del PVC fue en su forma flexible, en cierto modo por su facilidad de procesado, pero también debido a la necesidad de encontrar un sustituto sintético para el caucho. En 1933 fue comercializado primeramente en Alemania y en Estados Unidos. En la actualidad la demanda de PVC plastificado se ha incrementado notablemente debido a sus diferentes aplicaciones como recubrimiento de cable y alambre, entre otras. Además que su consumo global actual es de más del 30% de

los plásticos usados en el mundo y es considerado un excelente material de ingeniería si se formula adecuadamente [26].

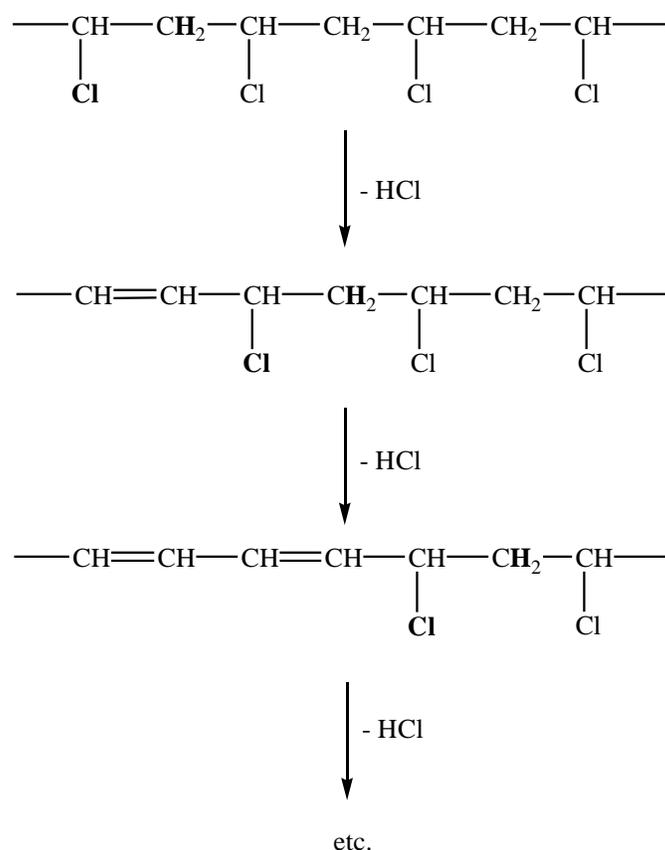
3.1.1. Defectos estructurales del PVC

Si la estructura del polímero fuese realmente una secuencia de unidades $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ sin defecto alguno en ella, el PVC sería un material más estable. La realidad es que el polímero adquiere ciertos defectos estructurales debido a reacciones secundarias durante la polimerización, que lo hacen degradarse con relativa facilidad por el calor, la luz, el oxígeno o la acción combinada de estos agentes además de afectar factores importantes como la estabilidad térmica, el color del material, cristalinidad, procesamiento así como sus propiedades mecánicas finales [25, 27]. Los posibles defectos estructurales en el PVC son [28]:

- Ramificaciones.
- Grupos cloro alílicos y terminales.
- Estructuras cabeza-cabeza.

3.1.2. Mecanismo de degradación

La principal limitación del PVC, además del detrimento en determinadas propiedades mecánicas con el tiempo, es sin duda alguna su inestabilidad frente al calor, debido a la presencia de los defectos estructurales anteriormente mencionados. La formación de secuencias de dobles enlaces conjugados (polienos), por la degradación térmica del polímero y la evolución de HCl, es una reacción en cadena a través de un proceso especial llamado “eliminación zipper” (Esquema 1), que puede llevarse a cabo por varios mecanismos [29, 30].



Esquema 1. Mecanismo de eliminación zipper.

En primer lugar, el proceso de deshidrocloración del PVC, que puede iniciarse por mecanismos radicálicos, iónicos o moleculares, produce un gas corrosivo, HCl que de alguna forma autocataliza la reacción de eliminación [31], y esto conduce a la formación de polienos altamente reactivos que trae como consecuencia la coloración en el polímero que va desde amarillo hasta casi negro en algunos casos. Una característica importante de este tipo de propagación de dobles enlaces es la restricción de la longitud en la cadena de la secuencia de polienos, es decir, el proceso es detenido en una secuencia de 1 a 25 dobles enlaces aproximadamente [30]. Esto puede ser debido a un incremento en el entrecruzamiento de las cadenas del polímero y a reacciones secundarias como por ejemplo la formación de compuestos aromáticos y ciclaciones internas [32-34].

3.2. Estabilización

La estabilización adecuada es una condición previa para la etapa de procesado del PVC. Para esto se dispone de una gran diversidad de estabilizadores, de modo que la preparación de una formulación es el fundamento de un proceso.

3.2.1. Estabilizadores térmicos

La degradación del PVC a temperaturas elevadas es muy drástica, sin embargo éste requiere de tales temperaturas para ser procesado, por lo que fue necesario desarrollar compuestos que ayuden a disminuir esta termodegradación. En general, el desarrollo de los compuestos de PVC está íntimamente ligado con el desarrollo de los estabilizadores térmicos, los cuales pueden clasificarse de acuerdo a su funcionamiento en:

- Estabilizadores primarios:

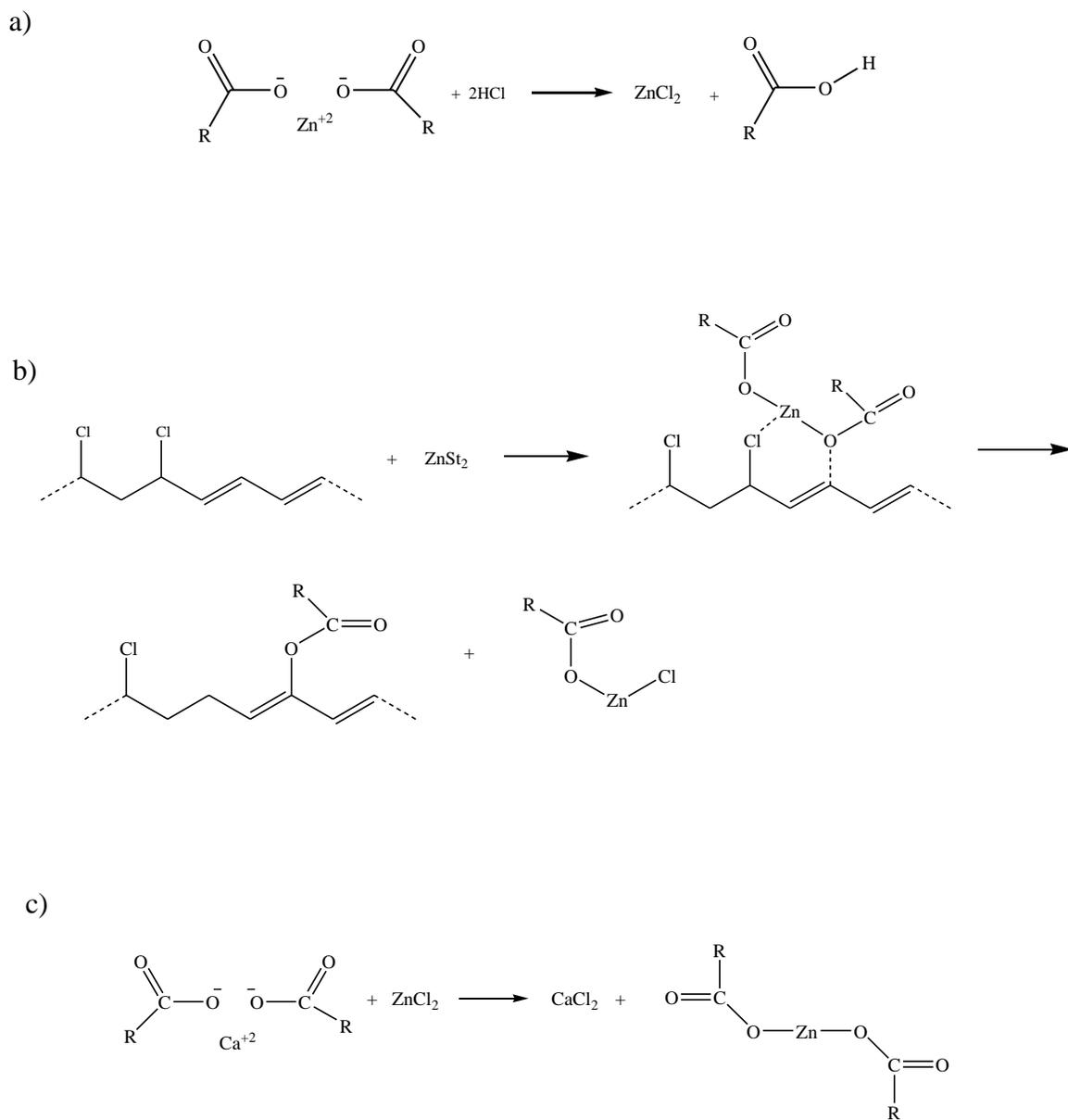
Este tipo de compuestos son la columna vertebral de un sistema de estabilización para PVC, de ellos dependen las principales funciones para evitar la termodegradación. Entre los principales estabilizadores primarios se encuentran las sales básicas de plomo; carboxilatos de bario, cadmio y de calcio/zinc; y los tioglicolatos de estaño, entre otros.

* Estabilizadores de plomo.- La principal ventaja de cualquiera de estas sales o estearatos de plomo es que son buenos estabilizadores además de que son adecuados para el uso de aislantes eléctricos. El principal mecanismo con que los estabilizadores de plomo ejercen su efecto es la neutralización del ácido clorhídrico producido. Lo anterior concuerda con su naturaleza básica, su modo y velocidad de reacción con el HCl, y el hecho de que el cloruro de plomo es formado en materiales de PVC estabilizados con plomo en el curso de su tratamiento térmico y uso. A diferencia de los cloruros formados por otros estabilizadores metálicos, los cloruros de plomo no promueven la degradación del polímero [35]:



La insolubilidad y baja reactividad son características de estos productos, ya que deben ser resistentes al hinchamiento y la hidrólisis por agua, para utilizarse en diversas aplicaciones, tales como en los recubrimientos de cables y alambres [36]. Otra razón por la cual los estabilizadores de plomo son muy utilizados es porque son económicos además de que no requieren de co-estabilizadores para funcionar adecuadamente. Sin embargo una de las desventajas principales es su alta toxicidad.

* Carboxilatos metálicos.- Estos estabilizadores son muy usados en mezclas donde pueden contribuir y beneficiar el sistema de estabilización por medio de un efecto sinérgico. Son ampliamente conocidos por su acción como aceptores de HCl, y además se piensa que eliminan los átomos de cloro lábiles de las moléculas de PVC, sustituyéndolos por sus propios residuos carboxilo para formar grupos relativamente estables [35, 37, 38]. La desventaja de estos estabilizadores es que no pueden actuar por sí solos ya que en el caso de los estabilizadores que contienen zinc, éstos forman cloruros de zinc que son más destructivos para el polímero, por lo que es necesario adicionar carboxilatos de calcio o bario para convertir el $ZnCl_2$ de nuevo en un carboxilato. Los estabilizadores de calcio/zinc, son importantes debido a que no son tóxicos, se les emplea para productos que están en contacto con alimentos y en artículos de uso médico. En el Esquema 2 se muestran las reacciones importantes durante la estabilización con un carboxilato de zinc, que tiende a formar el pro-degradante cloruro de zinc ($ZnCl_2$), el efecto sinérgico entre carboxilatos de $CaSt_2/ZnSt_2$, debido a la rápida reacción de intercambio entre el cloruro de Zn y el carboxilato de Ca esta reacción regenera el carboxilato activo de Zn y elimina el efecto catalítico de la degradación del PVC por el $ZnCl_2$ [39].

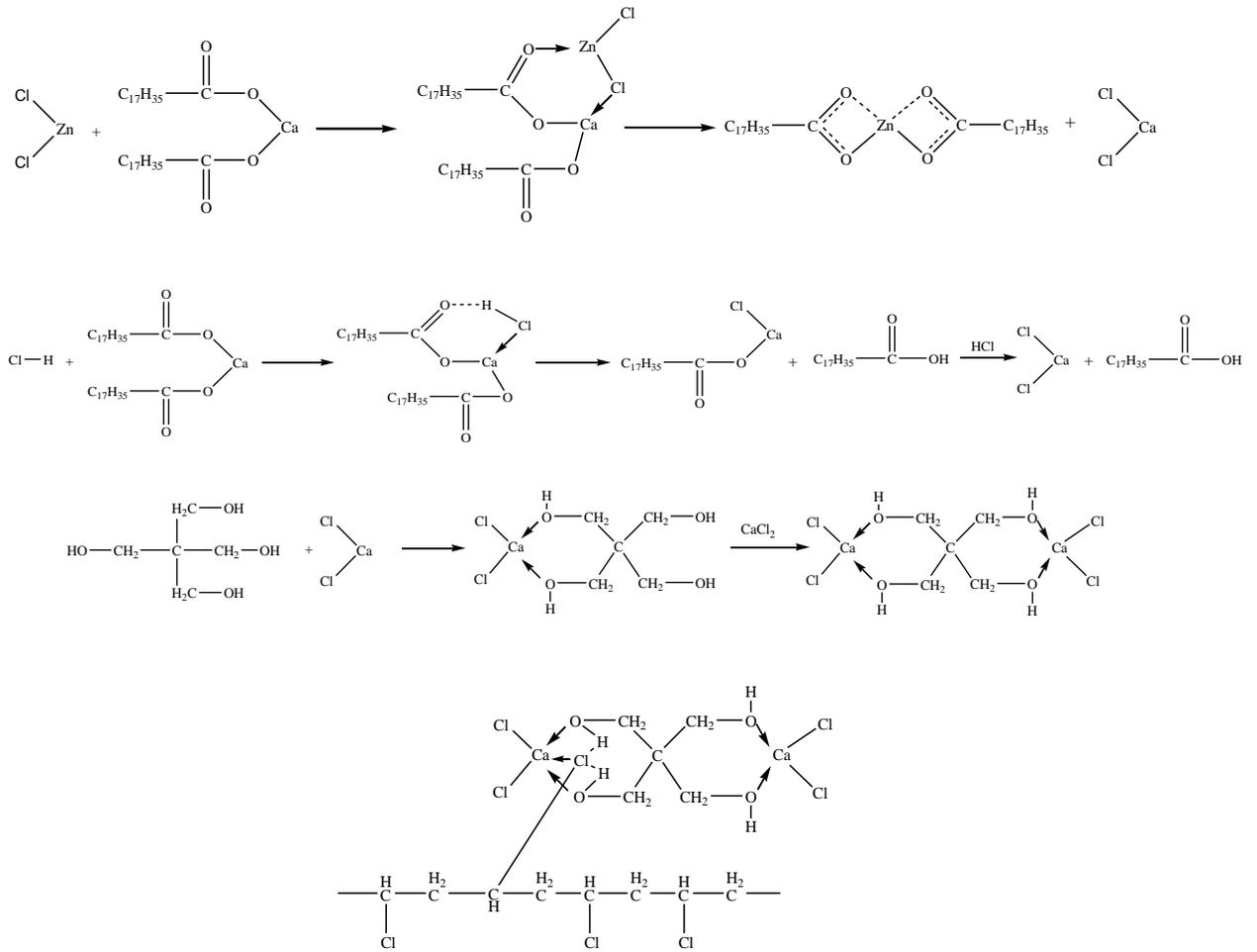


Esquema 2. Mecanismos de estabilización del PVC mediante un carboxilato de Zinc:
 a) captura del HCl, b) sustitución de cloros lábiles c) sinergismo ZnSt₂/CaSt₂

- Estabilizadores secundarios:

Este tipo de estabilizadores o co-estabilizadores no poseen el efecto de termo-estabilización por sí solos, sin embargo mejoran la efectividad de los sistemas estabilizadores primarios. Los principales co-estabilizadores utilizados en el PVC son los aceites epoxidados de soya, β -dicetonas, hidrotalcitas, zeolitas y fosfitos entre otros.

Cabe mencionar que los mecanismos de estabilización de los sistemas Ca/Zn son bastante conocidos, sin embargo la acción combinada de estos estabilizadores con pentaeritritol (Pe), como un co-estabilizador mejora notablemente el color y la estabilidad térmica del PVC. El estearato de calcio (CaSt_2) por sí solo, prolonga la estabilidad térmica del material; mientras que el estearato de zinc (ZnSt_2), por otra parte previene la coloración inicial en el polímero, pero subsecuentemente permite la decoloración del material. Briggs y Wood propusieron que el Pe formaba complejos con el cloruro de zinc para retrasar el consumo del zinc, pero el complejo jamás se determinó. Abbas y Sörvik también realizaron varios estudios con el Pe y concluyeron que este podría reaccionar directamente con el HCl para remover el HCl libre que estuviera presente en el sistema. Aunque el pentaeritritol tiene un efecto sinérgico con los estearatos metálicos, el mecanismo no ha sido bien comprendido, sin embargo el efecto que ocurre al emplearlo en sistemas de estabilización Ca/Zn ha sido reportado anteriormente [40]. Finalmente en el 2006 Ming Wang y colaboradores propusieron un mecanismo (Esquema 4) en el que concluyen que el Pe forma una mezcla sinérgica con el CaCl_2 formando un complejo inerte [41].



Esquema 3. Mecanismo del Pe con el CaCl_2

3.3. Generalidades del plasma

Fue William Crookes quién en 1879 definió al plasma como el cuarto estado de la materia y posteriormente en 1929 el físico inglés Irving Langmuir lo describió como un gas ionizado. En la actualidad el plasma es definido como un gas parcialmente ionizado que está compuesto de diversas partículas, tales como átomos y moléculas de carga neutra, electrones, fotones, iones de carga positiva y/o negativa y radiación electromagnética. El plasma es un estado adicional de la materia que surge de la ionización de átomos y moléculas de un gas, de ahí que sea denominado el cuarto estado de la materia.

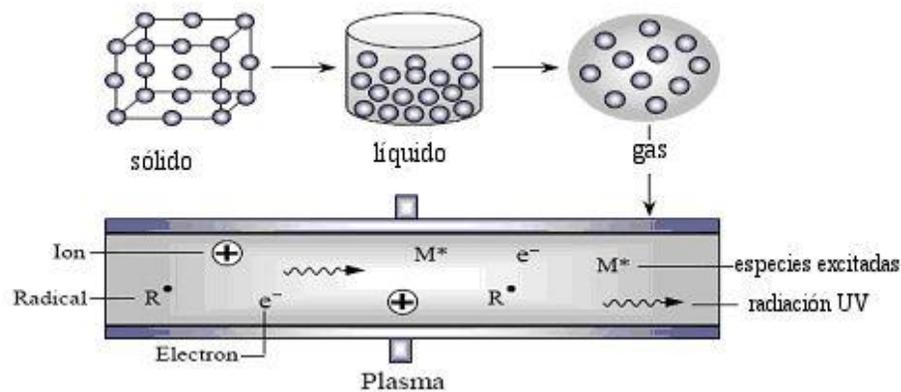


Figura 1. Estados de la materia.

El estado gaseoso de un elemento no es capaz de conducir la electricidad, a menos que éste sea dissociado, ionizado o excitado. Cuando el gas es alterado por cualquiera de estos procesos es cuando se genera el plasma, el cual regresará a su estado original gaseoso cuando se deja de aplicar esa excitación o ionización produciendo una recombinación de los elementos que fueron separados durante el proceso [42].

3.3.1. Tipos de plasma

Es importante destacar que el estado del plasma no implica necesariamente altas temperaturas, por lo que se identifican dos tipos de plasma: calientes y fríos.

Los gases que son totalmente ionizados son denominados plasmas calientes o plasmas en equilibrio. En este caso el plasma en equilibrio, es un proceso en el que la temperatura de los electrones (T_e) y la temperatura de las partículas pesadas (T_g) son iguales, por lo que se presenta un equilibrio térmico local ($T_e=T_g$). Tales temperaturas en las regiones más calientes pueden alcanzar los 20,000K por lo que este tipo de plasma tiene una capacidad de transferencia de energía muy alta. Los plasmas calientes son empleados para tratar las superficies de metales o cerámicos, por ejemplo en el proceso de nitración del hierro.

Por otra parte, los plasmas fríos (descargas luminosas), no se encuentran en equilibrio y la temperatura de los electrones es superior a la temperatura de las partículas pesadas (como iones y átomos), de manera que el estado termodinámico del plasma se aproxima a un equilibrio térmico local (ETL), provocando una baja densidad de energía ($T_e \gg T_g$). Este tipo de plasma puede ser producido mediante arco eléctrico o por descargas de radiofrecuencia de alta intensidad.

3.3.2. Descargas luminosas

Los plasmas pueden ser creados por descargas eléctricas y este tipo de plasmas son conocidos como descargas luminosas, los cuales pertenecen a la clasificación de plasmas fríos. Las descargas luminosas son generadas por campos eléctricos impuestos al sistema donde está presente la excitación, relajación y ionización. Éstas se pueden generar por corriente directa (CD) o aplicando diferentes oscilaciones al campo eléctrico. Las oscilaciones más comunes se encuentran en la banda de radiofrecuencia.

Las descargas luminosas por CD se generan por la aplicación de un potencial entre dos electrodos a presiones bajas. El potencial que se encuentra cerca del cátodo, varía lentamente en el plasma y ocurre lo mismo en el ánodo. Los electrones que se originan en el cátodo son acelerados mediante procesos de colisión, transferencia de energía, difusión ó recombinación. La energía que se transfiere al ánodo es baja.

La energía suministrada para la generación del plasma puede llevarse a cabo de manera indirecta, ya sea por un acoplamiento resistivo, capacitivo o inductivo.

En el acoplamiento resistivo, el tipo de descarga se genera a partir de una fuente de corriente eléctrica que puede ser de corriente directa o con oscilaciones. Dichas descargas son acopladas electrónicamente por un compilador automático entre los electrodos los cuales promueven la ionización de los átomos. Los iones y electrones se comportan como una resistencia entre los electrodos, esto produce que los electrones tiendan a pasar linealmente de un electrodo a otro.

En el acoplamiento capacitivo las descargas se realizan de forma similar a las descargas resistivas solo que entre los electrodos puede haber dieléctricos además del gas ionizable. Las descargas son producidas por generadores de corriente directa o corriente alterna. El gas interno o las paredes del reactor pueden funcionar como dieléctricos. Algunos de los casos son polarizados a tierra.

Mientras, que en el acoplamiento inductivo la descarga se induce desde el exterior del reactor mediante una bobina de cobre enrollada alrededor de la cámara principal (reactor) que forma un campo electromagnético debido al flujo de electrones a través del alambre que conforma la bobina. Dichas descargas son generadas por corrientes oscilantes a través de la bobina [42].

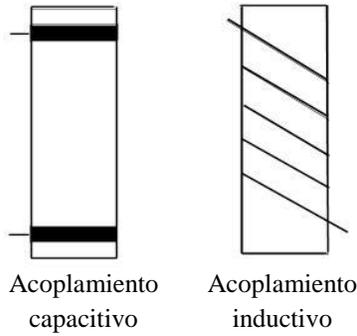


Figura 2. Arreglo típico para descargas de electrodos

3.3.3. Química del plasma

Es necesario considerar la existencia de colisiones entre todos los pares posibles de combinaciones de las especies antes mencionadas que se forman en el plasma ya que algunas colisiones son más importantes que otras. Por ejemplo, las colisiones donde los electrones están involucrados son predominantes en la determinación del comportamiento macroscópico del plasma. La carga acelerada se conduce a través del campo eléctrico, así como su energía dentro del plasma por medio de colisiones con otras partículas. Los electrones retienen la mayor parte de su energía a través de colisiones elásticas con átomos y moléculas debido a su pequeña masa y transfieren su energía principalmente por colisiones inelásticas. Las colisiones elásticas son aquellas en las cuales la energía cinética total de las partículas permanece igual antes y después de la colisión. En las colisiones inelásticas, la energía cinética total de las partículas colisionadas es reducida, resultando en un proceso de absorción de energía tal como la excitación, ionización o emisión [43].

3.3.4. Aplicaciones del plasma

Debido a su versatilidad, el plasma tiene un gran número de aplicaciones: El procesamiento por plasma se refiere, en su contexto más amplio, a un número de técnicas que emplean plasma para la modificación superficial o volumétrica de materiales [44]. Es un método eficiente, no contamina y al mismo tiempo es muy sencillo de operar. El nivel de energía de las diferentes especies activas en las descargas de plasma va de 0.5 a 20 eV lo cual permite disociar enlaces químicos en los compuestos orgánicos [45].

En el caso de procesos superficiales, los mismos incluyen tanto el depósito de un recubrimiento delgado sobre un sustrato de un material diferente, como la modificación de las capas superficiales de un material, alterando su morfología, limpieza o composición química. En ambos casos el objetivo de las modificaciones es adaptar de la manera más efectiva posible las propiedades superficiales del material tratado a sus requerimientos de comportamiento funcional. Así, por ejemplo, pueden mejorarse la resistencia al desgaste o a la corrosión de un material dado, su compatibilidad fisicoquímica con determinados medios, su biocompatibilidad, su adhesión, su apariencia estética, etc.

3.3.5. Plasma aplicado a polímeros

Las principales reacciones que ocurren en la superficie del polímero al ser irradiado con plasma son la degradación, el entrecruzamiento y la inserción de grupos funcionales, dependiendo de la naturaleza del plasma así como de la naturaleza de las especies activas en el plasma. En general, se puede decir que el plasma interactúa con los polímeros principalmente en tres categorías [17, 42]:

- Modificación superficial.
- Entrecruzamiento.
- Polimerización por plasma.

Debido a lo anterior, el procesamiento por plasma es muy usado para la modificación superficial de polímeros o en reacciones de polimerización. La superficie característica de los polímeros puede ser alterada al exponer al polímero a la radiación de un plasma formado por una descarga eléctrica a bajas presiones. El entrecruzamiento se lleva a cabo empleando gases inertes, tales como argón y helio. Otro tipo de gases (oxígeno, nitrógeno, aire, etc.) generan nuevos grupos químicos en la superficie de los polímeros.

Ya varios autores han trabajado con diferentes parámetros (condiciones de irradiación) para estudiar las propiedades del plasma así como el uso de diferentes polímeros para entrecruzarlos. Hansen y Schonhorn [46, 47] describieron que el uso de gases inertes promueve el entrecruzamiento incrementando las propiedades hidrofílicas del material. Zahran y Nofal [16] estudiaron el efecto del entrecruzamiento del PVC tratado con plasma de H₂ y observaron que se incrementaba el porcentaje de entrecruzamiento conforme aumentaba el tiempo de radiación en las muestras además de que el tiempo de almacenaje después de la irradiación favorecía el entrecruzamiento; ellos consideraron que tanto el entrecruzamiento como el rompimiento de cadenas grandes pueden llevarse a cabo al mismo tiempo durante el proceso de irradiación con plasma. El entrecruzamiento podría llevarse a cabo por terminación de dos radicales en condiciones de vacío, por otro lado si el tratamiento se lleva a cabo en aire los radicales alcoxi y peroxi participan en la reacción de entrecruzamiento por terminación. Otra conclusión a la que llegaron Zahran et al., fue que en el caso del PVC flexible, el uso de plastificantes favorece el entrecruzamiento, mientras que el uso de rellenos y estabilizadores disminuyen el grado de entrecruzamiento. Audic y colaboradores [48], trabajaron con películas de PVC plastificado y concluyeron que el tratamiento con plasma prevenía la migración del plastificante al entrecruzarse las cadenas del polímero, lo cual evita la disminución en las propiedades físicas y químicas del material, ellos trabajaron con diferentes gases (Ar, H₂, He, CO₂ y N₂) y encontraron que el argón es más eficiente para prevenir la migración del plastificante además de inducir efectivamente al entrecruzamiento del polímero. En el 2003, Bento [49] trabajó con láminas de PVC comercial y un plasma inerte de argón a diferentes tiempos usando una potencia de 70W y una presión de 10⁻⁵ Pa, incrementando en las mismas la hidrofiliidad o su habilidad para humedecerse (wettability) al alterar la composición química de la superficie. Así

mismo se ha descrito que el grado de entrecruzamiento determina la estabilidad de la superficie tratada, debido a que el aumento en el número de enlaces covalentes por las cadenas vecinas, mejor conocidas como “puntos de amarre” limitan los movimientos vibracionales y rotacionales, como consecuencia la estructura del polímero comienza a enlazarse fuertemente y la cadena principal se torna más rígida [50]. Finalmente, en el 2006, Li y Chen [45], realizaron pruebas también únicamente con el plasma producido por argón para estudiar la modificación superficial del PVC a través de la medición de la hidrofobicidad del material expuesto a la radiación por medio de ángulo de contacto del agua, ellos observaron que indudablemente los tiempos largos de irradiación así como el empleo de potencias altas contribuyen a una modificación mayor en la superficie del polímero. Sin embargo realizando un estudio sobre el efecto del flujo del aire de argón en los ángulos de contacto observaron que hay una tendencia a incrementarse esta medida al incrementar el flujo, pero el cambio no es significativo.

Como se pudo apreciar en el estado del arte, durante el tratamiento por plasma es importante manipular los parámetros de procesamiento con la finalidad de obtener la modificación deseada, por ejemplo para el caso del entrecruzamiento.

El procesamiento por plasma tiene varias ventajas en relación a otros tratamientos, esto debido principalmente a que es un método rápido, limpio y dependiendo de la naturaleza del gas se obtienen diferentes resultados. Además de que los resultados de este tratamiento son uniformes a pesar de las diferentes y complejas formas de la superficie del material [51].

Debido a su gran demanda, el empleo del PVC como recubrimiento y aislante para cables, empaques, tubería para agua, perfiles para ventanas, entre otros, es muy importante. Sin embargo, debido a su alta susceptibilidad a degradarse es necesario mejorar sus propiedades tales como resistencia a la abrasión, esfuerzos mecánicos, etc. La posibilidad de modificar selectivamente la superficie de un material mientras se mantienen al mismo tiempo las características en masa del polímero se ha estudiado recientemente y se ha incrementado el interés en la medida que surgen nuevas aplicaciones para los polímeros.

En la literatura varios estudios han descrito ya el efecto de varios tratamientos para modificar la superficie de polímeros, tales como la radiación γ , radiación UV, iones acelerados y electrones acelerados. Se ha encontrado que el enlace carbón-cloro en el PVC es fácilmente removido. Además, después de los tratamientos se observan estructuras insaturadas. Muchas de las especies formadas durante los tratamientos usados en los estudios citados, están presentes también en el plasma de argón (electrones, iones y UV). Aunque la energía de estas especies en un plasma puede ser bastante diferente, un efecto similar con el tratamiento de un plasma de argón en PVC puede ser esperado. Además la técnica de plasma es relativamente simple, solo se modifica la superficie, y ofrece la posibilidad para tratar grandes áreas de superficie en un solo paso [52].

3.4. Generalidades de la radiación ionizante

La primera evidencia de radiactividad fue reportada en 1896 por Henri Becquerel; fue definida como una propiedad atómica y se refiere al proceso por el cual los núcleos de los átomos de un elemento decaen o se desintegran espontáneamente. A pesar de que la radiactividad es espontánea, la actividad es un proceso que puede prolongarse durante unos cuantos segundos, o menos, o hasta millones de años.

Durante los últimos 30 años los avances en tecnología nuclear han impulsado el estudio de la radiación ionizante así como su uso a escala industrial, ya que es una poderosa fuente de energía para muchas aplicaciones en los procesos químicos. De esta manera, puede ser aplicada en diferentes áreas industriales. El hecho de que la radiación ionizante pueda iniciar reacciones químicas o destruir microorganismos ha conducido al uso a gran escala de la radiación en varios procesos industriales. Algunas de las aplicaciones que se han establecido y aceptado en la industria durante los últimos años son las siguientes [12, 53-54]:

- Tratamiento de agua potable.
- Curado por irradiación del material para recubrimientos.
- Aplicaciones médicas (esterilización de tejidos biológicos y material quirúrgico desechable).
- Reacciones de entrecruzamiento e injerto en polímeros para mejorar las propiedades de los materiales.
- Irradiación de alimentos para controlar la infestación por insectos y la contaminación por microorganismos patógenos.
- Tratamiento de lodos y aguas residuales.

3.4.1. Interacción de la radiación con la materia

Las radiaciones nucleares, corpusculares y electromagnéticas se detectan sólo a través de su interacción con la materia. Las radiaciones emitidas por los núcleos atómicos pueden atravesar cierto espesor de materia antes de perder totalmente la energía que tenían inicialmente. El carácter de tales interacciones depende del tipo de radiación, de su energía, así como de las propiedades físicas y químicas de la materia que atraviesa. Cuando la radiación nuclear atraviesa la materia, pueden producirse varios fenómenos, mediante los cuales la radiación pierde total o parcialmente su energía.

Después de la interacción de la radiación con la materia, en principio los fenómenos físicos que intervienen son la excitación y la ionización de los átomos y moléculas. Cada uno de estos fenómenos resulta de un cambio de energía entre la radiación y la materia. Durante la excitación, uno o varios electrones periféricos de un átomo libre pasan a orbitales más externos, el átomo en estado excitado es inestable por lo que el electrón regresa a ocupar una vacante de menor energía creada durante este proceso liberando energía en forma de fotón o radiación electromagnética. Por otra parte, la ionización es cualquier proceso que resulta de la expulsión de un electrón de un átomo o molécula, el cual queda cargado positivamente, más un electrón libre. A su vez, este electrón puede provocar otras ionizaciones o excitaciones.

Un radioelemento puede emitir cuatro tipos de partículas o radiaciones principales: partículas pesadas cargadas positivamente (α), partículas más pesadas con masas iguales y cargas opuestas (β^- y β^+), radiación electromagnética (fotones γ y rayos X), y en el caso particular de núcleos que se fisionan partículas que son emitidas desde adentro del núcleo además de ser eléctricamente neutras (neutrones) [53, 55].

3.4.1.1. Absorción alfa (α)

Una partícula alfa se compone de dos protones (cargados positivamente) y dos neutrones, unidos fuertemente por fuerzas nucleares. Si esta partícula se aproxima a un electrón experimenta una fuerte atracción electrostática y cuando se aproxima a un núcleo atómico (que está cargado positivamente), tiende a ser repelida.

Las partículas alfa tienen una masa de aproximadamente 8,000 veces la del electrón; por su gran masa, su carga y su alta velocidad, las partículas alfa son proyectiles eficientes, porque tienen una alta probabilidad de interactuar con los electrones orbitales y con el núcleo.

Debido a la alta probabilidad de interacción entre una partícula alfa y un electrón orbital del medio absorbente, se forma un gran número de pares de iones por unidad de longitud de trayectoria y como en la formación de cada uno de ellos se absorbe una fracción de la energía cinética de la partícula, este tipo de radiaciones pierden su energía en una distancia relativamente corta. Por estas razones, el alcance de las partículas alfa en el medio considerado es mucho menor que el de otras formas de radiación, o sea que la radiación alfa es altamente ionizante y débilmente penetrante.

3.4.1.2. Absorción de neutrones

Los neutrones pierden su energía mediante ionización con el medio que los absorbe, pero sin interacciones relacionadas a efectos eléctricos, por su falta de carga, no son altamente penetrantes y su masa es muy similar a la del protón. En la interacción de los neutrones con la materia, es importante la energía de estas partículas, especialmente en las reacciones nucleares: la más común es la captura simple (n,γ) con neutrones térmicos y emisión de un fotón gamma. Una reacción muy importante desde el punto de vista industrial para la generación de energía eléctrica es la de fisión (n,f), que puede ser con n

térmicos incidiendo en material físil (^{235}U , ^{239}Pu y ^{233}U) y con n rápidos incidiendo en muchos núcleos pesados.

3.4.1.3. Absorción beta (β)

La masa en reposo de una partícula beta es la misma que la de un electrón y consecuentemente, es mucho menor que la masa de los núcleos que forman el medio absorbente. Como las partículas beta y los electrones tienen la misma carga, experimentan una repulsión electrostática cuando se encuentran una cerca de la otra, en tanto que, como su carga es opuesta a la del núcleo atómico, sufre una atracción cuando se aproxima a este.

Una partícula beta puede perder toda su energía en una sola colisión, en cuyo caso el electrón blanco puede convertirse efectivamente en una partícula ionizante pero normalmente la pierde después de un gran número de eventos de ionización y excitación en forma análoga a una partícula alfa.

Debido a que las partículas beta son de menor tamaño y menor carga que las partículas alfa, existe una probabilidad menor de que interaccionen con un medio dado, consecuentemente, su alcance es considerablemente mayor que el de las partículas alfa de energía comparable.

3.4.1.4. Absorción gamma (γ)

Los rayos X y gamma difieren únicamente en su origen; un rayo X no puede distinguirse de un rayo gamma, ambos son ondas electromagnéticas, ó cuantos de energía y difieren de las ondas de radio y de la luz visible únicamente porque tienen longitudes de onda mucho más cortas. Los rayos X y gamma no tienen masa en reposo ni carga eléctrica y viajan a la velocidad de la luz, básicamente son solo distorsiones en el campo electromagnético del espacio y por esta razón, interaccionan eléctricamente con los átomos para producir ionización, aunque por si mismos no poseen carga eléctrica.

Existen tres mecanismos por los cuales los fotones gamma pierden su energía cuando interactúan con la materia:

- Efecto fotoeléctrico.- se presenta cuando un fotón gamma imparte toda su energía a algún electrón; como dicho fotón consta únicamente de energía, simplemente desaparece. La energía impartida al electrón es cinética y vence a las fuerzas de atracción entre núcleo y electrón, causando que este sea expulsado de su órbita a considerable velocidad, dando lugar a que se forme un par de iones (Figura 3). Este electrón de alta velocidad tiene energía suficiente para expulsar otros electrones de sus orbitas, produciendo así pares de iones secundarios, hasta que toda su energía se ha consumido. El efecto fotoeléctrico es más probable cuando el electrón está más fuertemente unido, es decir, la probabilidad de que se lleve a cabo con electrones de la capa K es mayor que con electrones de capas más externas.

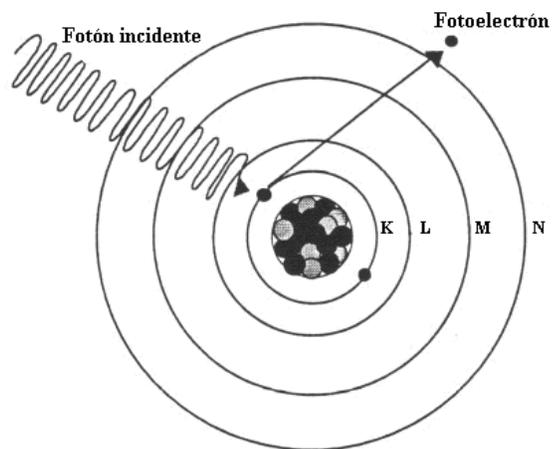


Figura 3. Efecto Fotoeléctrico

- Efecto Compton.- se refiere solo a la pérdida parcial de energía de la radiación gamma incidente, el rayo interactúa con un electrón de un átomo, pero en este caso solamente una parte de su energía se transfiere al electrón y el fotón gamma se

suaviza (Figura 4). El electrón de alta velocidad así formado (denominado electrón Compton), produce ionización secundaria de la misma manera que lo hace el fotoelectrón y el rayo suavizado continúa perdiendo energía en otras interacciones Compton, o bien desaparece completamente, vía efecto fotoeléctrico. Al rayo gamma suavizado se le denomina fotón dispersado y el proceso es conocido como Dispersión Compton.

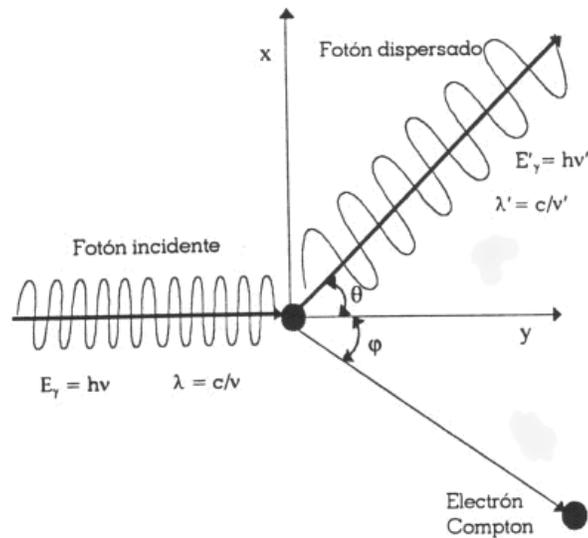


Figura 4. Representación esquemática del efecto Compton

- Producción de pares.- un fotón gamma se aniquila en la vecindad de un núcleo, dando lugar a un par de electrones que se crean de la energía del fotón. Si el fotón tiene energía en exceso de 1.02 MeV, que es la requerida para crear las masas de dos electrones, dicha energía en exceso se transforma en energía cinética de movimiento y los electrones abandonarán el átomo a gran velocidad (Figura 5). El electrón negativo se comporta en la forma ordinaria, produciendo pares de iones secundarios hasta que se pierde toda su energía de movimiento; el electrón positivo también produce ionización secundaria mientras está en movimiento, pero cuando pierde su energía y se frena hasta casi detenerse, encuentra por ahí un electrón libre y por tener cargas opuestas, se atraen y aniquilan entre sí, convirtiéndose la masa de cada uno en energía pura; de esta manera se obtienen dos rayos gama de aniquilación de 0.51 MeV cada uno [53, 55]

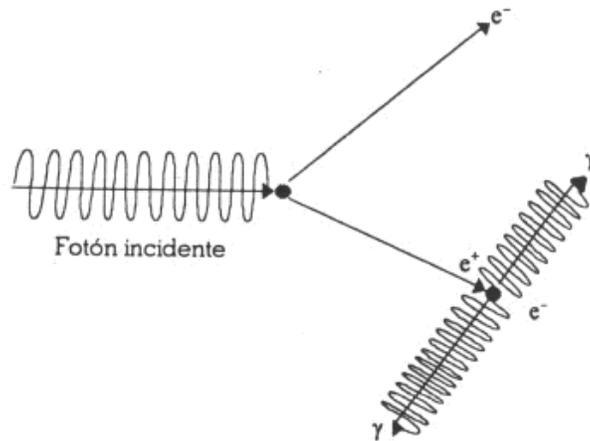


Figura 5.- Producción de un par electrón-positrón y aniquilación sucesiva de este último.

3.4.2. Efecto de la radiación en polímeros

Los cambios químicos más importantes que la radiación causa en los polímeros son el entrecruzamiento y la degradación. Sin embargo también puede llevarse a cabo la evolución de gases, formación de insaturaciones, ciclaciones y oxidación del polímero [13]. En un sentido práctico, el cambio de peso molecular es una consecuencia crítica de la irradiación de polímeros, ya que la reducción en el peso molecular a consecuencia del rompimiento de cadenas se reflejará en la pérdida de propiedades mecánicas, mientras que el entrecruzamiento incrementará el tamaño de la molécula y mejorará dichas propiedades. El entrecruzamiento crea nuevos enlaces entre las cadenas principales de moléculas adyacentes del polímero, esto es posible únicamente si las cadenas son libres de impedimento estérico. En general, los polímeros con átomos de carbono secundarios o terciarios en la cadena principal son quienes propician el entrecruzamiento, mientras que la degradación tiende a ocurrir cuando la cadena polimérica contiene algún átomo de carbono cuaternario, incluso la irradiación de polímeros en presencia de oxígeno puede propiciar la formación de peróxidos, los cuales pueden a su vez degradar al material [56, 57]. Un polímero termoplástico que interactúa directamente con cierto tipo de radiación ionizante puede desarrollar estructuras entrecruzadas o tridimensionales con alta temperatura de

fusión, mayor resistencia tensil y mayor resistencia química que el polímero termoplástico original, convirtiéndose en un polímero termofijo. En la siguiente Figura se puede observar un esquema de la interacción de la radiación electromagnética con un polímero termoplástico [58]:

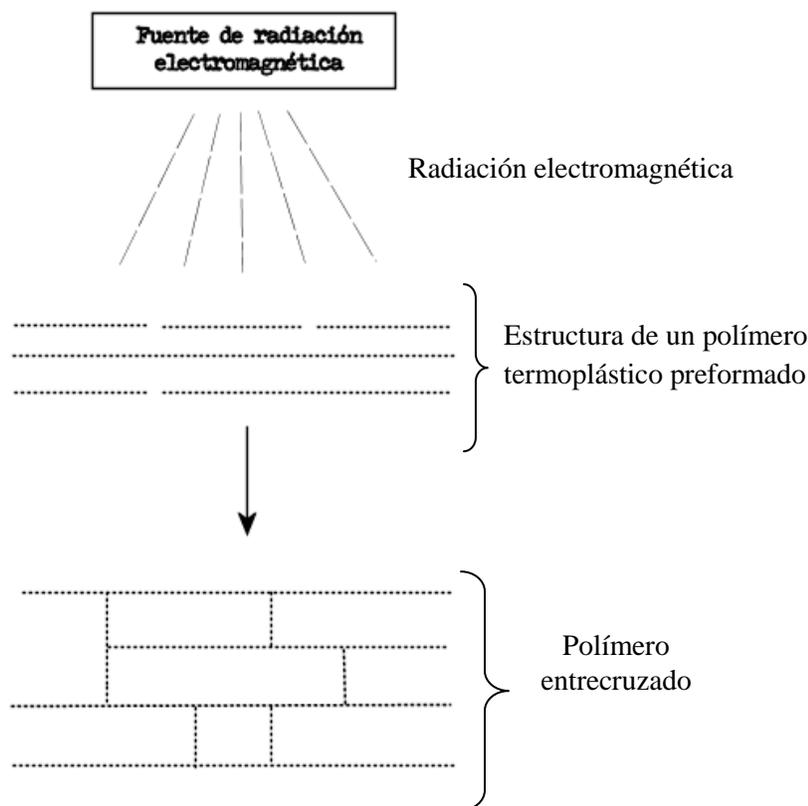


Figura 6. Representación de la transformación de termoplástico a termofijo.

Debido a que el PVC tiene un bajo rendimiento de entrecruzamiento químico con la acción de la radiación es necesario el uso de monómeros polifuncionales que mejoran la eficiencia del entrecruzamiento. Bowmer y Davis [23] en 1981 estudiaron la cinética y el mecanismo de entrecruzamiento del PVC con el TMPTMA (Trimetacrilato de trimetilol propano) y con TMPTA (Triacrilato de trimetilol propano) obteniendo buenos resultados al irradiar con una fuente de ^{60}Co , reportaron que el tratamiento térmico de la muestra durante y después de la irradiación es importante para determinar la extensión de la reacción así como sus propiedades mecánicas finales y además concluyeron que el agente de

entrecruzamiento TMPTMA homopolimeriza y se injerta en la cadena de PVC. También encontraron que el tratamiento térmico de la mezcla durante y después de la irradiación es muy importante para determinar la extensión de la reacción así como sus propiedades mecánicas finales, y que la presencia de un plastificante en dicha mezcla es químicamente inerte a la radiación pero acelera la velocidad de entrecruzamiento, por lo que cambia su cinética. De esta forma la estructura molecular y la cantidad del plastificante determinan las propiedades físicas finales de la mezcla, como lo son resistencia tensil, incremento en el contenido de gel y la temperatura de reblandecimiento.

Nethsinghe investigó la influencia de diferentes dosis de radiación y niveles de TMPTMA en las muestras bajo una atmósfera inerte y reportó que las propiedades dependen del contenido de gel y del tipo de red estructural formada durante la irradiación, lo cual a su vez depende de la dosis de radiación y la cantidad de monómero [9, 59, 60]. En 1995, Burillo y colaboradores probaron un nuevo monómero polifuncional (hexaquisililaminociclotrifosfazatrina) que al ser irradiado con radiación gamma también incrementa el porcentaje de entrecruzamiento [61], en ese mismo año Sharma trabajó con diferentes monómeros polifuncionales y encontró que el TMPTMA era el mejor agente entrecruzante para el PVC [62] y finalmente, en el 2001 García-Quesada trabajó con PVC rígido sin irradiar usando como agentes entrecruzantes silanos y una mezcla de peróxidos/TMPTMA y reportó que éstos últimos favorecían más al entrecruzamiento y un incremento en propiedades mecánicas así como estabilidad térmica dependiendo de la relación de monómero en la formulación [63].

3.4.3. Fuentes de radiación

Las radiaciones de alta energía ionizante usadas en reacciones radioquímicas comprenden la radiación de radioisótopos naturales y artificiales para el caso de la radiación alfa, beta y gamma, rayos X, entre otros.

Las fuentes de radiación ionizante pueden ser divididas en tres grupos: aquellas que emplean isótopos radiactivos naturales o artificiales, los que emplean algún tipo de acelerador de partículas y los reactores nucleares. En este caso nos enfocaremos a las fuentes de radiación gamma y acelerador de electrones.

3.4.3.1. Fuente de radiación gamma

Los dos radioisótopos artificiales cobalto-60 y cesio-137 son los más usados como fuente de radiación gamma. El ^{60}Co es producido por la exposición de cobalto-59 a neutrones en un reactor nuclear, se da por la reacción $^{59}\text{Co} (n, \gamma) ^{60}\text{Co}$, emite 2 fotones γ de 1.17 y 1.33 MeV de energía y tiene un tiempo de vida media de 5.26 años. El ^{137}Cs , con un tiempo de vida media de 30 años emite un fotón gamma de energía = 0.66 MeV, es un producto de fisión del ^{235}U .

El cobalto-60 se utiliza en forma de varillas, tubos, pastillas y láminas. A menudo se encapsula en aluminio o acero inoxidable antes de la activación, para simplificar la manipulación cuando esté en estado activo.

En las circunstancias actuales, es preferible el cobalto-60, al menos para uso en gran escala, aunque el cesio es más barato, considerando su actividad, y tiene un tiempo de utilidad más largo. El cobalto tiene cuatro veces más producción de radiación por actividad inicial. Su radiación γ más penetrante es una ventaja en instalaciones industriales. La elección de radioisótopos para esta aplicación es muy limitada. Se requiere al mismo tiempo alta energía gamma, periodo de vida media largo y economía. El cobalto-60 y el cesio-137 son los únicos isótopos que cumplen las tres exigencias [13].

3.4.3.2. Acelerador de electrones

Un acelerador de electrones consiste básicamente de una fuente de electrones (filamento de tungsteno), un generador de alto voltaje y un tubo acelerador. Los aceleradores de electrones pueden ser clasificados según la forma de generación del alto voltaje, electrostático (Van de Graaff, Pelletron), de radiofrecuencia (Dynamitron), de acoplamiento magnético (ICT) y lineal (LINAC).

Los aceleradores existen en tres niveles de energía: de baja energía ($E=300$ keV), apropiado para el curado de recubrimientos e irradiación de película delgada; media energía ($E=0.4 - 4$ MeV), principalmente para el entrecruzamiento de plásticos, utilizado en el recubrimiento de alambre y cable, y de alta energía ($E= \sim 15$ MeV) para esterilización y terapia médica [13].

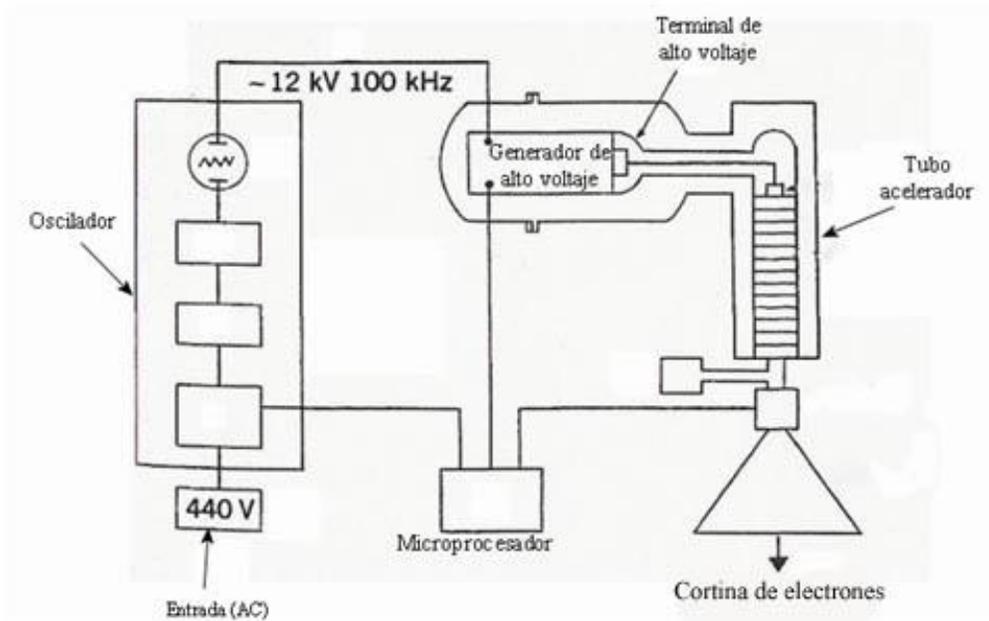


Figura 7. Acelerador de electrones Dynamitron

3.4.4. Dosimetría

La detección y medida de la radiación debe hacerse con instrumentos, ya que el hombre no está provisto de sentidos capaces de responder a su presencia, por esto son necesarios aparatos y métodos que permitan detectar las radiaciones nucleares y en seguida, medir su intensidad y su energía.

3.4.4.1. Actividad (A)

La rapidez del decaimiento de una muestra radiactiva es caracterizada por la actividad A. La unidad de actividad es el Becquerel (Bq). Una fuente tiene una actividad de 1 Bq cuando sucede una desintegración radiactiva por segundo. La unidad tradicional de actividad es el Curie (Ci), el cual corresponde a 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo.

$$1 \text{ kCi} = 10^3 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{13} \text{ Bq} = 37 \text{ TBq}$$

3.4.4.2. Dosis (D)

El término dosis se usa para describir en forma cuantitativa la radiación recibida por un material colocado dentro de un campo de radiación. Las radiaciones ionizantes imparten energía al medio al ser atenuadas por éste. La cantidad de energía absorbida por unidad de masa del medio irradiado, se denomina dosis absorbida y se expresa en Grays, de acuerdo al sistema internacional de unidades:

$$1 \text{ gray} = 1\text{Gy} = 1 \text{ J/kg} = 10^4 \text{ ergs/g}$$

Anteriormente se utilizaba como unidad de dosis absorbida el rad (radiation absorbed dose), definido como:

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g, entonces } 1 \text{ Gy} = 100 \text{ rads}$$

La dosis empleada en los procesos de reticulación por irradiación de polímeros comerciales varía entre 20 y 300 kGy, dependiendo de la composición del material.

3.4.4.3. Tasa de dosis

La dosis absorbida por unidad de tiempo, es lo que se conoce como rapidez de dosis, tasa de dosis o razón de dosis absorbida su unidad es Gy/s ó kGy/min.

Entre las unidades que se manejan en los procesos por irradiación tenemos al electrón volt (eV), el cual es definido como la energía adquirida por un electrón, cuando es acelerado por una diferencia de potencial de 1 volt, así:

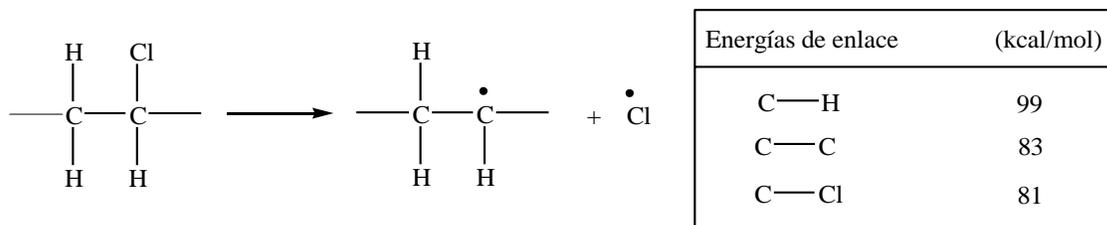
$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.602 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

3.5. Mecanismo de entrecruzamiento

Para el caso de la irradiación por fotones gamma en PVC, el modo de interacción para la absorción de la radiación es mediante el efecto Compton. Una vez que se crea un electrón libre en la cadena del polímero, se pueden generar una serie de procesos secundarios y en general corresponden a dos categorías: dispersión elástica e inelástica. Para la dispersión elástica, el electrón simplemente es desviado de una dirección a otra sin la pérdida de energía, por consiguiente, el proceso primario de interés es la dispersión inelástica. Si el electrón impacta a una molécula o a un átomo, con energía mayor que la energía de unión del electrón, puede generarse ionización. El electrón formado por el efecto Compton proveniente de la radiación gamma es más energético que la energía de unión de las típicas moléculas encontradas en los polímeros, por lo que es probable que un electrón produzca la ionización de muchas moléculas. Una vez que las moléculas son ionizadas, pueden suceder varios eventos. El electrón expulsado de una molécula ionizada puede ser recuperado, esto es particularmente probable en el caso de una matriz polimérica sólida, dando lugar a un estado altamente excitado, algunas veces llamadas moléculas súper-excitadas. La molécula súper-excitada, puede perder energía mediante varios procesos para llegar a un estado de energía menos excitado. Esto sucede internamente por un proceso de transferencia, donde la energía de excitación es distribuida en toda la molécula y esta se pierde en forma de calor. La molécula excitada puede interactuar o colisionar con otra y transferir su energía de excitación a esa molécula y se puede re-ionizar o disociar. En este punto, hay dos posibilidades: la disociación puede ser heterolítica, formando iones (positivos y negativos) o también puede ocurrir una disociación de radicales libres, con el enlace entre las dos porciones de la molécula que se divide simétricamente. Este último proceso es el más común, debido a la molécula altamente excitada.

El caso más común para el PVC se muestra en el Esquema 4, donde la molécula excitada puede formar radicales enlazándose a uno u otro de los enlaces de la molécula, principalmente un enlace C-H, C-C o C-Cl. La energía de enlace indica que tan débil es, y se observa que la ruptura más probable es la de C-Cl, debido a su baja energía de enlace. Esto propaga la formación del radical cloro y una molécula de PVC como radical. Aún

cuando el enlace carbono-cloro no sea el punto del polímero donde la radiación es absorbida, ocurren procesos internos que transfieren esta energía a estos enlaces débiles.

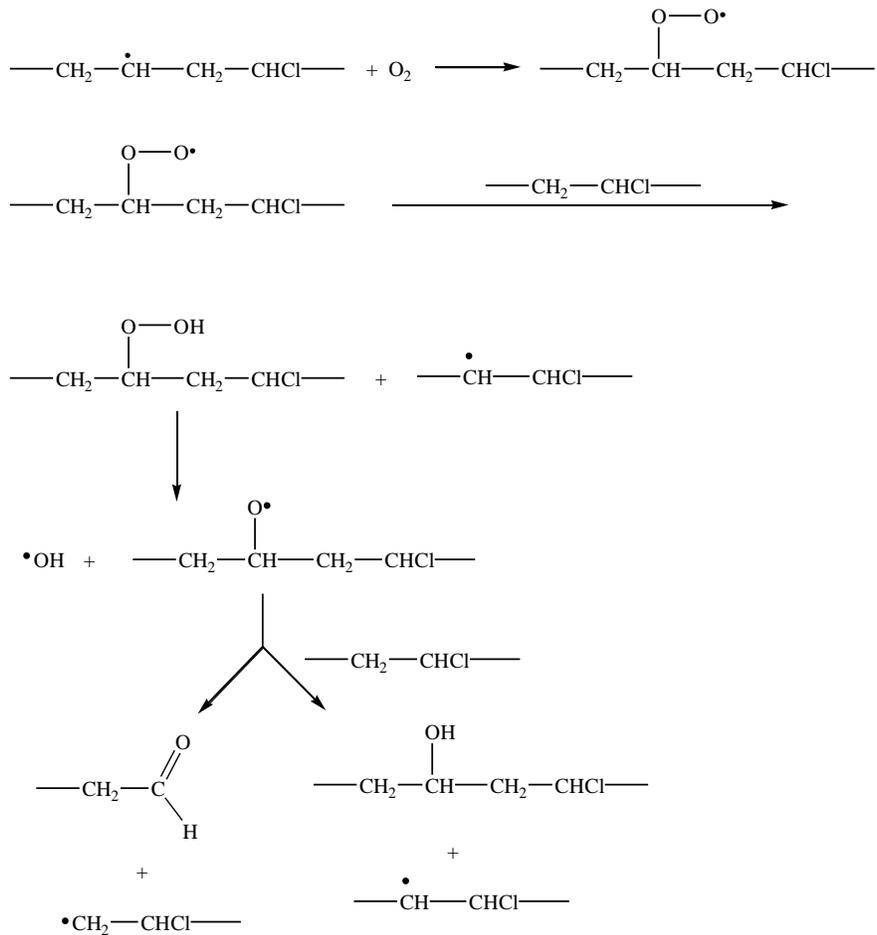


Esquema 4. Formación de radicales libres durante la interacción de la radiación gamma con el PVC

Una vez que estos dos radicales se han formado, ciertos eventos pueden llevarse a cabo: el cloro radical puede atacar cualquier parte de la cadena polimérica ó a otra cadena polimérica, para eliminar un hidrógeno radical, dando como resultado una molécula de PVC radical y una molécula de ácido clorhídrico. El polímero radical formado puede eliminar un cloro radical con la formación de un doble enlace y esto da como resultado una estructura inestable, con respecto a la molécula de PVC, principalmente el cloro alílico. Este es por sí solo susceptible a la pérdida de HCl, como consecuencia hay formación de un doble enlace adyacente y una estructura de un dieno, con un cloro alílico. Esta es una reacción de eliminación zipper muy común en la degradación de PVC, formándose como resultado poliolefinas, coloración en el PVC y formación de HCl como se mencionó anteriormente en la sección 3.1.2.

Otro efecto que sucede con los macrorradicales es su combinación con otros similares, formando estructuras entrecruzadas. El entrecruzamiento ocurre por la reacción de un macrorradical con un doble enlace y en todos estos procesos existe la evolución de HCl como una consecuencia de la formación de polienos. Una posibilidad existente es la ruptura directa del enlace C-C, el cual tiene una energía de enlace ligeramente mayor a la de C-Cl, y esta reacción de rompimiento de cadena hace que el peso molecular disminuya, considerada como una consecuencia de la degradación del PVC.

Todos estos procesos descritos sobre una molécula de PVC excitada son en ausencia de oxígeno. La reacción es aún más compleja en la presencia de oxígeno, como se muestra en el Esquema 5. La formación de peróxidos es una reacción que forma grupos carbonilos e hidroxilos, rompimientos de cadena y entrecruzamiento; también existe evolución de HCl y en general la degradación del polímero. La característica común de todas las reacciones que ocurren en el PVC, es la presencia obligatoria de radicales libres. Estos están presentes en el origen de la degradación de PVC y son los responsables de la coloración, entrecruzamiento, formación de HCl, rompimientos de cadena y oxidación. La clave para prevenir estas reacciones y la degradación de PVC ante la exposición a la radiación ionizante, es eliminar eficazmente los estados excitados formados o los radicales que se producen [64, 65].

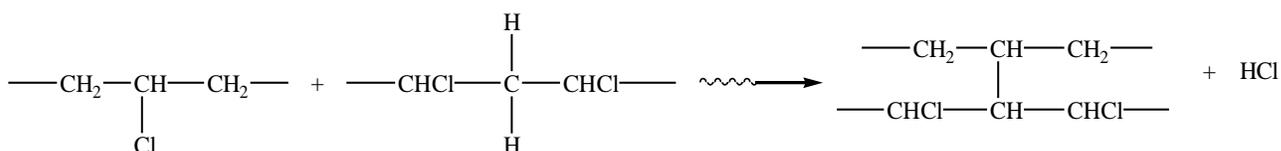


Esquema 5. Ejemplo de las posibles reacciones entre el oxígeno molecular y el PVC radical.

En el caso de la interacción de los electrones con el material, cada electrón pierde energía por medio de interacciones con electrones orbitales para producir ionización y excitación, siendo dispersados de su trayectoria original. Es claro que el efecto en el material irradiado variará de acuerdo a su espesor. La ionización produce un par formado por un ión positivo y un electrón libre. El ión positivo altamente inestable, puede reaccionar con las moléculas vecinas u otros iones. El electrón libre puede regresar a su molécula madre para originar una molécula altamente excitada o puede ser capturado generando un ión negativo y producir después radicales libres [47].

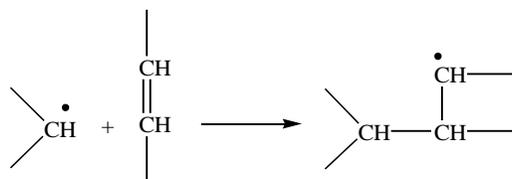
Por otra parte, se ha descrito que para el PVC irradiado con plasma así como con radiación ionizante el mecanismo de entrecruzamiento es el mismo para ambos tratamientos, se ha señalado que la única diferencia que existe entre ellos es la energía de ionización, ya que la radiación por plasma se emplea únicamente para modificar la superficie del material mientras que la radiación ionizante tiene un poder de penetración más alto [16, 66].

La radiación ionizante así como los iones generados por plasma eliminan un átomo de hidrógeno formando una estructura inestable, por lo que la reacción de entrecruzamiento puede ocurrir a consecuencia de una deshidrocloración intermolecular, como se muestra en el Esquema 6.



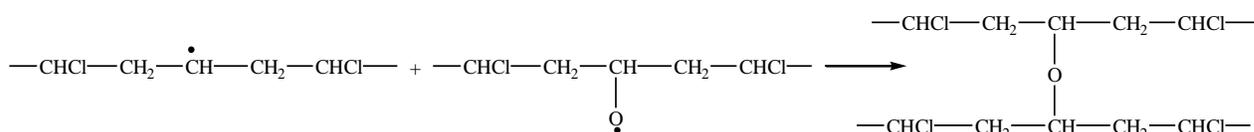
Esquema 6. Entrecruzamiento del PVC

En el Esquema 7 se observa que también puede llevarse a cabo por una reacción que involucra la interacción de un átomo excitado o como resultado de la interacción de radicales del polímero con los dobles enlaces.

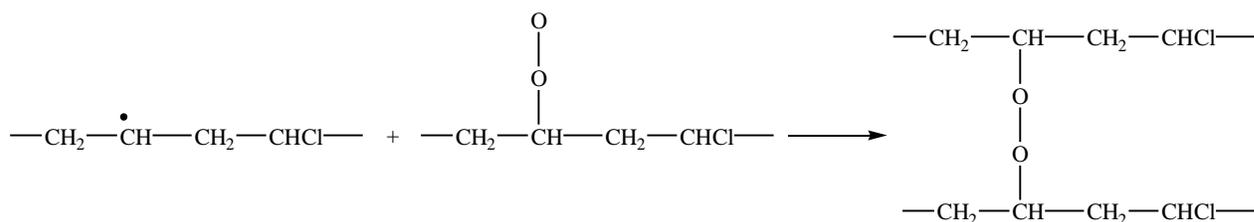


Esquema 7. Entrecruzamiento por medio de enlaces dobles

En presencia de aire, los oxi y peroxi radicales pueden participar en la reacción de entrecruzamiento por terminación, como se observa en los Esquemas 8 y 9.



Esquema 8. Entrecruzamiento por oxi-radicales



Esquema 9. Entrecruzamiento por radicales oxi y peroxi

Salmon y Loan [22], por otra parte propusieron un esquema sencillo para el entrecruzamiento del PVC en presencia de monómeros polifuncionales (como es el caso de los metacrilatos y acrilatos). En la Figura 8, puede observarse que inicialmente la radiación produce radicales libres de tres formas principales: (1) radicales poliméricos formados por

la pérdida de átomos de hidrógeno o cloro del PVC, (2) los átomos expulsados, y (3) radicales de bajo peso molecular provenientes del monómero. Los radicales formados por la pérdida de átomos en la cadena del PVC generan copolímeros de injerto con el metacrilato y además producen al mismo tiempo la homopolimerización del metacrilato.

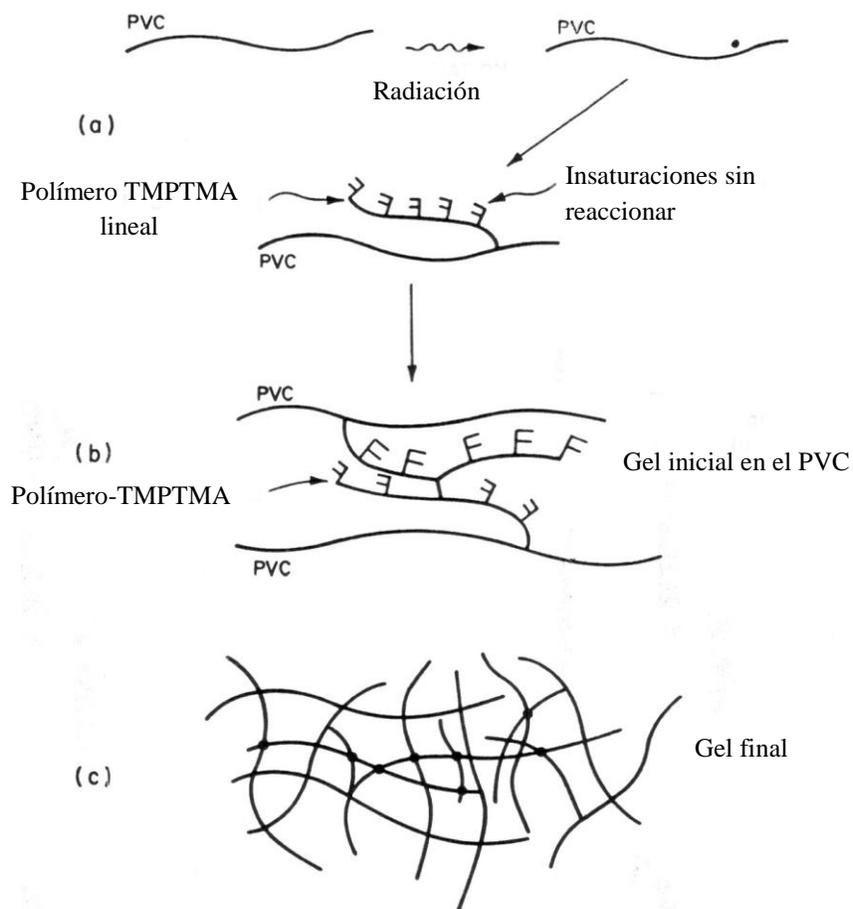


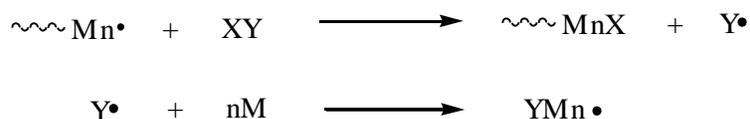
Figura 8. Mecanismo de entrecruzamiento

La solubilidad del polímero en la primera etapa de irradiación indica que se está llevando a cabo una polimerización que involucra únicamente un doble enlace en la molécula del monómero para formar una cadena del cual penden dobles enlaces (Figura 8a). El entrecruzamiento que ocurre durante esta etapa se explica mejor como el resultado

de un crecimiento ocasional de la cadena del polímero a través de los dobles enlaces, como se muestra en el Figura 8b. Como la cantidad de monómero se reduce, la segunda etapa se lleva a cabo cuando todo el monómero se incorpora en un gel y promueve el entrecruzamiento del PVC uniendo las cadenas del polímero a ese gel previamente formado. La velocidad de entrecruzamiento se reduce entonces significativamente, no solo por la reducción en la concentración de monómero sino también por el incremento en la viscosidad del sistema, el cual impide la difusión de los grupos insaturados colgantes a los nuevos sitios donde existen radicales. El consumo de insaturaciones continua a una velocidad mucho más lenta hasta que finalmente se obtiene una red tridimensional entrecruzada.

3.6. Uso de agentes de transferencia

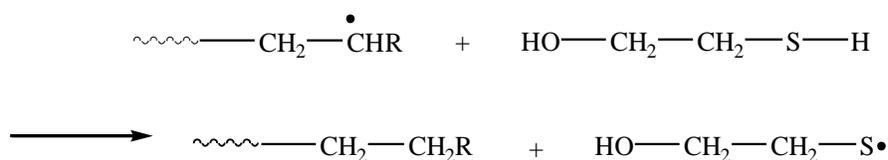
Para crear redes interpenetradas más densas y así incrementar la temperatura de uso y propiedades mecánicas del PVC es necesario encontrar una manera de controlar la homopolimerización del TMPTMA durante la irradiación del polímero. Una posible manera de hacerlo es empleando agentes de transferencia, este tipo de modificadores o reguladores, generan una serie de reacciones de desplazamiento de radicales durante la polimerización. Estas son debidas a la terminación prematura de una cadena polimérica en crecimiento por la transferencia de un hidrógeno u átomo o alguna otra especie a la misma de algún compuesto presente en el sistema: monómero, iniciador y disolvente. Esto puede influir de una manera muy relevante en la reacción de polimerización, ya que influye notablemente en los pesos moleculares de los polímeros y se ha convertido en una solución innovadora, mediante el uso de algunos compuestos que lo controlan. En el Esquema 10, se puede ver un mecanismo general del desplazamiento de radicales por efecto de agentes de transferencia, donde M_n es el polímero en crecimiento proveniente del monómero polifuncional durante la primera etapa del entrecruzamiento y XY es el agente de transferencia (X = protón).



Esquema 10. Reacción general del desplazamiento de radicales por transferencia de protón

Los agentes de transferencia de cadena son a menudo adicionados en las reacciones de polimerización con el fin de regular el peso molecular o la distribución del mismo en el polímero. En muchas ocasiones ese agente de transferencia puede ser el mismo solvente y en otros casos es necesario agregar otro compuesto [67]. El método clásico para controlar los pesos moleculares es agregando un agente de transferencia al medio donde se lleva a cabo la polimerización. Los mercaptanos (o tioles), son agentes de transferencia muy comunes, algunos de ellos tales como el n-dodecil o el mercaptoetanol han sido estudiados

ampliamente ya que son los más comúnmente utilizados al emplearse en condiciones de altas temperaturas gracias a su estabilidad térmica. La alta eficiencia de los tioles en el control de longitudes de cadena es debida al enlace débil S-H (87 kcal/mol) y su alta reactividad del radical formado hacia dobles enlaces [68, 69]. Algunos de ellos se han reportado en patentes como agentes de transferencia en la polimerización de acrílicos. Para el caso particular del cloruro de benciltrifenilfosfonio, se emplea para la vulcanización o entrecruzamiento de fluoroelastómeros, también ha sido reportado en patentes [70, 71]. En el Esquema 11, se presenta el mecanismo típico de transferencia de protón para el caso del mercaptoetanol

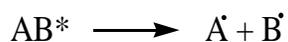


Esquema 11. Mecanismo típico de transferencia de protón con mercaptoetanol

A pesar de que en presencia de oxígeno las moléculas de los compuestos tiolados (R-S-H) se oxidan para dar lugar a los compuestos disulfuro (R-S-S-R) [72], estos podrían favorecer a su vez el entrecruzamiento. Sin embargo, la cantidad empleada de agente entrecruzante con respecto al monómero es relativamente baja, ya que Henríquez y Bueno [73], reportaron que el uso de bajas concentraciones de tioles (alifáticos o aromáticos) reducen notablemente el peso molecular en polímeros acrílicos, sin ningún cambio en la velocidad de polimerización. Valdebenito [69] también reportó que el uso de concentraciones más bajas que 1mM de tiolfenoles reduce significativamente el peso molecular en la polimerización de la acrilamida. Jahanzad [74], trabajó con diferentes relaciones en peso de agente de transferencia con respecto al monómero, desde 0.05 hasta 1.5% en peso. Para nuestra investigación se decidió emplear una relación de 1.5% en peso con respecto al monómero polifuncional que se estaba empleando, en este caso TMPTMA. Por otra parte, cuando se introducen grandes cantidades de tioles de tipo éster a las formulaciones de PVC (30-35 partes en peso), éstos pueden llegar a actuar como plastificantes y como estabilizadores térmicos altamente efectivos. Cuando por otra parte la

concentración es baja, por ejemplo 3 partes en peso, ellos aun mantienen la propiedad de actuar como estabilizadores térmicos tanto en PVC plastificado como en rígido [75].

Debido a que las reacciones que se llevan a cabo son en estado sólido aunado al hecho de que la viscosidad del sistema aumenta por consecuencia del entrecruzamiento, la velocidad de difusión de las moléculas es bastante lenta en comparación a un sistema en estado líquido. Sin embargo, es conocido en la química de radiaciones que una de las principales reacciones que ocurren durante el proceso de irradiación, es la disociación de las moléculas excitadas en radicales libres:



Estos radicales son los responsables de los cambios químicos subsecuentes en los materiales. Aunque existe la incertidumbre de que otras especies activas (como iones) sean responsables de algunos efectos químicos específicos, los cambios predominantes en la química de radiaciones en muchos sistemas son debidos a los radicales libres. Esta conclusión se basa en las siguientes observaciones:

- Los productos obtenidos en la radiólisis de una gran cantidad de compuestos son similares a los obtenidos por fotólisis de los mismos compuestos.
- Varias reacciones en cadena por radicales libres clásicas como la polimerización de monómeros vinílicos, cloración y oxidación de hidrocarburos, etcétera, han sido iniciadas con radiación ionizante y su cinética muestra una gran similitud a las reacciones iniciadas por luz UV o iniciadores químicos como los peróxidos y azo-compuestos.
- Los inhibidores para las reacciones convencionales de radicales libres son también efectivos en muchos casos cuando la reacción es iniciada por efecto de la radiación.

En base a esto, las reacciones generales de transferencia de los radicales libres pueden ocurrir de la siguiente manera:



Donde X es un átomo de H, Cl, Br, Na, etc., mientras que $R_1\cdot$ y $R_2\cdot$ son radicales libres o átomos. Esta reacción se lleva a cabo a través de un estado de transición donde un átomo X comparte su electrón de valencia entre ambos radicales R_1 y R_2 [11].

De este modo, se considera que el uso de agentes de transferencia durante la primera etapa de la irradiación pueden influir en el control de la homopolimerización del TMPTMA, ya que la adición de bajas concentraciones de éstos compuestos (tioles o mercaptanos), sobre monómeros acrílicos (compuestos de la familia del TMPTMA) reducen significativamente el peso molecular de sus polímeros.

4. Justificación

Una de las principales aplicaciones del PVC es en su forma flexible, la cual se emplea mucho para recubrir cables y alambres eléctricos ya que sirve de aislante. Sin embargo debido a que es un material altamente susceptible a la degradación por efecto de la temperatura se ha buscado la manera de entrecruzar este material. Por otra parte, se han realizado algunas investigaciones sobre el uso de radiación ionizante y plasma para entrecruzar polímeros ya que son procesos rápidos, eficientes, económicos y limpios debido a que no existen residuos durante la producción del material entrecruzado. La tecnología para entrecruzar PVC con radiaciones, se desarrolló hace varias décadas; sin embargo muchas de las formulaciones que se utilizan hoy en día siguen siendo estabilizadas con compuestos a base de metales pesados, el cual resulta peligroso debido a su toxicidad, en la actualidad ya se han comenzado estudios con el uso de formulaciones no-tóxicas para conocer el efecto de éstos materiales frente a las radiaciones ionizantes.

Por otra parte se han realizado investigaciones acerca del grado de entrecruzamientos de los materiales que han sido irradiados, al mismo tiempo se han desarrollado nuevos agentes de entrecruzamiento los cuales incrementan notablemente los porcentajes de gel presentes en las muestras irradiadas, sin embargo se sabe que los agentes de entrecruzamiento (monómeros polifuncionales) tienden a homopolimerizarse como un efecto no deseable de la radiación ionizante, por lo que en este trabajo, se pretende probar el uso de diferentes agentes de transferencia para tener un control sobre la homopolimerización del monómero y crear redes entrecruzadas más densas en el polímero.

Para realizar el entrecruzamiento se empleará radiación ionizante y tratamiento por plasma, la primera provoca entrecruzamiento de la masa del polímero, mientras que el segundo, se espera que provoque entrecruzamiento superficial. Se empleará un agente entrecruzante y diferentes agentes de transferencia, se estudiará el efecto de la radiación ionizante y por plasma sobre el grado de entrecruzamiento. Se pretende comparar estas dos técnicas de entrecruzamiento total y superficial, ya que al momento no existen hasta donde sabemos comparación entre ambos métodos.

5. Hipótesis

Se sabe que para conseguir niveles de entrecruzamiento aceptables sin efectos adversos en la estabilidad del PVC, es necesario utilizar agentes entrecruzantes que faciliten la reticulación del polímero; también es conocido que estos agentes pertenecen a familias químicas de monómeros di o tri-funcionales, como el TMPTMA, los cuáles, al ser altamente reactivos sufren homopolimerización durante el inicio del tratamiento con radiaciones. Este nivel de crecimiento molecular no ha sido estudiado en detalle, solamente se sabe que existe antes de reticular las cadenas del PVC; así mismo, se conoce que entre mayor sea el nivel de homopolimerización del monómero trifuncional menor será la densidad de la malla reticulada que se obtenga.

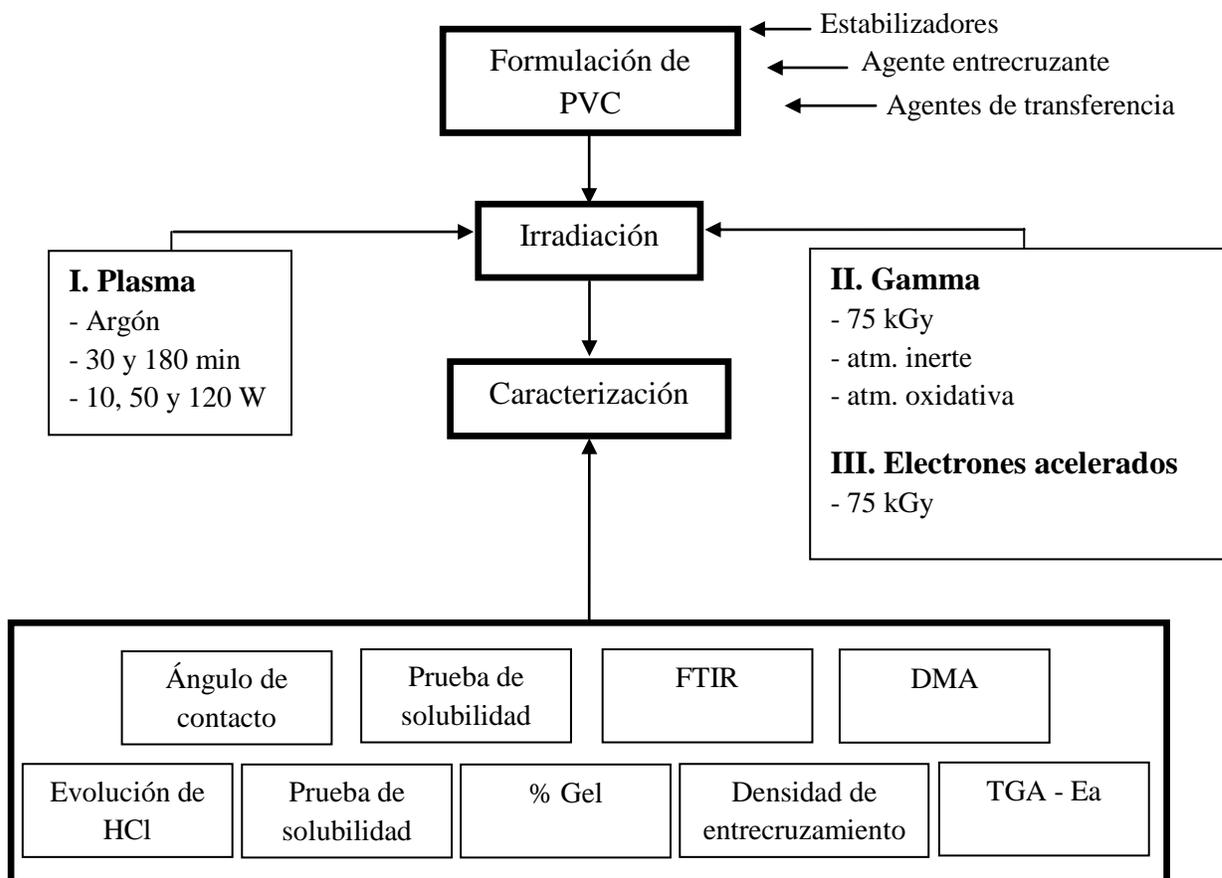
Considerando lo anterior, se propone que alterando el mecanismo de crecimiento de este homopolímero se deberá afectar la densidad de los geles finales; específicamente se considera que si utilizamos agentes de transferencia de cadena, la longitud de las cadenas del homopolímero poliTMPTMA deberán reducirse, impactando de manera positiva en la formación de mallas reticulares más densas, que a su vez deberán tener propiedades mecánicas y térmicas mejoradas para las aplicaciones tradicionales del PVC plastificado.

6. Objetivo

Entrecruzar la masa total del Policloruro de Vinilo mediante radiación ionizante y superficialmente mediante tratamiento con plasma, estudiando el efecto de agentes de transferencia en las propiedades físicas del polímero.

7. Parte experimental

7.1. Metodología



7.2. Materiales

- Resina de PVC: homopolímero de PVC de suspensión, valor K=72 de la empresa SHINTEC.
- Ftalato de dioctilo (DOP): plastificante derivado del ácido ftálico, de la empresa PRIMEX.
- Carbonato de calcio tratado con ácido esteárico, obtenido de la empresa Molinos del Norte.
- Sulfato de plomo: como estabilizador térmico, obtenido de la empresa DEMOSA (DEMOSTAB P-90).
- Estearatos de calcio y zinc: como estabilizadores de grado industrial, se adquirieron de la empresa DEMOSA (DEMOLUB C-105 y ZP-150 respectivamente).
- Pentaeritritol (Pe): como co-estabilizador, suministrado por Sigma.
- Cloruro de benciltrifenilfosfonio (CBF), suministrado por Aldrich (99%).
- Dodecil mercaptano (DDM), suministrado por Aldrich (98.5%).
- Mercaptoetanol (ME), suministrado por Aldrich.
- Trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA): como agente entrecruzante, suministrado por Sartomer.

7.3. Preparación de muestras

7.3.1. Formulaciones generales

Se prepararon ocho diferentes formulaciones de PVC plastificado, las cuales contenían carbonato de calcio y trimetacrilato de trimetilolpropano, estas mismas fueron formuladas con diferentes agentes de transferencia para conocer su efecto en el material a entrecruzar. La Tabla 1 muestra los materiales y cantidades en pcr (por ciento de resina) utilizados para esas formulaciones. Se optó por emplear el 1.5% en peso de agente de transferencia con respecto al monómero (TMPTMA), de acuerdo a previa revisión en la literatura, con base a estudios de agentes de transferencia con monómeros acrílicos [74].

Tabla 1. Formulaciones preparadas.

Componentes de la formulación	Concentración de componentes (pcr)							
	Ca/Zn	Ca/Zn-ME	Ca/Zn-DDM	Ca/Zn-CBF	Pb	Pb-ME	Pb-DDM	Pb-CBF
PVC	100	100	100	100	100	100	100	100
DOP	45	45	45	45	45	45	45	45
CaCO ₃	45	45	45	45	45	45	45	45
Sulfato de plomo	---	---	---	---	8	8	8	8
Estearato de calcio	2	2	2	2	---	---	---	---
Estearato de zinc	1	1	1	1	---	---	---	---
Pentaeritritol	0.5	0.5	0.5	0.5	---	---	---	---
Mercaptoetanol	---	0.15	---	---	---	0.15	---	---
Dodecilmercaptano	---	---	0.15	---	---	---	0.15	---
Cloruro de benciltrifenilfosfonio	---	---	---	0.15	---	---	---	0.15
TMPTMA	10	10	10	10	10	10	10	10

ME: mercaptoetanol

DDM: dodecilmercaptano

CBF: cloruro de benciltrifenilfosfonio

7.3.2. Formulaciones complementarias

Esta etapa de la preparación de muestras, se realizó con la finalidad de conocer si la presencia de un alto contenido de CaCO_3 influía negativamente en el entrecruzamiento del PVC. En la Tabla 2 se muestran los materiales y las cantidades en pcr (por ciento de resina) que fueron requeridas para este lote de siete formulaciones que se prepararon, en las cuales se variaron la presencia de carga y la presencia del monómero polifuncional (TMPTMA). Este lote de formulaciones se irradió únicamente con tratamiento por plasma a 50 W de potencia por un periodo de tiempo de 3 horas y fotones gamma en atmósfera oxidativa a 75 kGy, las formulaciones elegidas para dicho propósito fueron aquellas que usaban como agente de transferencia el mercaptoetanol por ser el compuesto de menor peso molecular y con menor impedimento estérico además de ser estabilizadas únicamente con plomo por ser la formulación más sencilla.

Tabla 2. Lote de formulaciones complementarias

Componentes de la formulación	Concentración de los componentes (pcr)				
	PbCa	PbCa-ME	Pb	PbX	PbX-ME
PVC	100	100	100	100	100
DOP	45	45	45	45	45
CaCO_3	45	45	---	---	---
Sulfato de plomo	8	8	8	8	8
Estearato de calcio	---	---	---	---	---
Estearato de zinc	---	---	---	---	---
Pentaeritritol	---	---	---	---	---
Mercaptoetanol	---	0.15	---	---	0.15
TMPTMA	---	---	---	10	10

PbCa: plomo+ CaCO_3

PbCa-ME: plomo+ CaCO_3 +Mercaptoetanol

Pb: sin carga y sin agente entrecruzante

PbX: plomo+agente entrecruzante

PbX-ME: plomo+agente entrecruzante+Mercaptoetanol

7.4. Mezclado inicial

Se llevó a cabo la operación de mezclado inicial únicamente para integrar los diferentes componentes de las formulaciones haciendo uso de un pequeño mezclador eléctrico de laboratorio, obteniendo un sólido con una consistencia de pasta por la presencia del plastificante, sin llegar a un “dry blend”, debido a que el mezclado final con una posterior plastificación del material se llevó a cabo durante la etapa de procesamiento.

7.5. Procesamiento

Las pastas obtenidas se fundieron y mezclaron posteriormente en el molino de rodillos modelo SCHWABENTHAN POLYMIX 80T, a una temperatura de 150°C. Se comenzó a mezclar con una separación entre rodillos de 0.5mm para finalmente terminar con una separación de 1.5mm, todo esto durante a un intervalo de tiempo de solo 3 minutos para evitar la degradación del material. Una vez obtenida la mezcla se llevó a cabo un moldeo por compresión en las prensas hidráulicas (PHI Mod. Q230) para obtener placas de 2mm de espesor. En los moldes se colocaron 100g de la mezcla, calentando a 180°C durante 1 minuto, ejerciendo una fuerza de 5 Tons, en el siguiente minuto se ejerció una fuerza de 15 Tons, y finalmente se colocaron rápidamente en la prensa fría por 5 min bajo una fuerza de 20 Tons.

Una vez obtenidas las placas de las diferentes formulaciones se cortaron las probetas para reducir la dimensión de las muestras a un tamaño final de: 1/12 x 1/8 x 5 pulgadas.

7.6. Irradiación de muestras

7.6.1. Irradiación con plasma

7.6.1.1. Descripción del Equipo

Existe una amplia variedad de reactores de plasma cuyas geometrías difieren según el tipo de materiales que se van a tratar. Sin embargo, los componentes de estos reactores son similares. Los componentes básicamente son: El sistema de vacío, medidor de presión (transductor), reactor, contenedor de gas y un generador de radiofrecuencia. El reactor de plasma empleado en este trabajo se muestra en la Figura 9.

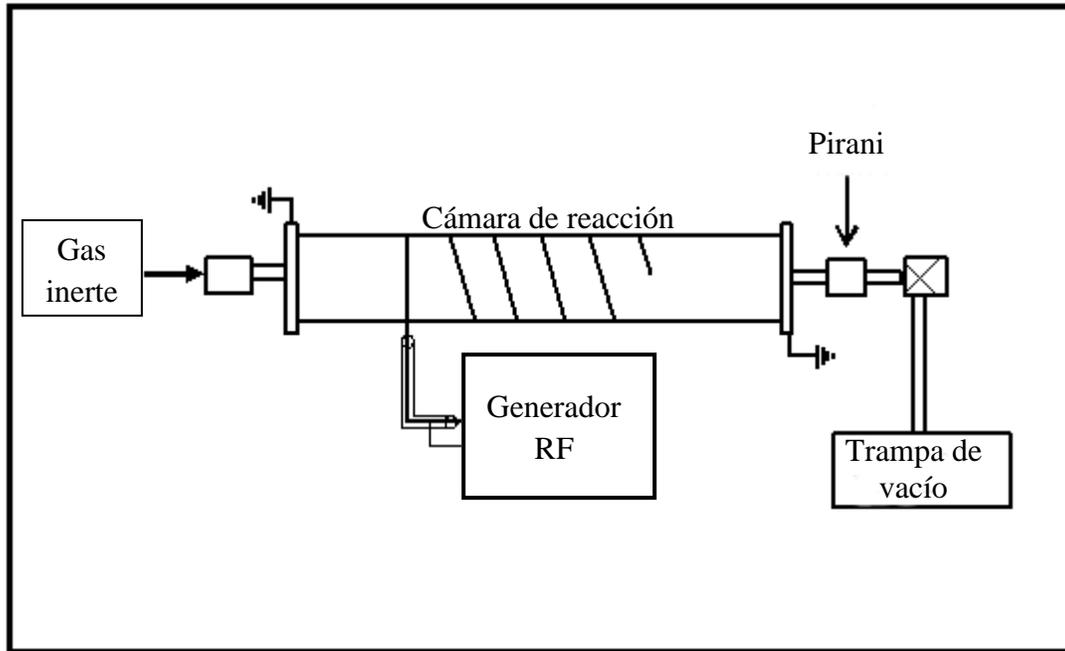


Figura 9. Esquema de reactor de plasma del tipo inductivo.

La bobina externa que rodea al reactor está hecha de alambre de cobre de calibre 8, el cual se encuentra conectado al cable emisor de la radiación de radiofrecuencia (RF) con una consola modelo Advance Energy RFX600 de 13.56MHz. El gas inerte que se usó para este trabajo fue argón de una pureza del 99.9%, y el reactor consta de un cilindro de vidrio Pyrex de una capacidad de 6.81 L.

7.6.1.2. Tratamientos con plasma

Los tratamientos con plasma para las diferentes formulaciones de PVC se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico de tipo inductivo acoplado a un generador de radiofrecuencia. Las muestras fueron colocadas en el interior y después de cerrar el reactor se llenó con argón a una presión de 2.1×10^{-2} mBar y se dejó estabilizar por 5 minutos con la finalidad de evitar que hubiera aire residual dentro del sistema. Previo a los tratamientos, se calculó el flujo de argón dentro de la cámara, para esto fue necesario cerrar el paso hacia la bomba de vacío y medir el incremento de presión después de 1 minuto. El flujo de gas que se determinó fue asumiendo un comportamiento de gas ideal haciendo uso de la ecuación 1.1. Con el uso de las bajas presiones usadas para este sistema, se considera el gas como ideal. El flujo fue calculado en unidades de cm^3/min .

Dado que:

$$PV = nRT \tag{1.1}$$

Despejando:

$$n = PV/RT \tag{1.2}$$

El flujo esta dado por la ecuación:

$$F = \frac{dn}{dt} = \frac{dP}{dt} \times \frac{V}{RT} \text{ mol s}^{-1} \tag{1.3}$$

La ecuación final para la velocidad del flujo incluye un factor de conversión de unidades [43]:

$$F (\text{cm}^3/\text{m}) = - \frac{dP}{dt} \times \left(\frac{V}{T} \right) \times 16172 \tag{1.4}$$

Donde:

n = número de moles

R = constante de los gases

dP/dt = diferencia de presiones sobre el tiempo (mbar s^{-1})

V = volumen del reactor (L)

T = temperatura (K)

El flujo de argón obtenido para el sistema fue de $0.5 \text{ cm}^3/\text{min}$. Una vez regulado el flujo y la presión del reactor se encendió el generador de radiofrecuencia y se inició la irradiación de las muestras con plasma a una potencia de 10, 50 y 120W a dos diferentes periodos de tiempo (30 minutos y 3 horas). Después del tratamiento por plasma se dejaron las muestras por 5 minutos más bajo una atmósfera de argón antes de abrir el reactor.

El lote de muestras bajo la etiqueta de formulaciones complementarias que fueron preparadas para observar el efecto del CaCO_3 , únicamente fueron irradiadas por un lapso de tiempo de 3 horas y una potencia de 50W.

7.6.2. Irradiación gamma en atmósfera oxidativa

7.6.2.1. Dosimetría del irradiador industrial

Para la etapa de irradiación gamma bajo condiciones oxidativas, se utilizó un irradiador industrial JS-6500 AECL, el cual pertenece al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), y está integrado por una fuente radiactiva plana de ^{60}Co , con un blindaje radiológico de concreto, un sistema de transporte dentro y fuera de la cámara de irradiación (carriles, pistones y contenedores) y controles de operación y seguridad mediante una consola. Para irradiar muestras con el objeto de investigación, que es el caso que incumbe a este trabajo, se tienen soportes o canaletas, que se localizan en el centro y debajo de los carriles superiores de transportación y otros fuera de los carriles.

Para irradiar un material, previamente se debe conocer la rapidez de dosis de la instalación a utilizar. La evaluación de la tasa de dosis en el irradiador se realizó haciendo uso de dosímetros de acrílico rojo L8-C1 que son apropiados para dosis altas de radiación gamma. Estos dosímetros de acrílico rojo se oscurecen con la radiación y el cambio de color se evaluó en un espectrofotómetro a 520 y 524 nm. Los dosímetros fueron colocados

en diferentes posiciones entre las muestras y un soporte de poliestireno para evitar que se movieran, en la Figura 10 se observa la posición de los dosímetros ubicados entre las muestras de PVC.

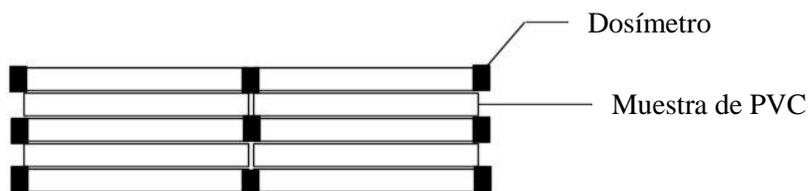


Figura 10. Posición de los dosímetros sobre muestras de PVC

Se estimó teóricamente que los dosímetros fueran irradiados durante 2 horas y después se evaluaron inmediatamente en dos espectrofotómetros visibles BC-2, cuyos datos se correlacionan con tablas de calibración (520 y 524) en función del equipo al que pertenecen. La rapidez de dosis fue calculada dividiendo la dosis obtenida en las tablas de calibración entre el tiempo de irradiación de los dosímetros.

La tasa de dosis promedio calculada que se consideró como referencia fue de 12.4 kGy/h para el mes de octubre del 2008.

7.6.2.2. Tratamiento con radiación gamma en condiciones oxidativas

Las muestras fueron colocadas en paquetes envueltas en papel e irradiadas simultáneamente al proceso industrial, ubicadas en un lugar fijo dentro del irradiador industrial hasta que alcanzaron la dosis deseada.

Teóricamente se había calculado el tiempo de irradiación para que las muestras obtuvieran una dosis de 75 kGy, el cual correspondía a 6.25 h (375 min) de tiempo de irradiación. Sin embargo con base a la tasa de dosis medida por los dosímetros, se realizaron los cálculos experimentales para determinar la dosis real absorbida por las muestras, la cual fue de 77.64 kGy.

7.6.3. Irradiación gamma en atmósfera inerte

7.6.3.1. Dosimetría del irradiador industrial

La dosimetría del irradiador se realizó de la misma manera que las muestras que se irradiaron en atmósfera oxidativa (capítulo 7.5.2.1.), con la única diferencia de que los dosímetros se encontraban en diferentes posiciones en el interior de una cámara de irradiación hecha de aluminio y sometidos a condiciones inertes (atmósfera de argón). Teóricamente se estimó que los dosímetros fueran irradiados por 2 horas e inmediatamente después evaluados en los espectrofotómetros visibles BC-2.

La tasa de dosis promedio calculada que se consideró como referencia fue de 2.3 kGy/h para el mes de octubre del 2008.

7.6.3.2. Tratamiento con radiación gamma en condiciones inertes

Una vez conocida la tasa de dosis se calculó el tiempo de exposición de las muestras frente a la fuente de radiación de ^{60}Co para alcanzar una dosis de 75 kGy, el cual fue de 32 horas. Las muestras fueron colocadas dentro de una cámara de irradiación la cual consta de un recipiente cilíndrico de aluminio, un empaque de neopreno y una tapa de acero inoxidable que se fija al recipiente por medio de tornillos. La tapa tiene dos válvulas a las que se le conectan mangueras, una para crear vacío o adicionar argón y la otra para observar la presión con un manómetro. La Figura 11 muestra el esquema de la cámara de irradiación.

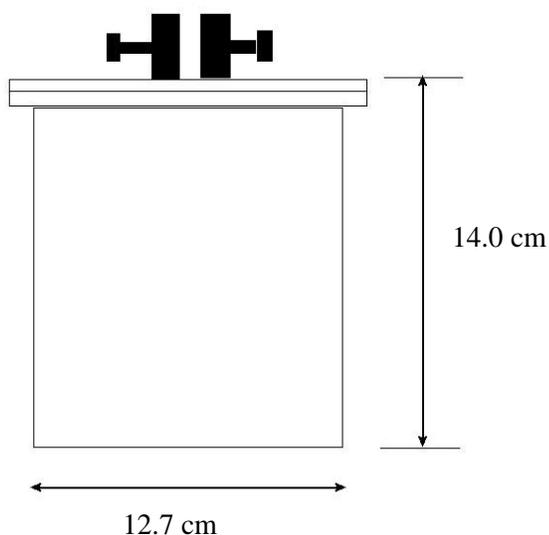


Figura 11. Esquema de la cámara de irradiación

Las muestras se fijaron dentro de la cámara de irradiación en paquetes de 10 a 12 muestras entre dos soportes de poliestireno para evitar que se movieran. Las probetas fueron colocadas según se muestra en las Figuras 12 y 13.

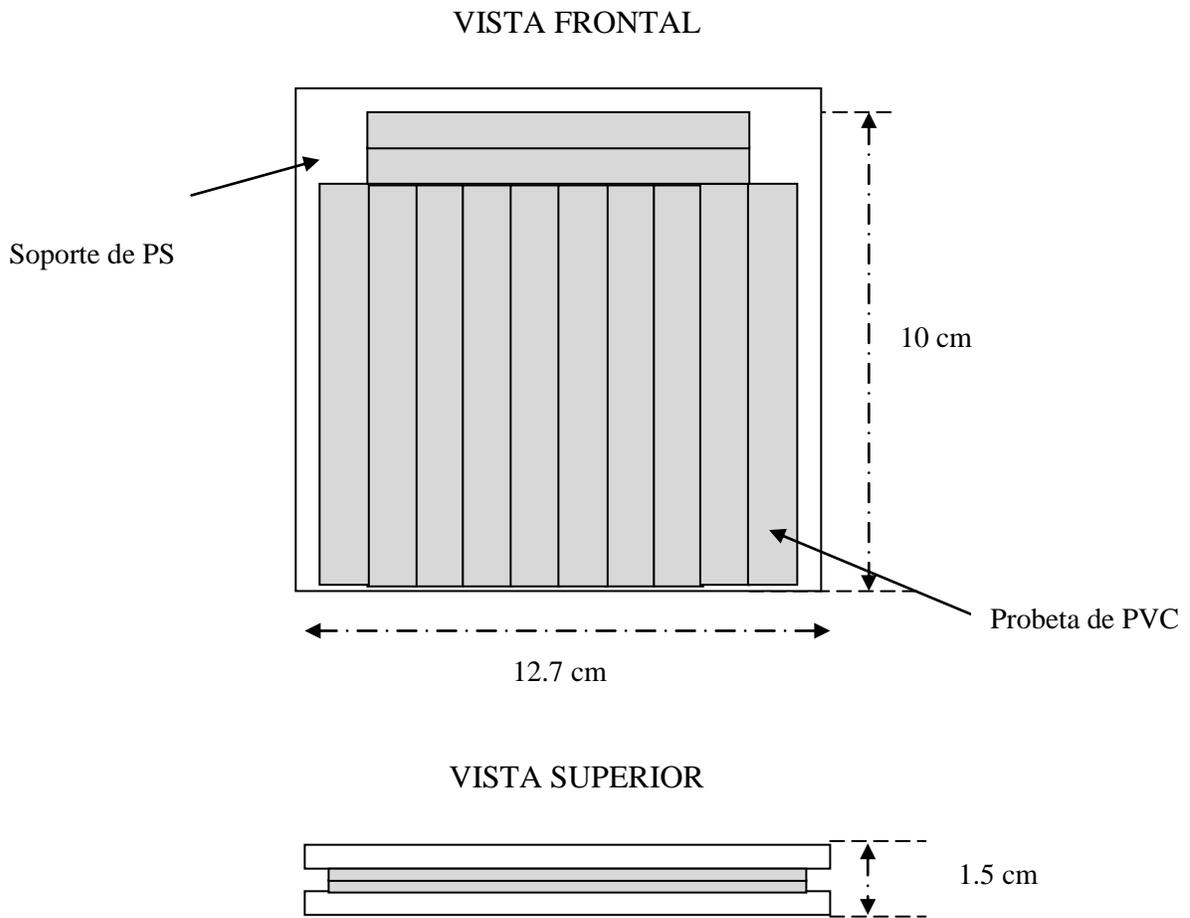


Figura 12. Esquema de la posición de las muestras de PVC entre el soporte de poliestireno

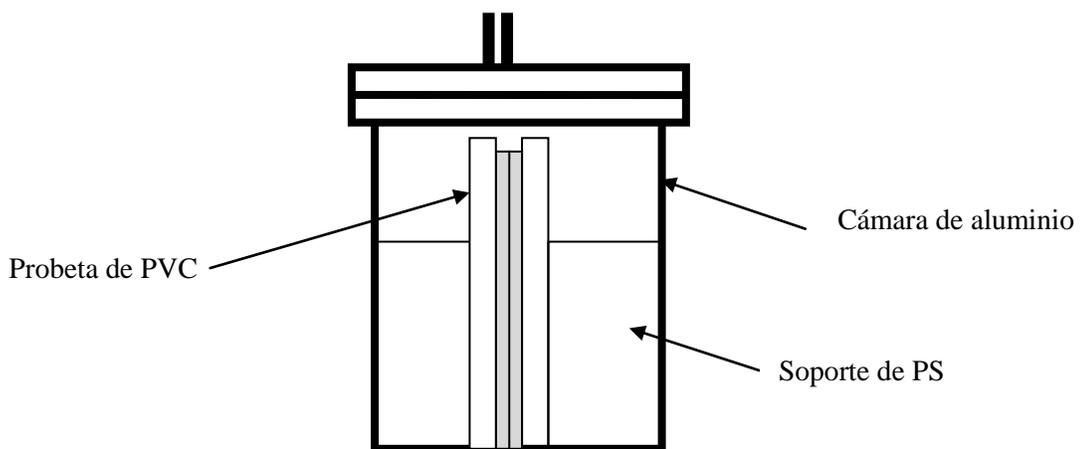


Figura 13. Esquema de la ubicación de las muestras dentro de la cámara de irradiación

Después de que se colocaron las probetas dentro de la cámara de irradiación, se utilizó grasa de silicón para sellar y evitar fugas entre la tapa, el empaque de neopreno y la cámara. Finalmente se atornilló la tapa de la cámara de irradiación.

Una vez que se selló la cámara de irradiación, se ajustó una manguera a una de las válvulas conectada a una bomba de vacío, mientras que a la otra válvula se le conectó un manómetro, para posteriormente abrir ambas válvulas y crear un vacío de aproximadamente 10^{-3} lb/in². Posteriormente, la manguera que estaba conectada a la bomba de vacío se cerró y se conectó a un tanque de argón para crear una atmósfera inerte dentro de la cámara. La presión final en el interior de la cámara de reacción fue de 5.6 lb/in².

Cuando la presión en el interior de la cámara de irradiación fue estable, es decir, que no se encontraron fugas, se llevó la cámara al irradiador JS-6500 AECL y se colocó por fuera de los carriles superiores de la estructura de transportación industrial del irradiador.

7.6.4. Irradiación con electrones acelerados

7.6.4.1. Dosimetría del acelerador de electrones Dynamitron

La dosimetría del acelerador de electrones se llevó a cabo en las instalaciones del NeoBeam de la Kent State University (Ohio, USA), se usaron dosímetros de película de tinte radiocrómico (Risø B3) que son susceptibles a la luz UV. Se realizó en el sistema de transportación por carros con una probeta del mismo material que se iba a irradiar.

Se colocaron 5 dosímetros distribuidos a lo largo de la probeta en la parte inferior y de la misma forma 5 por encima de la probeta de manera que por cada corrida fueron necesarios 10 dosímetros.

La Energía del irradiador fue de 4.85 MeV, una constante de proporcionalidad (K) de 27 kGy((ft/min)/mA) y barrido de ventana del 100% de tal forma que se calculó la velocidad del carro que transportaba la muestra usando la siguiente fórmula:

$$V = \frac{K I}{D}$$

Donde:

V = velocidad del transportador

K = constante de proporcionalidad

I = corriente

D = dosis

Se empleó un corriente de 20 mA y la dosis que se aplicó fue de 75 kGy. Fueron requeridos 3 pasos de las muestras bajo el haz de electrones para alcanzar la dosis deseada a una velocidad calculada de 22.44 ft/min.

Posteriormente los dosímetros de cada corrida se colocaron en una estufa a 60°C por 15 minutos para que se estabilizaran, esto por recomendación del personal de la planta para homogeneizar las condiciones de lectura. Después se introdujo uno a uno en una celda para ser leídos en un espectrofotómetro de luz UV modelo Génesis 20 a una longitud de onda de 554 nm y las absorbancias registradas fueron procesadas por un programa desarrollado en las mismas instalaciones del acelerador el cual calculaba la dosis recibida. Por cada corrida se obtuvo un cálculo promedio de dosis y la dosis aplicada real fue de 24.10 kGy por paso bajo el haz de electrones.

7.6.4.2. Tratamiento con electrones acelerados

Finalmente, después de las pruebas de dosimetría del irradiador, las probetas fueron colocadas sobre una base de cartón y posteriormente irradiadas con electrones acelerados a través de un sistema transportador de carros a la velocidad de 22.44 ft/min. Fue necesario pasar las muestras bajo el haz de electrones en tres ocasiones para alcanzar una dosis aproximada de 72.3 kGy.

7.7. Caracterización de muestras

7.7.1. Ángulo de contacto

El ángulo de contacto fue medido colocando una gota de agua destilada (5 μL) sobre la superficie del polímero. Inmediatamente se tomaron las mediciones de ángulo de contacto utilizando un goniómetro modelo Ramé-Hart. El mismo proceso se realizó cinco veces en distintas zonas de la superficie para tomar un promedio de la medición.

7.7.2. Prueba de solubilidad

Para esta prueba se requirió colocar 0.2 g de muestra de PVC en forma de película dentro de un vial que contuviera 15 mL de THF. Al cabo de un periodo de 30 días a temperatura ambiente, se fotografiaron los viales con la muestra de polímero y disolvente contenidos en ellos, esto con la finalidad de analizar visualmente si había restos de material entrecruzado (insoluble) en la muestra.

7.7.3. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro infrarrojo modelo Nicolet Nexus 470 FT-IR E.S.P. usando el accesorio de ATR (reflectancia total atenuada). De los espectros obtenidos se analizó el crecimiento de las bandas características para la región de peróxidos (3400 cm^{-1}) y carbonilos (1720 cm^{-1}).

7.7.4. Análisis dinámico mecánico (DMA)

Esta técnica fue empleada para medir los módulos de pérdida (E'') y almacenamiento (E') de las muestras. El equipo usado para este estudio fue un Dynamic Mechanical Analyzer modelo DMA 983 de TA Instruments.

Fue empleado un método de alta temperatura programado previamente, haciendo un barrido térmico de 35 a 130°C, con una frecuencia de oscilación de 0.1 Hz y una amplitud de movimiento de 0.3 mm.

7.7.5. Evolución de HCl

Esta prueba se realizó en un baño recirculador de temperatura programada, con aceite de silicón para altas temperaturas en el cual se introdujo un tubo portamuestras conteniendo 1 g de muestra en polvo; junto al tubo se acopló un serpentín para precalentar el flujo de aire de 100 mL/min empleado como flujo de arrastre del HCl liberado. Para controlar el flujo del aire se utilizó un rotámetro y una válvula reguladora, las cuales estuvieron unidas al serpentín con mangueras flexibles. La temperatura se mantuvo constante a 180°C. El HCl liberado burbujeaba en una celda conteniendo 100 ml de una solución de KCl 0.1 M. Esta celda fue continuamente monitoreada por un sistema de cómputo que daba seguimiento a la evolución del HCl. Dicho sistema consistió de un electrodo como sensor del potencial de la celda, un sistema de adquisición de datos Field Point de National Instruments, para convertir la señal analógica en digital y finalmente un software Lab View de National Instruments que monitoreaba la señal y la convertía a información ASCII para poder manejarla en lenguaje Windows. La Figura 14 muestra un esquema del sistema para la obtención de las curvas de evolución del HCl.

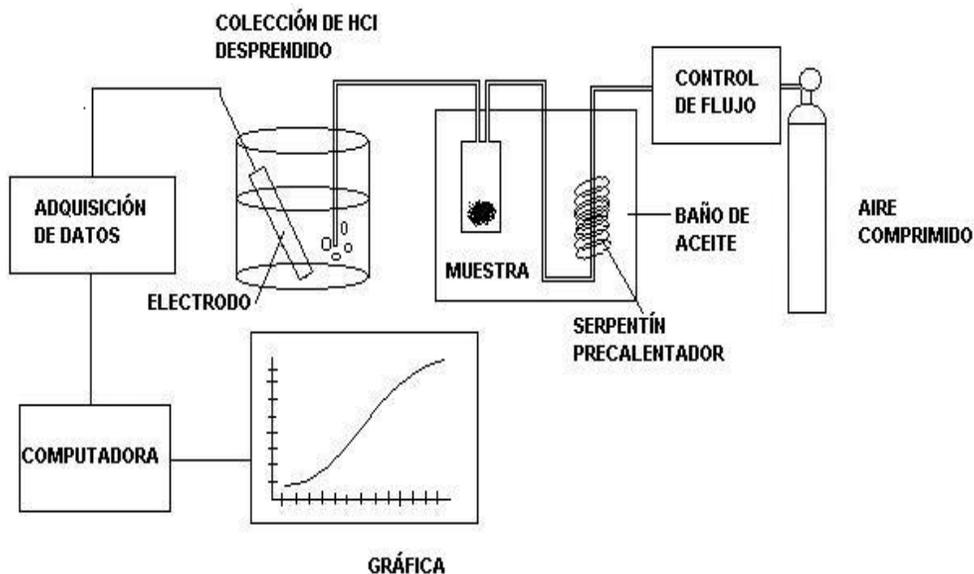


Figura 14. Esquema del sistema de evaluación de la evolución de HCl.

7.7.6. Porciento de gel

Se utilizó la técnica de extracción Soxhlet, donde se emplearon 0.5 g de muestra que se introdujeron en cartuchos de celulosa previamente puestos a peso constante, que posteriormente se colocaron en un sistema de extracción Soxhlet. Se emplearon aproximadamente 40 mL de tetrahidrofurano grado espectroscópico como disolvente. El proceso de extracción tuvo una duración de 24 horas para cada una de las formulaciones.

Los cartuchos después de la extracción y que contenían el gel fueron colocados en la estufa de vacío a 60°C para evaporar el exceso de disolvente. Considerando los componentes insolubles en la formulación, se realizaron los cálculos correspondientes para el porciento de gel gravimétrico, mediante la ecuación representativa para el mismo:

$$\% \text{ Gel} = \frac{\text{Peso del cartucho con gel} - \text{Peso del cartucho}}{\text{Peso de la muestra}} * 100$$

7.7.7. Densidad de entrecruzamiento

Para calcular la densidad de entrecruzamiento en las muestras de PVC, se emplearon 20 mL de THF grado espectroscópico como disolvente y muestras de aproximadamente 1g del material.

El peso molecular entre enlaces entrecruzados fue determinado de acuerdo a la ecuación 2.1 de Flory-Rehner [3, 76, 77]:

$$M_c = \frac{-V_1 \rho_s \left[v_2^{1/3} - \frac{v_2}{\phi} \right]}{\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2} \quad 2.1$$

Donde:

ρ_s = densidad del disolvente (0.889 kg/dm³)

V_1 = volumen molar del solvente (8 dm³/mol)

Φ = funcionalidad del entrecruzamiento (3)

χ = parámetro de interacción Flory-Huggins (0.14)

v_2 = fracción del volumen del polímero en el gel hinchado

v_2 fue calculado de acuerdo a la ecuación 2.2:

$$v_2 = \frac{W_0}{\rho_p V_s} \quad 2.2$$

Donde:

ρ_p = densidad del PVC (1.31 kg/dm³)

W_0 = peso del PVC seco

V_s = volumen del polímero hinchado obtenido a partir de W_s

W_s = peso del gel hinchado

La fracción soluble fue extraída manteniendo la muestra de PVC por 48 horas en THF a temperatura ambiente. Después el gel hinchado fue secado durante 24 horas a 50°C para obtener el valor de W_0 .

La densidad de entrecruzamiento fue determinada a partir de M_c , como se reporta en la ecuación 2.3.

$$v = \frac{\rho_p}{M_c} \quad 2.3$$

La ecuación de Flory-Rehner, en su forma original no toma en cuenta las imperfecciones de cadena debidas a la distribución aleatoria de la longitud de cadenas entrecruzadas efectivas, las cuales consisten en cadenas que están unidas a la red únicamente por un extremo. Para explicar tales imperfecciones en la cadena, Flory propuso la siguiente modificación, la cual fue confirmada subsecuentemente [78]:

$$M'c = \frac{MMc}{M + 2Mc} \quad 2.4$$

Donde:

$M'c$ = peso molecular real de cadenas efectivas

M = peso molecular promedio de la resina previo al entrecruzamiento

Finalmente la fracción de peso insoluble fue determinada haciendo uso de la ecuación 2.4, donde W_t corresponde al valor del peso total de la muestra con todos los componentes después del mezclado:

$$X_c = \frac{W_0}{W_t} \quad 2.5$$

7.7.8. Energías de activación

Como resultado de los estudios con plasma, irradiación gamma y electrones acelerados, se seleccionaron sólo algunas formulaciones de la etapa de electrones acelerados que respondieron a las pruebas realizadas con buenos resultados para ser evaluadas por esta técnica. Para la realización de las energías de activación (E_a) fue necesario utilizar un equipo de Análisis Termogravimétrico (TGA) DuPont Mod. 951, haciendo uso de cinco diferentes rampas de calentamiento: 2.5, 5, 10, 15 y 20 °C/min en un intervalo de temperatura de 35 a 800 °C, manteniendo un flujo constante de nitrógeno de 60 mL/min, con el fin de conocer la energía (temperatura) necesaria para activar el proceso de degradación o eliminación de HCl, todo esto de acuerdo a la norma ASTM E-1641.

8. Discusión de resultados

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos de manera experimental con la finalidad de conocer el efecto de los diferentes tratamientos por irradiación sobre el PVC, así como el efecto de los agentes de transferencia empleados.

La primera parte de este capítulo corresponde al análisis de las diferentes potencias empleadas con plasma (10, 50 y 120 W), de igual manera los diferentes tiempos de tratamiento (30 minutos y 3 horas). La segunda parte corresponde a la comparación entre diferentes técnicas de irradiación: plasma, fotones gamma y electrones acelerados.

Se incluye un sub-capítulo en algunas pruebas, que corresponde a una comparación entre las formulaciones generales y las complementarias, únicamente con la finalidad de conocer el efecto del alto contenido de carbonato de calcio presente en las muestras.

8.1 Tratamientos con plasma

8.1.1. Ángulo de contacto

El ángulo de contacto está definido como el ángulo formado entre la superficie sólida y la tangente de interface líquido-vapor de una gota líquida. Con mediciones de ángulo de contacto en agua se puede determinar si una superficie es hidrofóbica o hidrofílica. La hidrofobicidad se caracteriza por tener ángulos de contacto altos mientras que la hidrofiliidad presenta bajos ángulos de contacto. El ángulo de contacto de una superficie depende de la rugosidad, morfología y de los grupos funcionales presentes en la superficie. De este modo, la medición del ángulo de contacto es una herramienta simple y rápida para estudiar los cambios en la composición superficial de polímeros tratados superficialmente.

Las evaluaciones de ángulo de contacto se realizaron con la intención de evaluar las diferencias en hidrofobicidad de las muestras estabilizadas con calcio-zinc o plomo y adicionadas con los agentes de transferencia, cuando son tratadas superficialmente con el plasma; en la Figura 15 se observan los gráficos para las formulaciones de Ca/Zn tratadas con plasma de argón a 10, 50 y 120 W respectivamente en función del tiempo (30 y 180 minutos). Para todos los casos se puede observar claramente el mismo efecto, donde inicialmente las formulaciones que no han sido irradiadas presentan un valor de 90° indicando un comportamiento hidrofóbico. Posteriormente la exposición de las muestras al plasma de argón por un periodo corto de 30 minutos disminuyó significativamente el valor del ángulo de contacto, mostrando para esta ocasión un comportamiento hidrofílico. En éste caso se puede asumir que durante la ionización del argón el ataque intensivo de los electrones y iones en la superficie del material permitieron el rompimiento de cadenas largas del polímero y por ende la formación de radicales libres. Estos radicales se entrecruzan entre ellos, sin embargo algunos de ellos permanecen activos al término del tratamiento y terminan reaccionando con el oxígeno del ambiente. De este modo la aparición de grupos funcionales que poseen características hidrofílicas en el PVC producen una disminución en el ángulo de contacto del agua. Con el incremento en la potencia de descarga, la energía de las partículas del plasma aumenta y la cantidad de grupos

hidrofílicos se multiplica. Por lo tanto, el ángulo de contacto disminuye un poco cuando se incrementa la potencia de descarga [79].

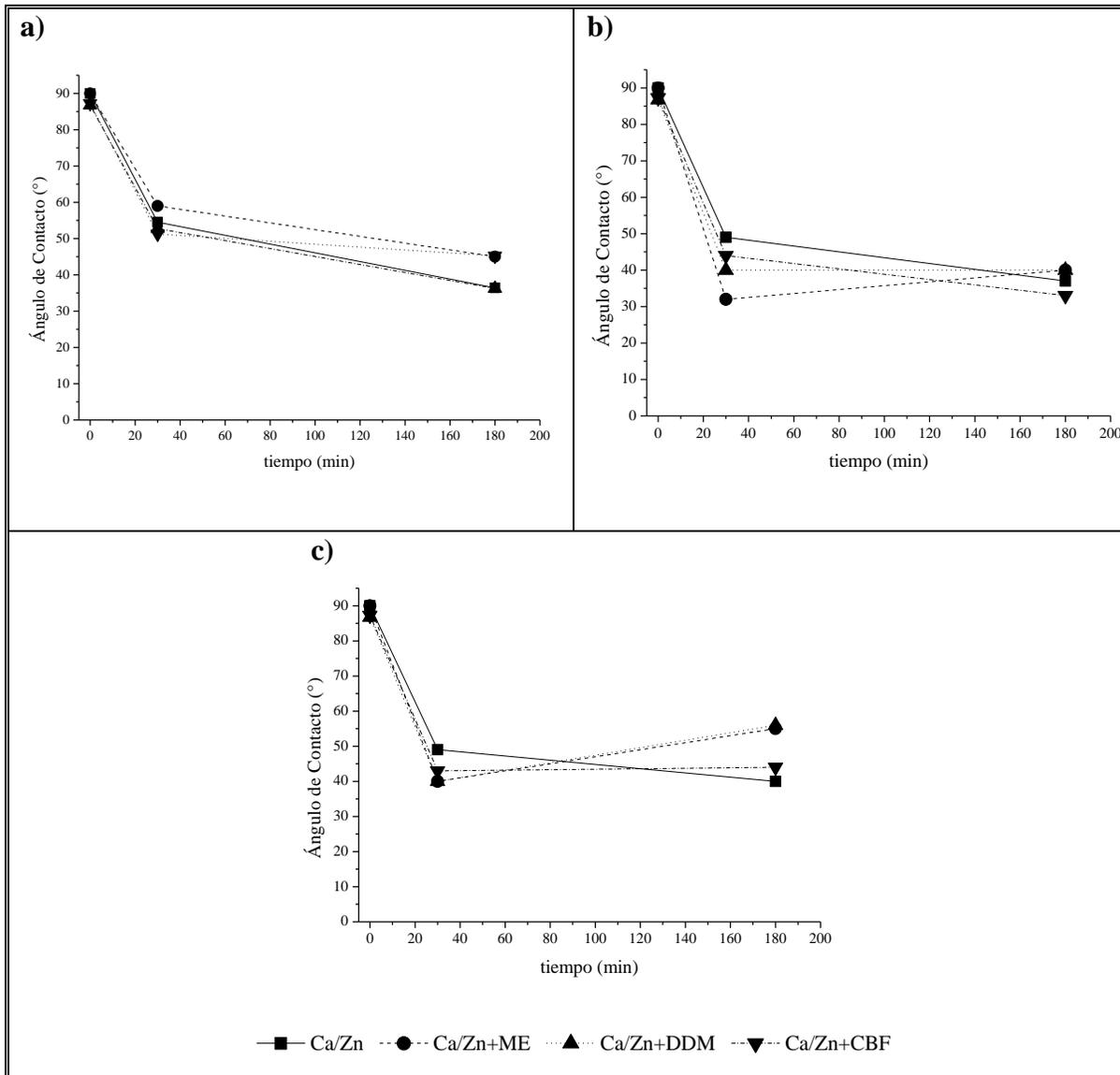


Figura 15. Ángulo de contacto en función del tiempo para las formulaciones estabilizadas con Ca/Zn y tratadas con plasma de argón a) 10 W, b) 50 W y c) 120 W

Por otra parte, se puede apreciar que incrementando el tiempo del tratamiento para las muestras de PVC a 180 minutos (3 horas), el efecto hidrofílico se incrementa ya de una

manera no muy significativa. Este efecto se repite para las formulaciones estabilizadas con Pb, cuyas gráficas se pueden apreciar en el Anexo 1.

Lo anterior se puede corroborar con la Figura 16, la cual muestra el efecto de la potencia y el tiempo en el ángulo de contacto para las formulaciones estabilizadas con Ca/Zn (CZ), y como se puede observar la diferencia que hay entre los ángulos de contacto obtenidos para tiempos cortos y largos de tratamiento por plasma es de aproximadamente 10°, lo cual indica que el tiempo de irradiación es un factor importante para la modificación superficial del PVC. Por otra parte, el cambio principal en el comportamiento hidrofílico del material se presenta a una potencia de 10W, como se mencionó anteriormente, después éste comportamiento se mantiene igual para el resto de las potencias empleadas.

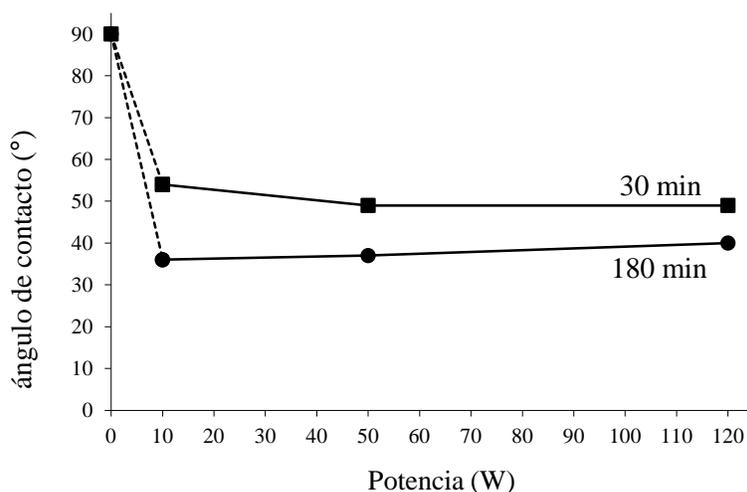


Figura 16. Efecto de la potencia del plasma y el tiempo de tratamiento, en el ángulo de contacto para la formulación estabilizada con Ca/Zn sin agentes de transferencia

La Figura 17, presenta los resultados del efecto obtenido de los diferentes tipos de agentes de transferencia usados en función de la potencia para las formulaciones estabilizadas con Ca/Zn, después de 3 horas de tratamiento. Nuevamente puede observarse que el cambio principal en el ángulo de contacto ocurre a los 10W de potencia, posterior a esto el comportamiento hidrofílico adquirido después de esta modificación se mantiene cerca de los mismos valores, no observándose cambios importantes entre los diferentes agentes de transferencia.

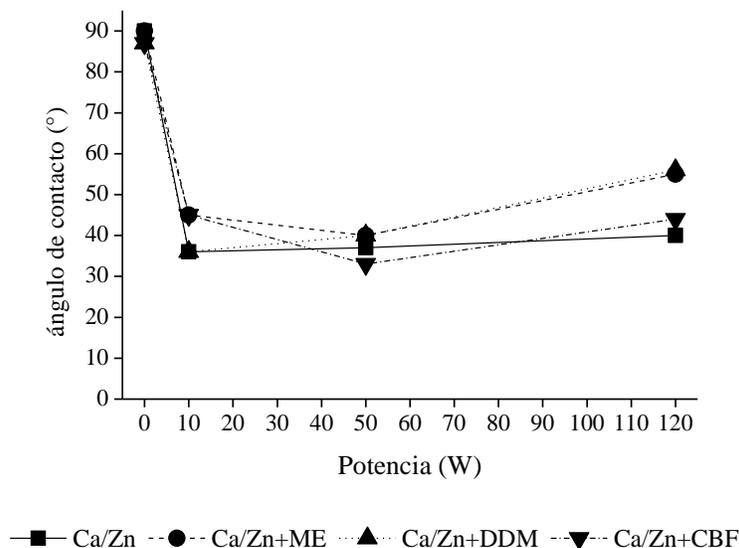


Figura 17. Efecto del agente de transferencia en el ángulo de contacto para la serie de formulaciones estabilizadas con Ca/Zn, t = 3 h

8.1.2. Pruebas de solubilidad

Debido a que las pruebas de contenido de gel para las muestras tratadas por plasma no se pudieron estudiar empleando la metodología de extracción soxhlet, se ideó hacer un estudio comparativo del comportamiento de las muestras expuestas al plasma empleando THF como disolvente a temperatura ambiente, y las formulaciones inmersas en dicho solvente se fotografiaron transcurrido un mes. De tal manera que las Figuras 18a y 18b muestran los resultados obtenidos para las formulaciones estabilizadas con Ca/Zn antes y después del tratamiento por plasma respectivamente. En la Figura 18a, se puede notar claramente que sin el efecto de la radiación por plasma, las muestras de PVC simplemente se disuelven en el solvente, a diferencia de las formulaciones que fueron irradiadas por un lapso de 3h a 120W de potencia (Figura 18b), que aparentemente no se disolvieron por consecuencia del entrecruzamiento obtenido. Con estas fotografías se comprueba que el tratamiento por plasma produce un entrecruzamiento superficial en el PVC, y es por esta razón que las muestras no se disuelven a temperatura ambiente en el THF.

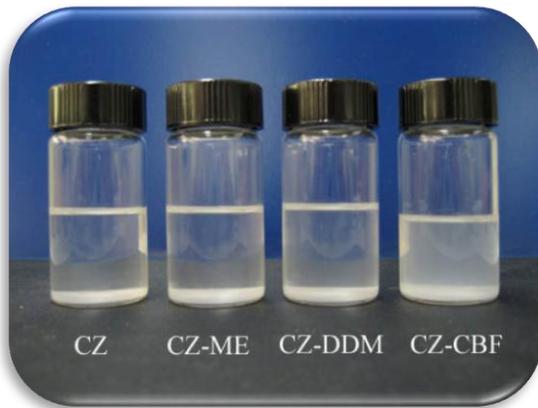


Figura 18a. Formulaciones estabilizadas con Ca/Zn sin irradiar



Figura 18b. Formulaciones estabilizadas con Ca/Zn irradiadas a 120W, t=3h

La Figura 19a en cambio, muestra el efecto del tiempo a una misma potencia (50W) para la formulación Ca/Zn+ME, se puede apreciar que después de 30 minutos de tratamiento el polímero prácticamente se disuelve mientras que un tiempo largo de irradiación evita que éste se disuelva. La Figura 19b, muestra el efecto de dos potencias (50 y 120 W) a un tiempo largo de radiación con plasma y visualmente el efecto del entrecruzamiento parece bastante similar.



Figura 19a. Efecto del tiempo de tratamiento en la formulación Ca/Zn+ME a 50W



Figura 19b. Efecto de la potencia en la formulación Ca/Zn+ME a un t=3h

Por otra parte, las formulaciones estabilizadas con plomo mostraron resultados visuales similares a los obtenidos anteriormente con una estabilización sinérgica de Ca/Zn. En la Figura 20a y 20b, se observan las imágenes para éstas formulaciones antes y después de ser irradiadas a una potencia de 120 W y un tiempo de 3 horas. Se puede apreciar la presencia de material insoluble en el fondo de los viales.

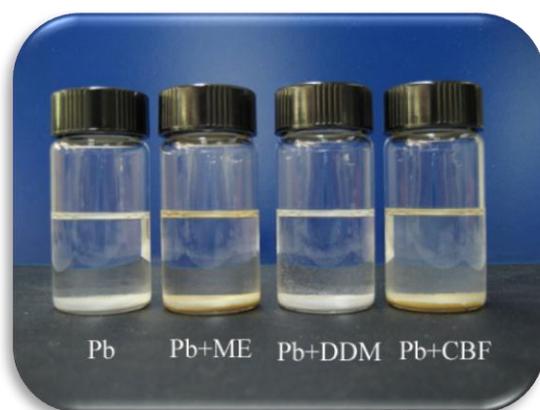


Figura 20a. Formulaciones estabilizadas con Pb sin irradiar

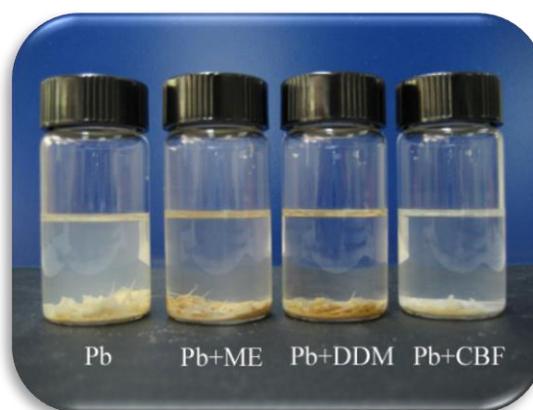


Figura 20b. Formulaciones estabilizadas con Pb irradiadas con plasma a 120W, t=3h

8.1.2.1. Efecto del carbonato de calcio

Continuando con las pruebas realizadas por plasma, se preparó un grupo de nuevas formulaciones (referencia en Tabla 2), para conocer si la presencia de un alto contenido de carbonato (45 pcr) influía negativamente en el entrecruzamiento del polímero. De esta manera se realizaron las mismas pruebas comparativas de solubilidad para este nuevo grupo de muestras y en la Figura 21 se pueden apreciar las fotografías obtenidas para las formulaciones estabilizadas únicamente con plomo. La Figura 21a corresponde a aquellas muestras que no contenían TMPTMA como agente entrecruzante, lo que corrobora el hecho de que el PVC por sí solo no se entrecruza debido a su bajo rendimiento de entrecruzamiento químico. Mientras que en la Figura 21b, se observan las formulaciones que si contenían agente entrecruzante y se aprecia que en el fondo de los viales queda un residuo insoluble muy similar al que se presentó anteriormente para las formulaciones que fueron preparadas con un alto contenido de CaCO_3 (Capítulo 8.1.2.), lo que indicaría que el

hecho de contener un porcentaje de 45 pcr en la formulación aun permite que ocurra un entrecruzamiento en el polímero, que se manifiesta en forma de una porción insoluble de la muestra en THF.

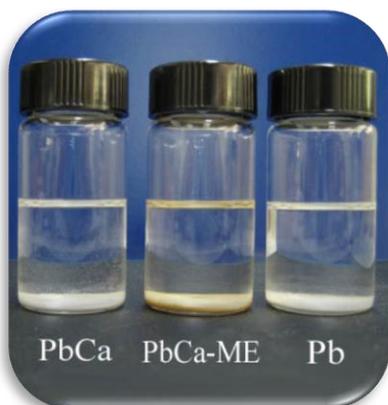


Figura 21a. Formulaciones sin TMPTMA estabilizadas con Pb e irradiadas con plasma a 50W por 3h

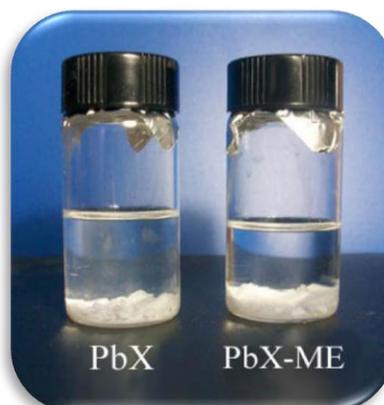


Figura 21b. Formulaciones con TMPTMA sin CaCO₃ estabilizadas con Pb e irradiadas con plasma a 50W por 3h

PbCa: plomo+CaCO₃

PbCa-ME: plomo+ CaCO₃+Mercaptoetanol

Pb: sin carga y sin agente entrecruzante

PbX: plomo+agente entrecruzante

PbX-ME: plomo+agente entrecruzante+Mercaptoetanol

8.1.3. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Después de obtener los espectros infrarrojos correspondientes para cada una de las formulaciones a las diferentes potencias y tiempos de irradiación con plasma de argón, se observó la aparición de bandas correspondientes a los grupos peróxido $-OOH$ y carbonilo $C=O$ en las regiones de 3400 y 1722 cm^{-1} respectivamente. Sin embargo, el estudio de tales señales se dificulta por el efecto del empalme de dos sistemas, en este caso del DOP y del PVC. Tabb y Koenig [80] en su trabajo sobre el estudio del PVC plastificado efectuaron una sustracción de espectros, como se puede observar en la Figura 22, donde se presentan las diferencias entre los espectros que ellos obtuvieron para poder realizar un estudio de las diferentes señales del mismo.

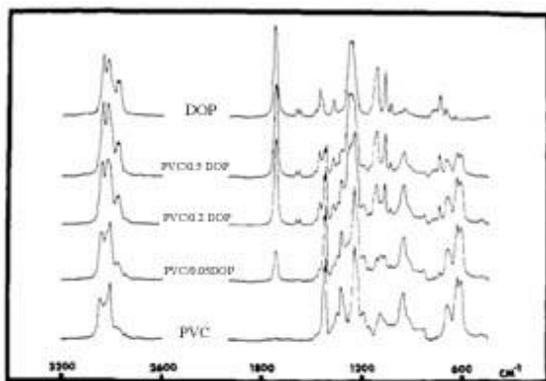


Figura 22a. Espectro infrarrojo para las absorbancias de películas de PVC plastificado.

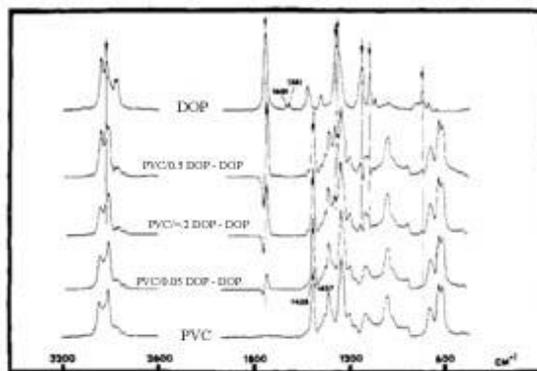


Figura 22b. Diferencia de espectros: espectro PVC plastificado – espectro de plastificante.

De igual manera, se procedió a realizar la sustracción de los espectros para analizar las regiones de peróxidos y carbonilos antes y después de la irradiación de las muestras con plasma. En la Figura 23 se pueden observar los espectros para las diferentes formulaciones después de haber sido sustraído el espectro del plastificante. También es importante señalar que la resina pura de PVC inicialmente no presenta señales de oxidación en la región de 1722 cm^{-1} , sin embargo después de haber sido formulada, a pesar de no haber sido irradiada aun, aparece esta señal como consecuencia de la formación de especies oxidadas durante la etapa de procesamiento y que la misma crece por efecto de la irradiación del material. Lo

anterior corrobora los resultados obtenidos por ángulo de contacto en los cuales el efecto de la irradiación con plasma se refleja en una reducción del comportamiento hidrofóbico del material.

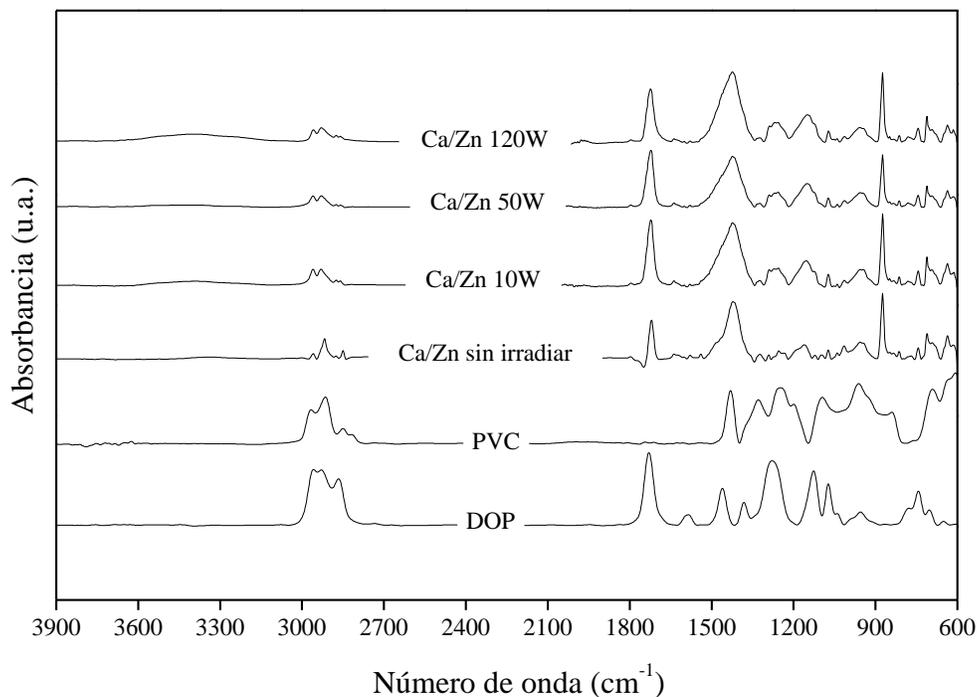


Figura 23. Diferencia de espectros: espectro PVC plastificado e irradiado con plasma – espectro de plastificante.

Otro efecto que se puede observar en la región de carbonilos (Figura 24a), es el hecho de que se presenta un ligero desplazamiento de la banda de carbonilos hacia números de onda mayores, este efecto se aprecia particularmente para las formulaciones estabilizadas con Ca/Zn y debe ser considerado al momento de analizar la región de C=O. El efecto se debe a la aparición de diferentes especies oxidadas por efecto de la degradación térmica del PVC durante el procesamiento [81]. Por otra parte las formulaciones estabilizadas con Pb (Figura 24b) muestran solo una señal aproximadamente en 1720 cm^{-1} correspondiente a la banda oxidada de carbonilos y cuya señal no está influenciada por la aparición de señales debidas a la presencia de ácido esteárico.

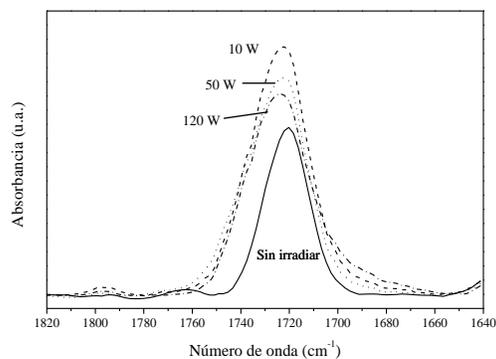


Figura 24a. Región de carbonilos para la formulación estabilizada con Ca/Zn a diferentes potencias de radiación y $t = 3h$

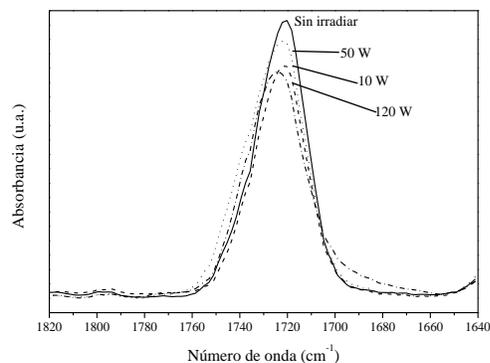


Figura 24b. Región de carbonilos para la formulación estabilizada con Pb a diferentes potencias de radiación y $t = 3h$

La Figura 24 por otra parte, muestra una ampliación de los espectros para la región de 3400 cm^{-1} correspondiente a peróxidos. La aparición de esta banda está relacionada a la existencia de carbonilos y asociaciones moleculares tales como puentes de hidrógeno, que como resultado de la oxidación del material terminan generando agregados intermoleculares entre los átomos de hidrogeno (electrofilicos) y los electrones no compartidos del oxígeno.

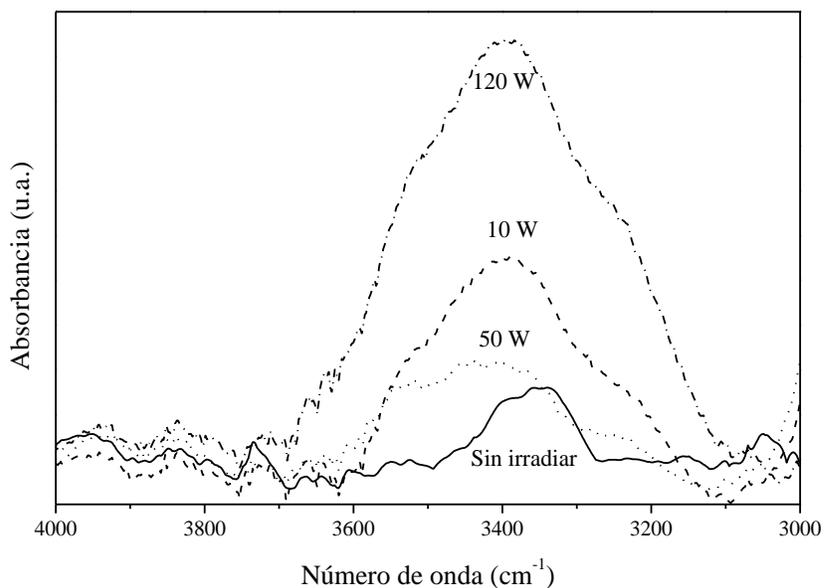


Figura 24. Región de peróxidos para la formulación estabilizada con Ca/Zn tratada con plasma a diferentes potencias y un tiempo de 3 horas.

La aparición de especies oxidadas en el material puede estar relacionada a que algunos de los radicales libres formados durante la etapa de irradiación con plasma, permanecieron activos después del tratamiento y posteriormente reaccionaron con el oxígeno del ambiente, oxidando por lo tanto al material. Este efecto fue estudiado por Zahran [16] y en la Figura 25 se muestra este efecto, donde el tiempo de almacenaje tiene influencia sobre la fracción insoluble de películas de PVC irradiado con plasma de H₂.

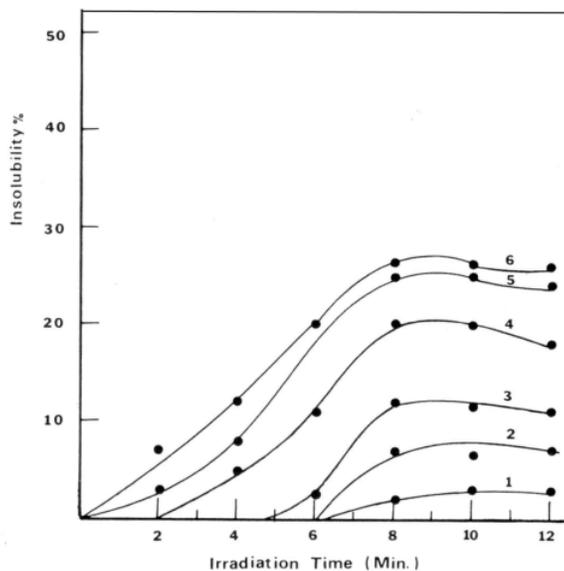


Figura 25. Influencia del tiempo de almacenaje en la fracción insoluble del PVC irradiado con plasma de H₂ a: 1) 10 min; 2) 1 día; 3) 3 días; 4) 7 días; 5) 30 días; 6) 45 días.

8.1.4. Análisis dinámico mecánico (DMA)

Los estudios de análisis dinámico mecánico se hicieron con la intención de conocer las propiedades viscoelásticas de las diferentes formulaciones antes y después de ser irradiadas a varias potencias con plasma, desde condiciones de temperatura ambiente hasta una temperatura superior a los 100°C. Considerando que el proceso de entrecruzamiento altera el comportamiento de esta propiedad [82], se monitorearon los valores de los módulos de almacenamiento (E') y de pérdida (E'').

En la Figura 26, se pueden observar los módulos de almacenamiento para las diferentes formulaciones estabilizadas con Ca/Zn y tratadas con plasma de argón a una potencia de 120W y un tiempo de 3 horas. Como se puede ver, la reducción del valor del módulo es bastante similar para todas las formulaciones, independientemente del agente de transferencia empleado. Sin embargo, la diferencia radica a temperatura ambiente en los valores iniciales de módulo elástico ya que a altas temperaturas las curvas de todas las formulaciones tienden a juntarse. Es bastante notorio el hecho de que las formulaciones adicionadas con cloruro de benciltrifenilfosfonio muestran una mayor rigidez inicial, ya que el módulo para dicha formulación alcanza los 65 MPa. Lo anterior podría indicar en todo caso un mayor entrecruzamiento en el material, considerando que el CBF es empleado para vulcanizar otro tipo de materiales, donde el curado se llevaría a cabo en este caso durante la etapa de procesamiento (a 150 °C) [70].

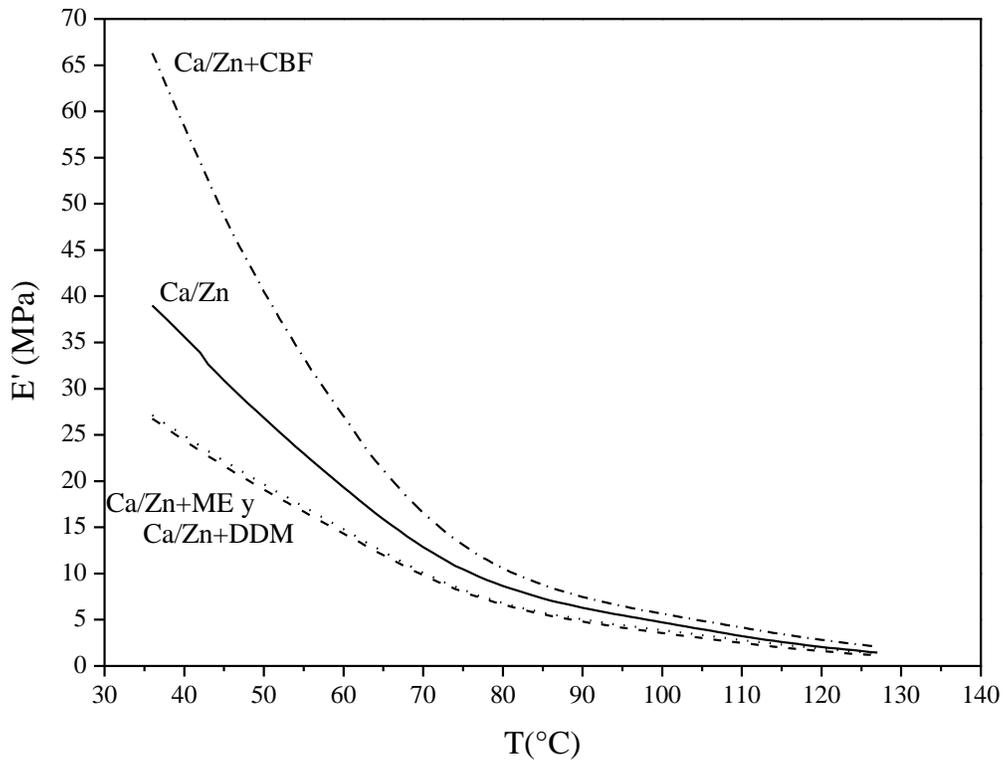


Figura 26. Módulos de almacenamiento para la formulación estabilizada con Ca/Zn y los diferentes agentes de transferencia, irradiada con plasma a 120 W de potencia y un tiempo de 3 h.

La misma tendencia se observa para las formulaciones irradiadas bajo la misma condición de tiempo pero a 50 W de potencia (Figura 27), en el que el CBF presenta 55 MPa iniciales de módulo de almacenamiento, por lo que el efecto de la potencia influye sobre esta propiedad principalmente para esta formulación en particular.

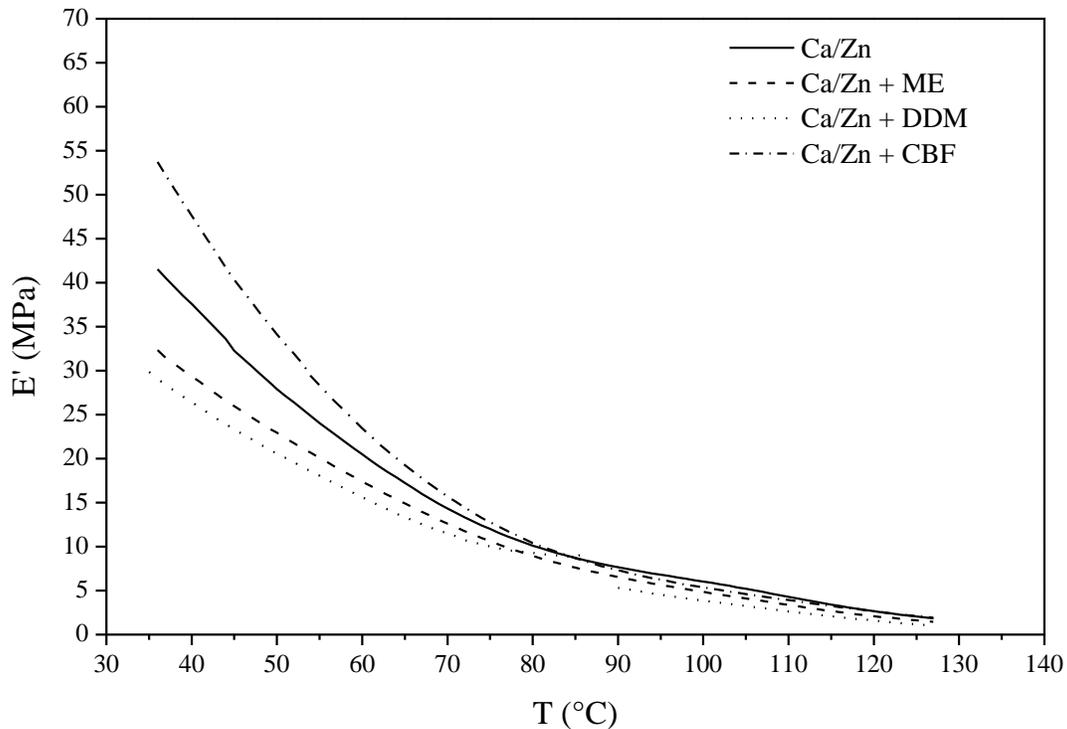


Figura 27. Módulos de almacenamiento para la formulación estabilizada con Ca/Zn y los diferentes agentes de transferencia, irradiada con plasma a 50 W de potencia y un tiempo de 3 h.

Por otra parte la Figura 28 muestra el efecto de las diferentes potencias empleadas con la técnica de plasma para una misma formulación (Ca/Zn+ME), para este caso todas las curvas de módulo de almacenamiento se mantuvieron dentro de los mismos valores iniciales así como su comportamiento en función de la temperatura, lo que en general indica que no hay un cambio significativo en las propiedades viscoelásticas del material al variar la potencia de descarga. Esto es normal si se considera el hecho de que la técnica de irradiación por plasma solo modifica la superficie del material sin afectar las propiedades en masa de la muestra y que por ende el espesor modificado del polímero no es suficiente como para modificar esta propiedad mecánica.

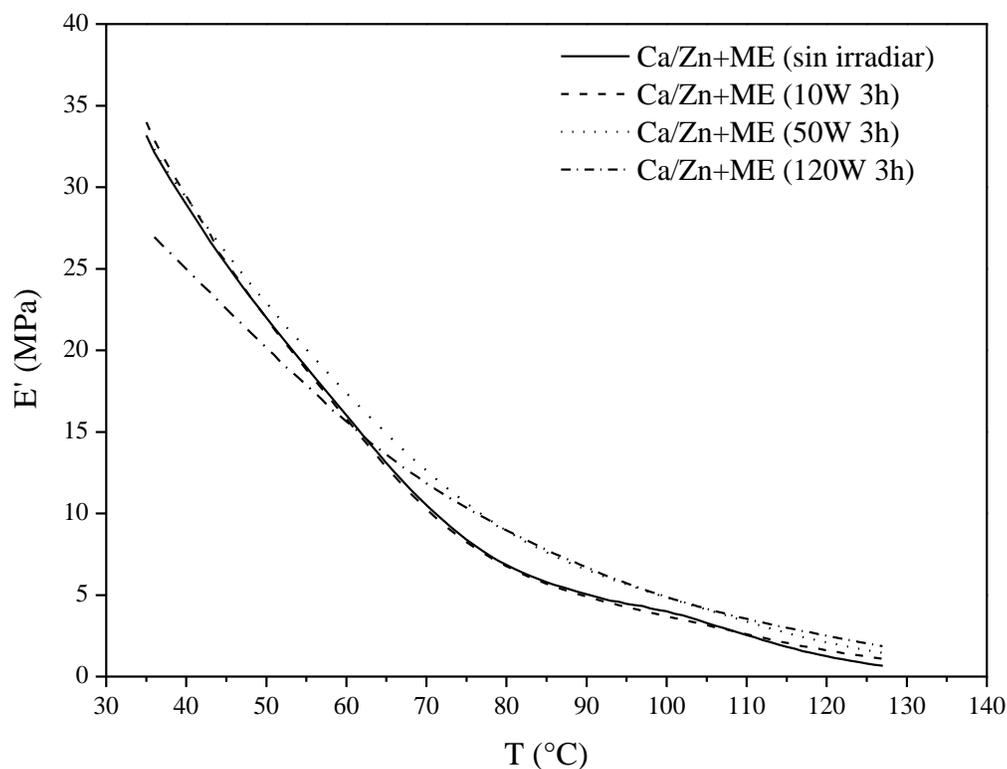


Figura 28. Módulos de almacenamiento para las formulación estabilizadas con Ca/Zn y adicionadas con Mercaptoetanol como agente de transferencia, irradiada con plasma a una potencia de 10, 50 y 120 W, en un tiempo de 3 horas.

8.1.5. Evolución de HCl

Otra técnica que se empleó para conocer la sensibilidad térmica de las muestras sometidas a los tratamientos por plasma fue la evolución de ácido clorhídrico, ya que durante la degradación térmica de PVC, los átomos de cloro lábiles comienzan una reacción de eliminación zipper, en donde el primer proceso que ocurre es la deshidrocloración, produciendo un gas corrosivo, HCl y conduciendo a la formación de polienos.

La Figura 29 presenta las curvas de evolución de HCl para las diferentes formulaciones estabilizadas con Ca/Zn irradiadas a una potencia de 120 W durante un periodo de tiempo de 3 horas y se observa que cada una de las curvas presenta un tiempo de

inducción a la degradación. Sin embargo, la formulación adicionada con cloruro de benciltrifenilfosfonio es quien se muestra más sensible a la degradación térmica, ya que aproximadamente a los 10 minutos transcurridos libera rápidamente el ácido, mientras que el resto de las formulaciones (incluyendo la que no posee ningún agente de transferencia), presentan tiempos de inducción mayores. Es notorio que el proceso de liberación de HCl sucede en dos etapas para la mayoría de las formulaciones, y esto es una característica común para este tipo de muestras que indica que el proceso de estabilización térmica está sujeto al consumo de dos materiales diferentes en la formulación.

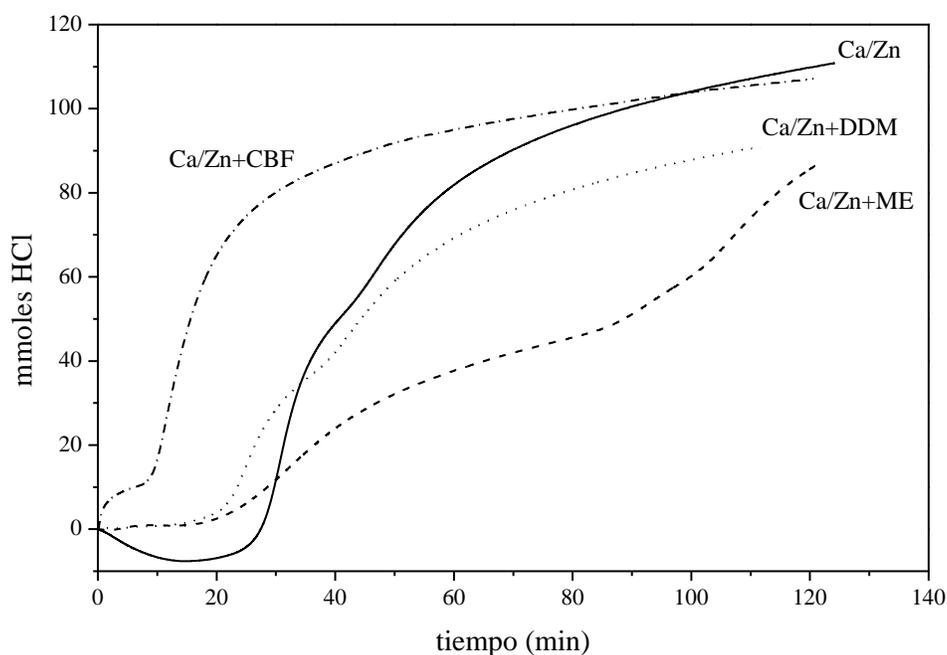


Figura 29. Evolución de HCl para las formulaciones estabilizadas con Ca/Zn, irradiadas con plasma a una potencia de 120W por 3h

Algo que también es importante señalar es el hecho de que este procedimiento tiene variaciones al inicio de las mediciones ya que es susceptible a un error alcalino, en el cual a bajas concentraciones de iones $[H^+]$ puede ocurrir un intercambio de los iones metálicos alcalinos en solución, lo que puede derivar en una reacción con el vidrio de la membrana del electrodo, disminuyendo la lectura real de pH [83].

En las Figuras 30 a y b se presentan las curvas de evolución de HCl para las formulaciones estabilizadas con Ca/Zn y aditivadas con mercaptoetanol y dodecilmercaptano respectivamente, a pesar de que el comportamiento de las curvas es relativamente diferente, es claro que el tiempo de inducción para ambos casos es de aproximadamente 20 minutos, este efecto es más claro en la Figura 30b, donde a dos potencias diferentes (50 y 120 W), no hay mayores diferencias.

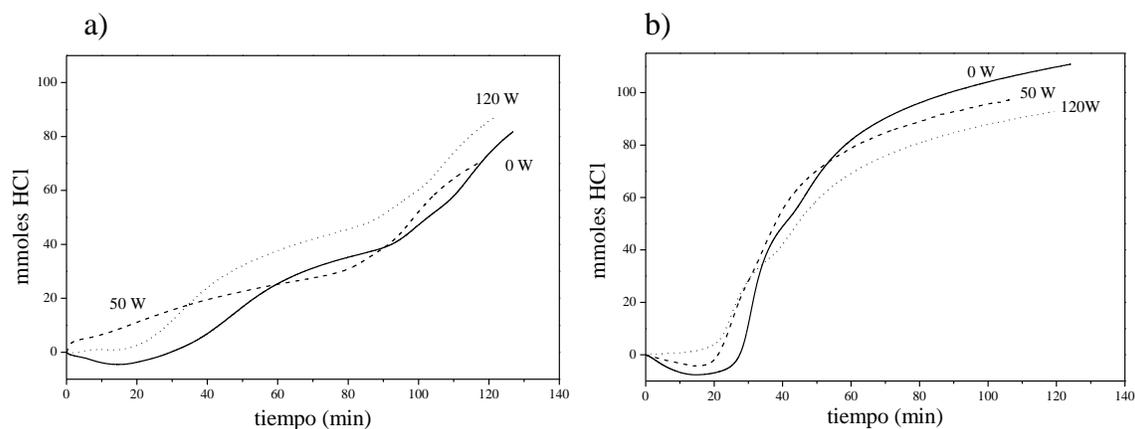


Figura 30. Evoluciones de HCl para las diferentes formulaciones estabilizadas con Ca/Zn, irradiadas con plasma de Argón a una potencia de 50 y 120W por 3h, a) aditivadas con ME y b) aditivadas con DDM

8.1.6. Conclusiones parciales de tratamientos con plasma

Considerando los resultados obtenidos por ángulo de contacto para las diferentes potencias de tratamiento con plasma de argón, se observó que el principal cambio que ocurre en la superficie del material sucede a los 10W de potencia, sin embargo los resultados obtenidos de las pruebas de solubilidad revelan que los tiempos largos, así como las potencias altas de tratamiento son quienes favorecen la presencia de mayor cantidad de material insoluble en las diferentes formulaciones.

La espectroscopia infrarroja corrobora el hecho de que hay aparición de grupos funcionales polares en la superficie de los materiales, los cuales permiten que disminuya el comportamiento hidrofóbico del material.

Los resultados por DMA mostraron que las formulaciones que contenía cloruro de benciltrifenilfosfonio poseen un mayor módulo de almacenamiento inicial lo que en principio nos alentaba a pensar que se estaba obteniendo un mayor entrecruzamiento, sin embargo resultaron ser más inestables térmicamente al ser sometidos a una alta temperatura.

Se optó por continuar trabajando con las formulaciones irradiadas a 120 W y un tiempo de 3 horas aunque las formulaciones irradiadas a 50W mostraron efectos similares. Para fines comparativos de los tratamientos con radiación ionizante los cuales tienen mayor penetración en el material se decidió trabajar con la potencia más alta.

8.2. Tratamiento con plasma y radiación ionizante

8.2.1. Ángulo de contacto

En la Figura 31 se presenta el resultado obtenido por ángulo de contacto para las formulaciones estabilizadas con el sistema Ca/Zn. Para este caso se realizó un comparativo de las diferentes técnicas de irradiación: plasma, fotones gamma y electrones acelerados. Como se puede apreciar en el gráfico, los tratamientos con radiación ionizante, gamma y electrones acelerados, presentaron ángulos de contacto cercanos a 90°, similares a los de las formulaciones que no fueron irradiadas.

Lo anterior confirma el hecho de que el efecto de la radiación ionizante tiene un poder de penetración mayor en comparación con el tratamiento por plasma que es básicamente superficial. El hecho de que las formulaciones irradiadas con plasma presenten ángulos de contacto más bajos es una característica de la modificación superficial del material debida a las múltiples colisiones de las especies existentes en el plasma contra la superficie de las muestras de PVC, que tanto pueden entrecruzar la superficie del polímero como también erosionar y modificar la morfología de la superficie del material, lo que por consecuencia se manifiesta en un incremento en el comportamiento hidrofílico del PVC y por lo tanto una disminución en el ángulo de contacto [45, 79].

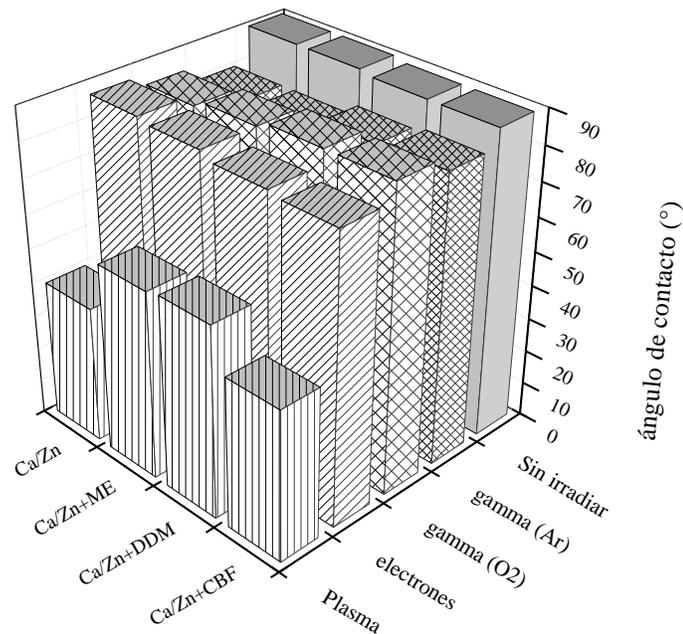


Figura 31. Efecto de los diferentes tipos de radiación en las formulaciones estabilizadas con Ca/Zn en el ángulo de contacto.

Como se ha descrito en la literatura [84] y se observa en la Figura 32, los tratamientos con radiación gamma y electrones acelerados poseen diferencias en la distribución de la dosis absorbida con respecto a la profundidad del material, en donde el mayor cambio ocurre en el espesor de éste y no en la superficie del mismo. Para el caso de los electrones acelerados, como se ha reportado y se puede apreciar en la Figura 32b, la capacidad de penetración es mayor hacia la parte interna del material y se puede inferir que un electrón más acelerado podrá penetrar más profundamente en el interior del material, mientras que en el caso de la irradiación con fotones gamma (Figura 32a), la muestra permanece durante más tiempo expuesta frente a la fuente de radiación, lo que ocasiona que la parte más expuesta a la radiación sufra mayores cambios, lo que permitiría una mayor formación de radicales de mayor tiempo de vida media en la superficie del polímero.

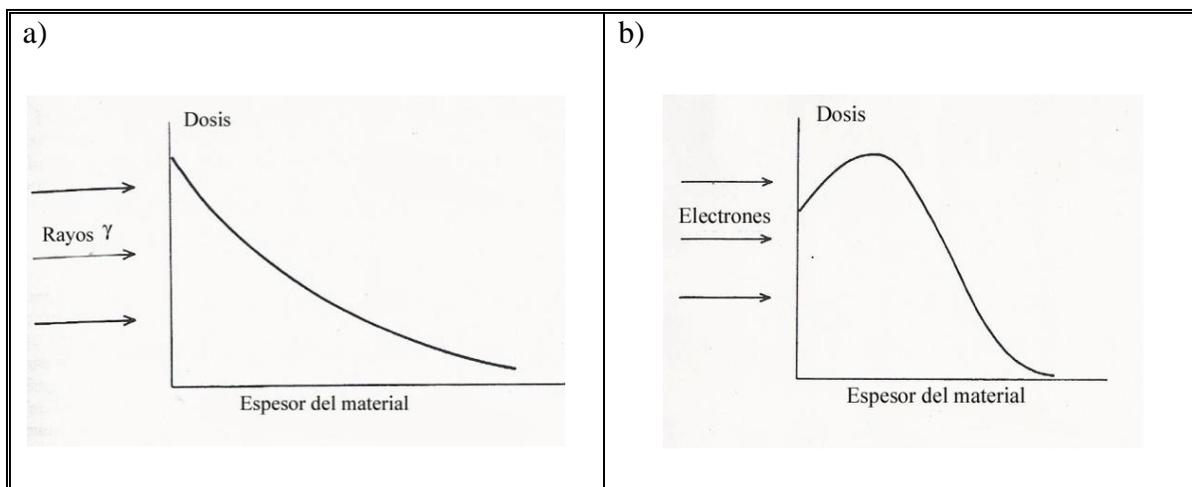


Figura 32. Distribución de dosis con respecto a la profundidad del material, a) fotones gamma, b) electrones acelerados.

Cabe mencionar que este comportamiento también es similar a las formulaciones estabilizadas con plomo (Figura 33), en donde el tratamiento que presentó un mayor cambio en el carácter hidrofílico del polímero fue con plasma.

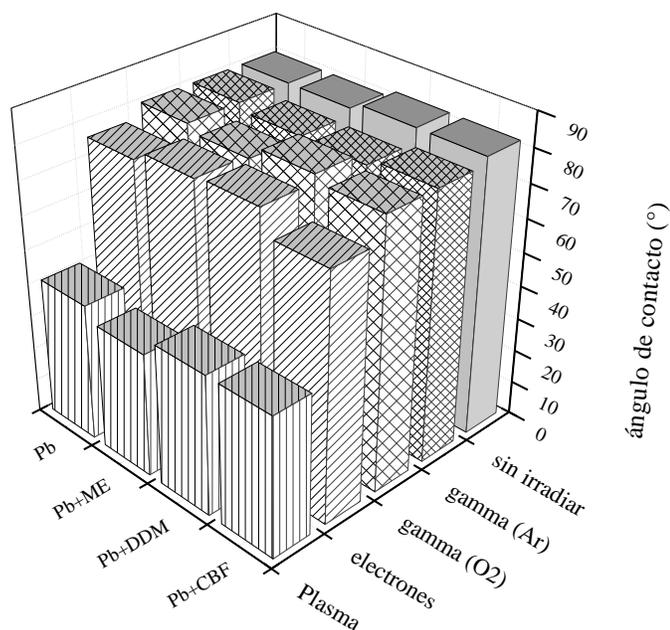


Figura 33. Efecto de los diferentes tipos de radiación en las formulaciones estabilizadas con Pb en el ángulo de contacto.

8.2.1.1. Efecto del carbonato de calcio

En la Figura 34 se presenta el gráfico para los ángulos de contacto obtenidos para las muestras sin irradiar así como aquellas que fueron tratadas por los dos métodos de irradiación programados para el lote extra de formulaciones complementarias: plasma (a 50W, con un tiempo de 3 horas) y fotones gamma (a 75 kGy en una atmósfera oxidativa). Inicialmente las formulaciones que no han sido irradiadas mantienen un ángulo de contacto de 90° aproximadamente, lo que indica un comportamiento hidrofóbico, sin embargo las formulaciones que fueron tratadas con radiación ionizante y radiación por plasma presentaron cambios en la hidrofiliicidad del material.

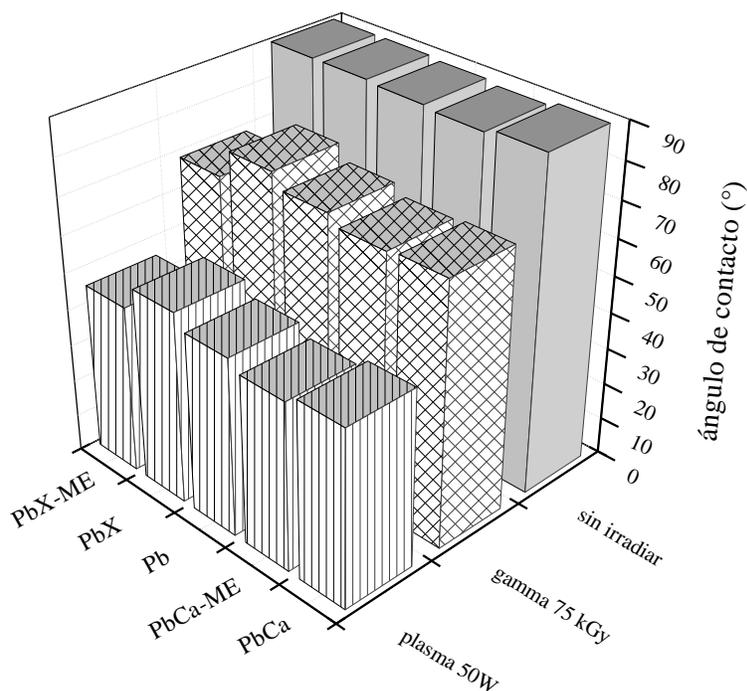


Figura 34. Ángulo de contacto para las formulaciones complementarias.

PbCa: plomo+CaCO₃

PbCa-ME: plomo+ CaCO₃+Mercaptoetanol

Pb: sin carga y sin agente entrecruzante

PbX: plomo+agente entrecruzante

PbX-ME: plomo+agente entrecruzante+Mercaptoetanol

Por otra parte, los tratamientos con radiación ionizante para esta prueba mostraron que hubo disminución en el ángulo de contacto para estas formulaciones, sin embargo el grado de hidrofiliidad fue menor con respecto a los tratamientos hechos con plasma. Esto es debido a que la principal cualidad del plasma como se ha ido mencionando a lo largo de este capítulo, es en efecto la modificación superficial del material por consecuencia de las colisiones en la superficie del PVC que forman nuevos grupos funcionales con oxígeno así como la erosión del mismo. Lo anterior contribuye a un cambio máximo en el ángulo de contacto, a diferencia de la radiación con fotones gamma, donde aunque las muestras no sufren cambios drásticos en la superficie del material, los tiempos largos de exposición frente a la fuente de ^{60}Co permiten que haya un mayor tiempo de vida de los radicales, el cual favorecería el injerto de grupos polares en la superficie del material, tales como oxígeno y/o nitrógeno presentes en el aire.

8.2.2. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Nuevamente se analizaron los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja, comparando las formulaciones tratadas por las diferentes técnicas de irradiación. La Figura 35 muestra los espectros para la región de 3400cm^{-1} correspondiente a un estiramiento $-\text{OOH}$ de peróxidos donde se puede apreciar que para los tratamientos irradiados con un plasma de argón, la presencia de especies oxidadas es mayor, mientras que para el resto de los tratamientos los niveles son bajos para, ya que los peróxidos se consumen como precursores de los grupos carbonilo, además de que propician las reacciones de entrecruzamiento [66], tal como se muestra en los Esquemas 9 y 10 del Capítulo 3.5. La mayor cantidad de oxidación con el tratamiento por plasma es debido a que en la superficie del material se llevan a cabo diversas reacciones, incluso aquellas que se dan después de la irradiación como consecuencia de algunos radicales vivos que terminan reaccionando con el oxígeno del aire [16].

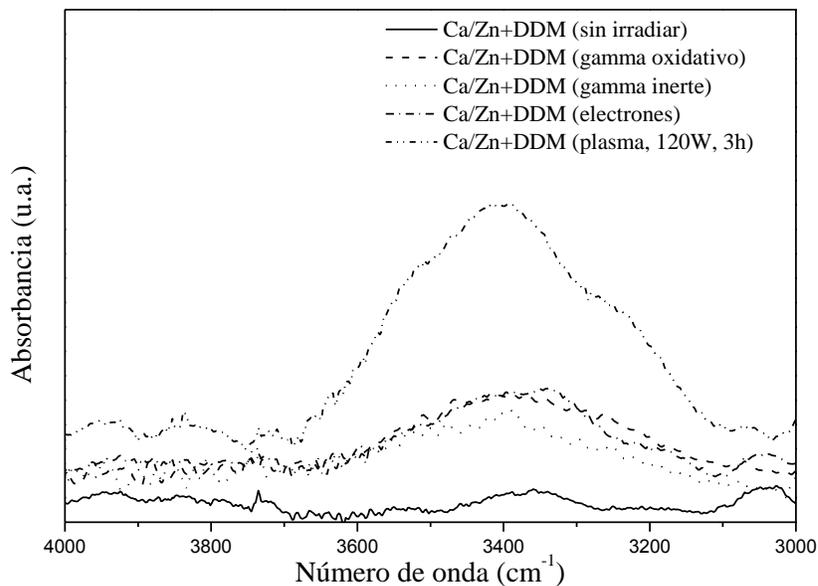


Figura 35. Región de peróxidos en el espectro infrarrojo para las formulaciones estabilizadas con Ca/Zn que usan dodecilmercaptano como agente de transferencia, tratadas por las diferentes técnicas de irradiación.

Por otra parte, en la Figura 36 se observan los espectros para las mismas formulaciones anteriores, ahora en la región de aproximadamente 1722 cm⁻¹ correspondiente a carbonilos. Puede observarse que la formulación sin irradiar contiene una cantidad importante de estas especies formadas durante el procesamiento del PVC, mientras que la irradiación consume estas especies para las reacciones de entrecruzamiento. Lo anterior puede verse en los valores bajos de carbonilos para las muestras más entrecruzadas (irradiadas con gamma). Las formulaciones estabilizadas con plomo presentan niveles de peróxidos y carbonilos muy similares a los de Ca/Zn (Figura 37).

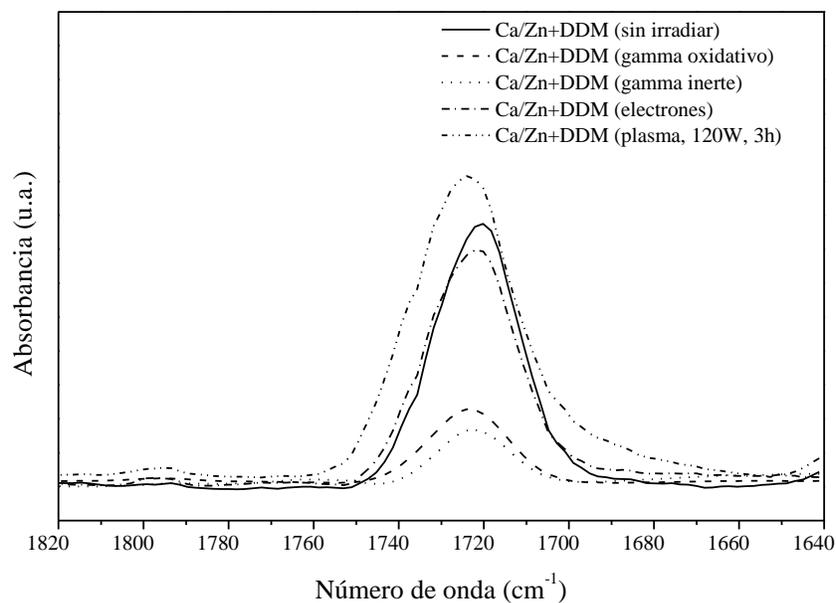


Figura 36. Espectro infrarrojo para las formulaciones estabilizadas con Ca/Zn que usan dodecilmercaptano como agente de transferencia, tratadas por las diferentes técnicas de irradiación.

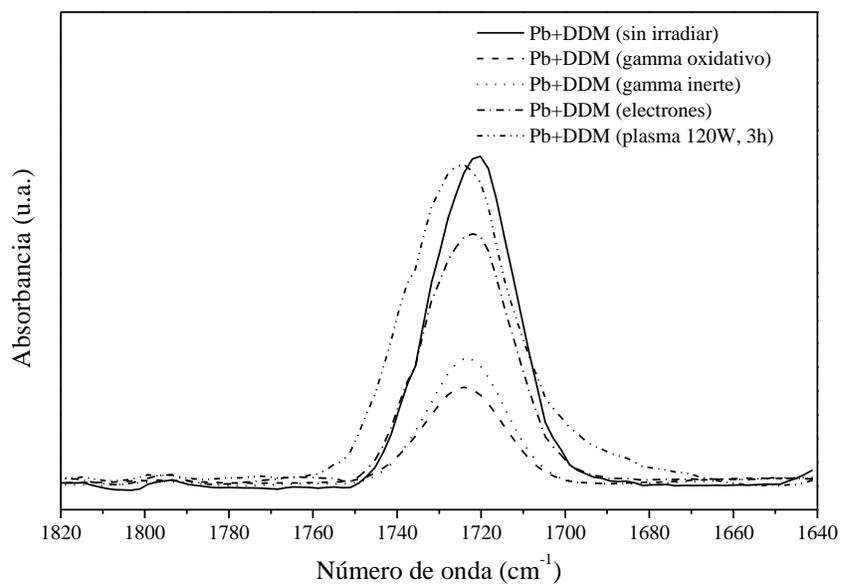


Figura 37. Espectro infrarrojo para las formulaciones estabilizadas con Pb que usan dodecilmercaptano como agente de transferencia, tratadas por las diferentes técnicas de irradiación.

8.2.3. Análisis dinámico mecánico (DMA)

Los resultados que se obtienen por este tipo de pruebas (dinámico-mecánicas), en general ofrecen mayor información acerca del material que otro tipo de pruebas de evaluación mecánica, debido a que el amplio intervalo de temperatura y frecuencia en el que las pruebas dinámicas son hechas son bastante sensibles a las estructuras físicas y químicas de los polímeros. Los resultados de pruebas mecánicas tradicionales se reportan en términos del módulo complejo, el cual resulta de la suma del módulo elástico y el módulo imaginario o viscoso que nos reporta un DMA. Para este caso, la Figura 38 muestra los resultados de DMA para las diferentes formulaciones estabilizadas con Ca/Zn e irradiadas con fotones gamma en condiciones inertes a 75 kGy. Para la parte real (E'), se puede observar que el comportamiento de la caída de las curvas es igual a lo observado anteriormente. Nuevamente la única diferencia que existe es el módulo inicial para cada una de ellas, que indica en todo caso que la formulación aditivada con dodecilmercaptano presenta características más rígidas del material, dejando muy por debajo los valores aparentemente altos, obtenidos previamente para el CBF en las pruebas realizadas para plasma a diferentes potencias (Capítulo 8.1.4.).

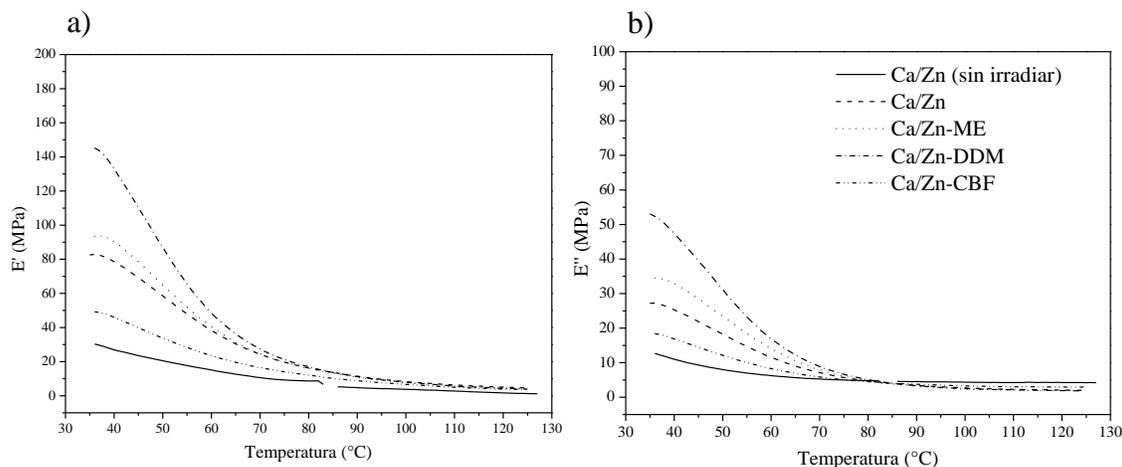


Figura 38. Módulos de a) almacenamiento y b) pérdida; para las formulaciones de PVC con los diferentes agentes de transferencia en las muestras estabilizadas con Ca/Zn, irradiadas a 75 kGy con fotones gamma en atmosfera inerte.

De la misma manera, los resultados para el módulo de pérdida (E'') mostraron secuencias similares en las curvas obtenidas por DMA. Es muy notorio que la secuencia de curvas es exactamente igual a las obtenidas en E' , demostrando que el efecto de los agentes de transferencia no solo sucede para el módulo elástico, sino también para el viscoso. Este comportamiento en las curvas corresponde a un material más tenaz (las dos propiedades incrementadas). Lo anterior nos está mostrando indirectamente que el entrecruzamiento generado en las formulaciones es un cambio más “efectivo” que impacta las propiedades deseables del material. Igual que en E' , la formulación con DDM es la más beneficiada después de la irradiación.

Por otra parte, en la Figura 39 se presentan los resultados en módulo elástico obtenidos para los diferentes tratamientos por irradiación empleados; en este caso para una sola formulación (Ca/Zn + DDM).

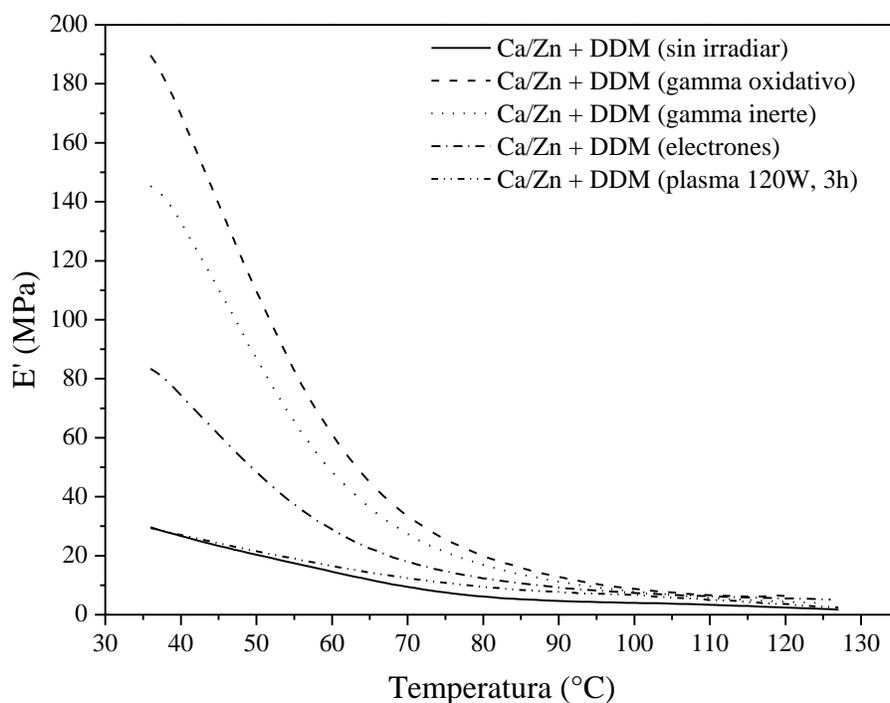


Figura 39. Módulos de almacenamiento para las formulaciones de PVC estabilizadas con Ca/Zn y aditivada con dodecilmercaptano, bajo los diferentes tratamientos por irradiación.

Se puede apreciar que la formulación sin irradiar presenta un módulo elástico bajo en comparación a las formulaciones irradiadas, al igual que la misma tratada con el plasma, que continúa sin mostrar alteración en su propiedad mecánica. También se corrobora que el material irradiado a tiempos largos (gamma) y en condiciones oxidativas es el que promueve los valores más altos de módulo elástico.

Finalmente las formulaciones estabilizadas con plomo también presentan secuencia de curvas de E' y E'' en el mismo orden y muy similares a las de Ca/Zn (Figura 40).

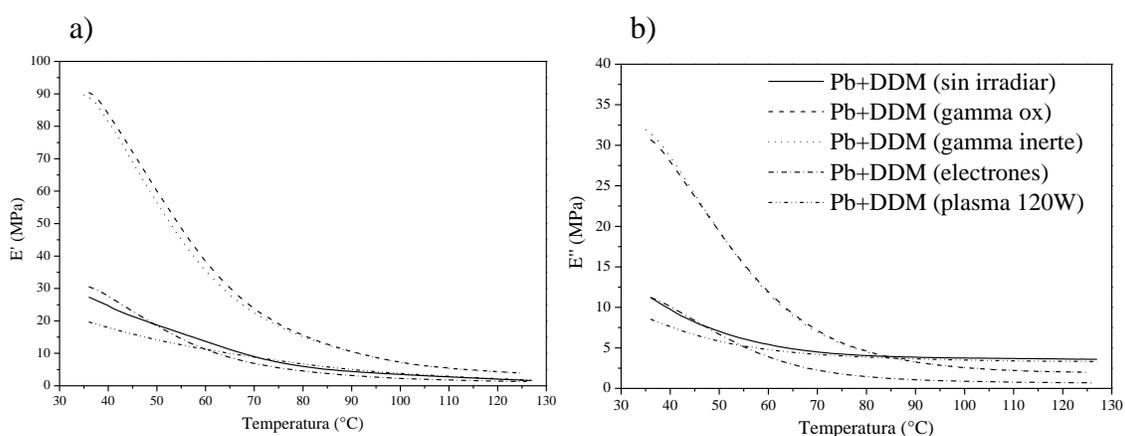


Figura 40. Módulos de a) almacenamiento y b) pérdida para las formulaciones de PVC estabilizadas con Pb y adicionada con dodecilmercaptano, bajo los diferentes tratamientos por irradiación.

8.2.4. Por ciento de gel

La Figura 41 muestra los valores obtenidos de por ciento de gel por extracción Soxhlet con THF, para las formulaciones estabilizadas con el sistema Ca/Zn. Existen ciertas diferencias con respecto a los tratamientos empleados para irradiar las muestras y esto es debido principalmente a los diferentes tiempos de exposición empleados frente a la fuente radiactiva para alcanzar la dosis de 75 kGy. Las formulaciones irradiadas con fotones gamma bajo una atmósfera de argón permanecieron más tiempo expuestas a la radiación para completar la dosis deseada debido a que la rapidez de dosis fue de 2.3 kGy/h, esto favoreció al entrecruzamiento ya que existe suficiente tiempo para que se lleven a cabo todas las posibles reacciones, bajo condiciones inertes.

Por otra parte, las mismas formulaciones expuestas a la radiación gamma en condiciones oxidativas necesitaron de menor tiempo para alcanzar la dosis de 75 kGy debido a que la rapidez de dosis fue mayor (10.98 kGy/h). Debido a lo anterior y al encontrarse más tiempo bajo una atmósfera de aire, se favorecen las reacciones de los radicales libres con el oxígeno del ambiente, que proveen condiciones de entrecruzamiento así como puntos de degradación. Esto no ocurre en el caso de la irradiación con electrones acelerados, ya que el tiempo de exposición de las muestras de PVC debajo de la ventana del acelerador es muy corto, comparado con la irradiación gamma, de manera que el oxígeno no posee una influencia significativa sobre los radicales libres formados en el material, al no existir el tiempo suficiente para llevar a cabo reacciones de oxidación en el material.

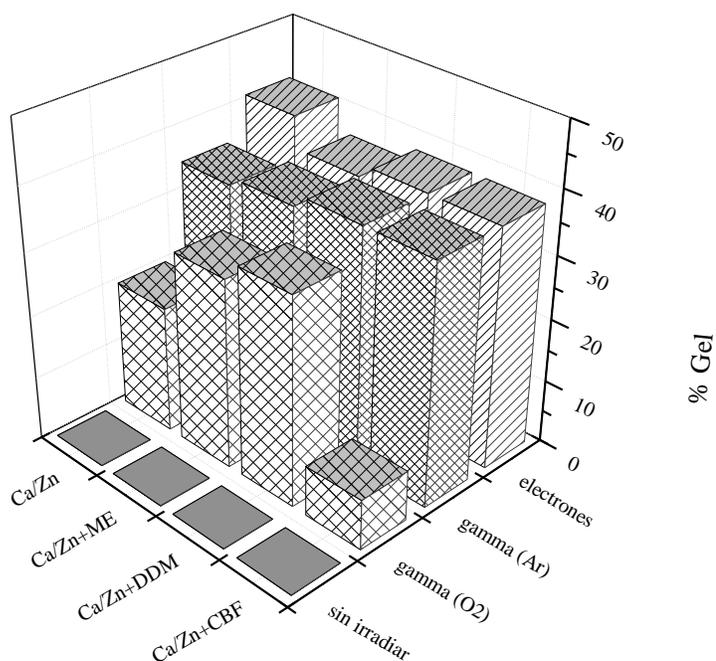


Figura 41. Efecto de los diferentes tipos de radiación sobre el porcentaje de gel para las muestras estabilizadas con el sistema Ca/Zn

Por otra parte y considerando el uso de los agentes de transferencia, la presencia del cloruro de benciltrifenilfosfonio marca una clara tendencia en la reducción del porcentaje de gel, para las formulaciones estabilizadas con Ca/Zn, la cual no se presenta en los resultados obtenidos para las formulaciones estabilizadas con plomo, como se puede ver en la Figura 42. En trabajos realizados por Venkateswarlu y colaboradores [70], el empleo del cloruro de benciltrifenilfosfonio en el entrecruzamiento de copolímeros de fluoruro de vinilideno mostró que existe una rápida dehidrofluoración del polímero, lo cual nos permite inferir con este trabajo que se está promoviendo la formación de secuencias poliénicas mientras que a la vez existe una dehidrocloración del polímero en lugar de una transferencia del hidrógeno de la molécula de CBF. También puede estar siendo inhibido por el estabilizador de calcio, como se muestra en el Esquema 12 y posteriormente por el efecto co-estabilizador del pentaeritritol (Esquema 3). Este efecto no parece tener influencia sobre las formulaciones estabilizadas con plomo, lo cual es evidente en los resultados obtenidos para tales formulaciones.

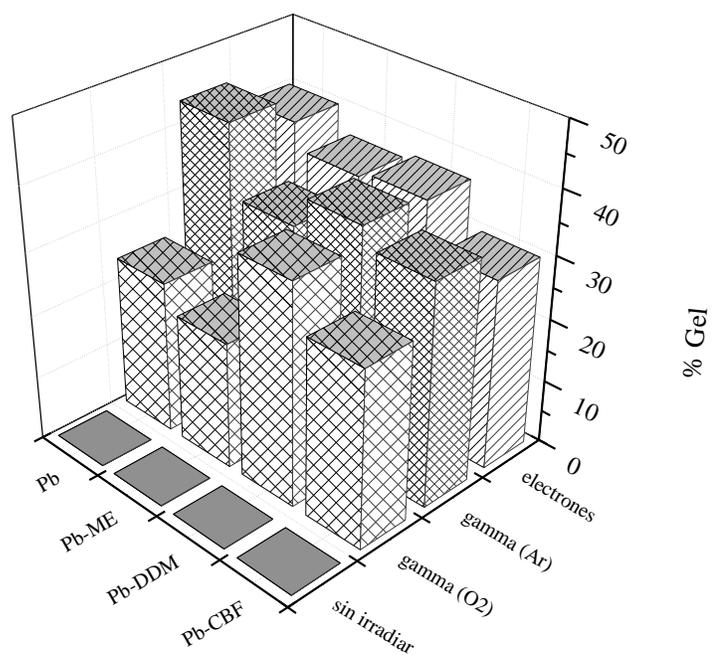
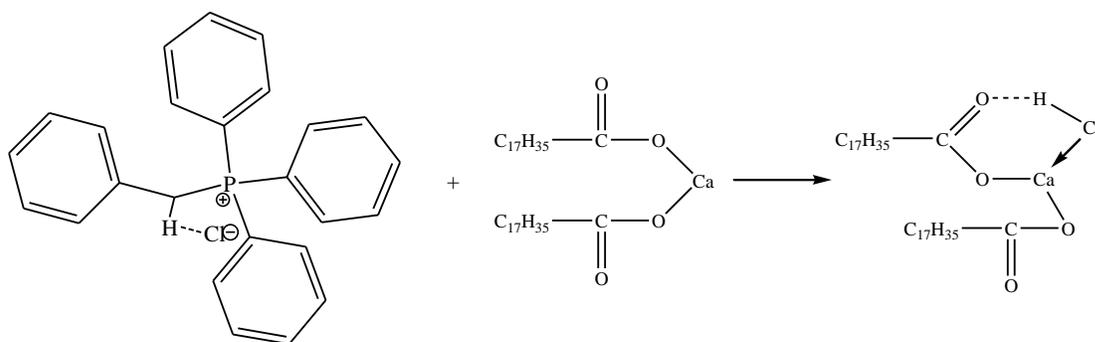


Figura 42. Efecto de los diferentes tipos de radiación sobre el porcentaje de gel para las muestras estabilizadas con plomo



Esquema 12. Mecanismo propuesto para la inhibición del HCl del cloruro de benciltrifenilfosfonio con el estabilizador de calcio

8.2.4.1. Efecto del carbonato de calcio

Los resultados obtenidos para el segundo lote de formulaciones preparadas bajo el nombre de complementarias que no contenían TMPTMA como agente de entrecruzamiento y que fueron irradiadas con fotones gamma a 75 kGy, obtuvieron valores cercanos a cero en la determinación de contenido de gel (no presentados aquí). Esto corrobora el hecho de que el PVC por si solo es un material que posee un bajo rendimiento de entrecruzamiento químico con la acción de la radiación ionizante, razón por la cual es necesario el uso de ciertos monómeros polifuncionales que mejoren la eficiencia del entrecruzamiento. Se han realizado investigaciones probando diversos monómeros polifuncionales y para fines prácticos el TMPTMA (utilizado en este trabajo) es el que presenta mejores resultados en porcentaje de gel [23, 62].

Por otra parte el uso de rellenos inorgánicos es ampliamente utilizado en los polímeros para modificar sus propiedades físicas o para disminuir los costos finales de producción. Generalmente, estos rellenos favorecen la resistencia al calor y mejoran la resistencia a la tensión y la flexión. Las zeolitas y otros silicatos similares, como los silicatos de magnesio, han sido reportados como compuestos estables a la radiación, además de incrementar el tiempo de vida útil de los compuestos de PVC que los contienen. En un estudio realizado en Rusia, se encontró que el CaCO_3 además de inhibir la dehidrocloración durante la degradación es estable a la radiación con fotones gamma [85], éste hecho fue estudiado también por Ulkem y colaboradores [86], quienes explican que el CaCO_3 actúa como una base fuerte capaz de neutralizar la acidez del PVC debida a los hidrógenos lábiles precursores del HCl. Por otra parte, más estudios han demostrado el hecho de que el uso de carbonato de calcio puede evitar que se lleve a cabo la formación de enlaces entrecruzados y por lo tanto reducir el rendimiento en cuanto a la formación de geles en el material [23]. Sin embargo, para este trabajo el resultado obtenido para las formulaciones que no contenían carbonato de calcio fue similar a los resultados que se obtuvieron de las formulaciones preparadas con 45 pcr de CaCO_3 , lo que indica que a pesar de tener la presencia de carga en el material se está llevando a cabo el entrecruzamiento y que esa concentración del mismo en el polímero puede ser empleada sin efectos negativos en la propiedad de entrecruzamiento del PVC. La Tabla 3 muestra los resultados de

porcentaje de gel obtenidos por la técnica de extracción Soxhlet para las formulaciones del lote complementario que sí contenían trimetacrilato de trimetilolpropano como agente de entrecruzamiento e irradiadas bajo condiciones oxidativas con fotones gamma a una dosis de 75 kGy.

Tabla 3. Porcentaje de gel obtenido para el nuevo lote de formulaciones preparadas sin CaCO₃, irradiadas con fotones gamma a una dosis de 75kGy.

Formulación	% gel
PbX	25
PbX-ME	23

PbX: plomo+agente entrecruzante

PbX-ME: plomo+agente entrecruzante+Mercaptoetanol

8.2.5. Densidad de entrecruzamiento

La prueba para determinar la densidad de entrecruzamiento se realizó para todas las formulaciones tratadas con radiación ionizante, debido a que las formulaciones tratadas con plasma así como aquellas que no fueron irradiadas se disolvían completamente en el disolvente y por ende no se les pudo determinar esta propiedad. Sin embargo, para fines prácticos sí se podría considerar que la superficie del material que fue irradiado con plasma está siendo sometido al mismo mecanismo de entrecruzamiento que con los otros dos métodos. Respecto a lo anterior, Zahran en 1986 encontró que el efecto de diferentes tipos de radiación sobre materiales poliméricos es el mismo y la única diferencia es el poder de penetración en ellos, lo que depende de la fuente de radiación [16, 66].

La densidad de entrecruzamiento es una expresión del valor promedio de unidades monoméricas repetidas del polímero entre puntos de entrecruzamiento. Una densidad de entrecruzamiento baja permite tener una red tridimensional entrecruzada más abierta,

mientras que un valor mayor de este parámetro permite un hinchamiento potencial, pero a su vez el gel es menos deformable [87].

Los resultados de todas las determinaciones de densidad de entrecruzamiento, así como sus respectivas fracciones insolubles y valores de M^c (peso molecular real de cadenas efectivas), se presentan en las Tablas ubicadas en los Anexos 11-13. Para fines comparativos, los resultados de densidad de entrecruzamiento para los tratamientos con fotones gamma (en condiciones oxidativas e inertes) y electrones acelerados se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Densidad de entrecruzamiento (mol/m^3), para formulaciones Ca/Zn y Pb con diferentes agentes de transferencia, tratadas con los diferentes tipos de radiación

Tipo de radiación Formulaciones	Densidad de entrecruzamiento (mol/m^3)		
	$\gamma(\text{O}_2)$	$\gamma(\text{Ar})$	β
Ca/Zn	44.34	42.99	39.81
Ca/Zn+ME	46.66	46.90	41.37
Ca/Zn+DDM	46.71	48.04	41.33
Ca/Zn+CBF	37.77	39.18	37.24
Pb	48.71	50.12	44.12
Pb+ME	47.95	48.34	43.09
Pb+DDM	47.68	49.21	42.76
Pb+CBF	49.17	50.25	39.37

Se puede observar que los tratamientos con radiación gamma presentan valores de densidad de entrecruzamiento mayores en comparación con los obtenidos por electrones acelerados. Lo anterior, como ya se ha mencionado se debe a los diferentes tiempos de exposición de las muestras frente a la fuente de radiación, lo cual demuestra que a mayor tiempo de exposición se permite que ocurran más de las reacciones posibles dentro del

sistema, las cuáles no son fáciles por ser reacciones en estado sólido. Por otra parte, para las formulaciones estabilizadas con el sistema Ca/Zn se aprecia un incremento al usar el mercaptoetanol y dodecilmercaptano, mientras que para las diferentes formulaciones estabilizadas con plomo se repite el efecto de una disminución en las densidades de entrecruzamiento cuando se emplean los agentes de transferencia.

Por otra parte la Tabla 5 muestra los valores de M_c obtenidos en kg/mol para las mismas formulaciones, esta medición corresponde al peso molecular que existe entre puntos entrecruzados, lo que indicaría que los pesos más chicos corresponden a redes entrecruzadas más cerradas y por lo tanto una mayor densidad de entrecruzamiento. Los valores fluctúan entre los 30 kg/mol. En otro tipo de trabajos que buscan de igual forma incrementar la densidad de entrecruzamiento por otros métodos, se han obtenido valores de M_c en el rango de 20.45 a 42.04 kg/mol, lo que indica que los resultados obtenidos se encuentran en un rango aceptable ya reportado [88].

Tabla 5. Valores de M_c (kg/mol), para formulaciones Ca/Zn y Pb con diferentes agentes de transferencia, irradiadas con los diferentes tipos de radiación

Tipo de radiación Formulaciones	Peso molecular real de cadenas entrecruzadas (kg/mol)		
	$\gamma(O_2)$	$\gamma(Ar)$	β
Ca/Zn	29.54	30.46	32.90
Ca/Zn+ME	28.07	27.92	31.66
Ca/Zn+DDM	28.04	27.26	31.69
Ca/Zn+CBF	34.50	33.43	35.17
Pb	26.89	26.13	29.69
Pb+ME	27.32	29.09	30.40
Pb+DDM	27.47	26.61	30.63
Pb+CBF	26.64	26.06	33.27

Finalmente, es importante mencionar que aunque los cambios en la densidad de entrecruzamiento así como su disminución en el peso molecular entre puntos entrecruzados (M^c) no son significativos, éstos impactan en gran medida sobre las propiedades de los módulos tal como se muestra en la Tabla 6, en la cual se realizó un comparativo entre densidad de entrecruzamiento con los módulos de almacenamiento para las diferentes formulaciones estabilizadas con Ca/Zn e irradiadas con fotones gamma en condiciones inertes.

Tabla 6. Efecto de la densidad de entrecruzamiento sobre los módulos de almacenamiento para las formulaciones irradiadas con fotones gamma en condiciones inertes.

Formulación	Densidad de entrecruzamiento (mol/m³)	Módulo de almacenamiento a 35°C (Mpa)
Sin irradiar	----	30.31
Ca/Zn	42.99	82.51
Ca/Zn+ME	46.90	93.42
Ca/Zn+DDM	48.04	145.30
Ca/Zn+CBF	39.18	49.23

8.2.5.1. Efecto del carbonato de calcio

Los resultados obtenidos para las formulaciones complementarias que sí contenían TMPTMA como agente entrecruzante pero que no fueron adicionadas con CaCO_3 como carga, se presentan en la Tabla 7. Para este caso se observa un efecto similar a las formulaciones anteriores, donde también, aunque de una manera no muy significativa se puede ver que existe un efecto sobre la densidad de entrecruzamiento para el caso de la formulación que contiene un agente de transferencia. De igual forma, la presencia de carbonato en la formulación no fue un impedimento para que se llevara a cabo el entrecruzamiento de manera similar al resto de las formulaciones generales.

Tabla 7. Fracción insoluble y densidad de entrecruzamiento para muestras de PVC con TMPTMA y sin CaCO_3 tratadas con fotones gamma

Formulación	Fracción insoluble	Densidad de entrecruzamiento (mol/m^3)	M'c (kg/mol)
PbX	0.69	43.23	30.30
PbX-ME	0.69	44.15	29.67

PbX: plomo+agente entrecruzante

PbX-ME: plomo+agente entrecruzante+Mercaptoetanol

8.2.6. Evolución de HCl

La Figura 43 muestra las curvas de evolución de ácido clorhídrico para la formulación estabilizada con Ca/Zn + dodecilmercaptano, tratada mediante las diferentes técnicas de irradiación. Todas las curvas presentan tiempos de inducción similares, siendo las irradiadas con fotones gamma más sensibles a la degradación. Esto es debido al hecho del tiempo de exposición frente a la fuente radiactiva, que además de generar el entrecruzamiento en el material puede promover también especies susceptibles a la degradación. Por otra parte, las formulaciones irradiadas con electrones acelerados y plasma de argón a 120W de potencia tienen en comparación un periodo de inducción más largo. En el caso del plasma debido a que la exposición a la radiación fue únicamente superficial y a que en caso de ocurrir una degradación, no se presenta en todo el volumen de la muestra. Mientras que en el caso de la irradiación con electrones acelerados, éste tratamiento permite alcanzar la dosis deseada de manera rápida, en cuestión de segundos lo cual beneficia a la muestra evitando una pronta degradación del polímero.

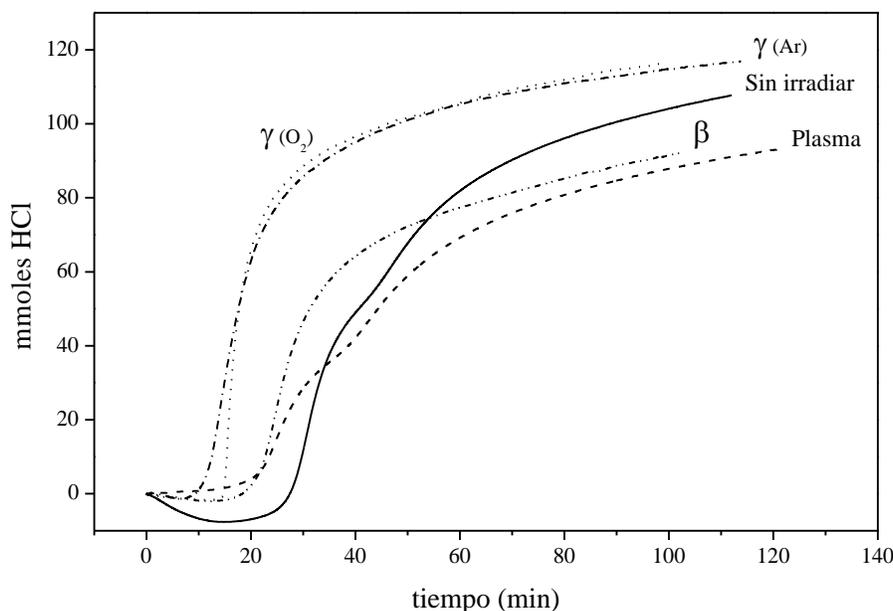


Figura 43. Evoluciones de HCl para la formulación Ca/Zn aditivada con dodecilmercaptano como agente de transferencia e irradiada con plasma (120W, 3h), fotones gamma (atmósfera inerte y oxidativa) y electrones acelerados.

8.2.7. Energías de activación

Los cálculos de energías de activación del proceso principal de degradación del PVC se hicieron tomando como base los resultados obtenidos de un analizador termogravimétrico (TGA); se estudiaron solamente las formulaciones estabilizadas con Ca/Zn y las tratadas con plasma (a 50W por un tiempo de 3 h), fotones gamma (bajo condiciones inertes y oxidativas) y electrones acelerados. Se siguió el procedimiento marcado en la norma ASTM E-1641, con la diferencia de que se consideraron las temperaturas de pérdida al 10% del peso inicial, en lugar del 5% que marca la norma y evaluando a las velocidades de calentamiento de 2.5, 5, 10, 15 y 20 °C/min.

La Figura 44 muestra los termogramas de pérdida de peso y su respectiva derivada, para mostrar la temperatura de máxima velocidad de pérdida en peso (DTG), para las cinco velocidades de calentamiento evaluadas en la formulación estabilizada con Ca/Zn y aditivada con DDM e irradiada con electrones acelerados. Los termogramas correspondientes al resto de las muestras evaluadas se encuentran en los Anexos 12, 14, 16 y 18.

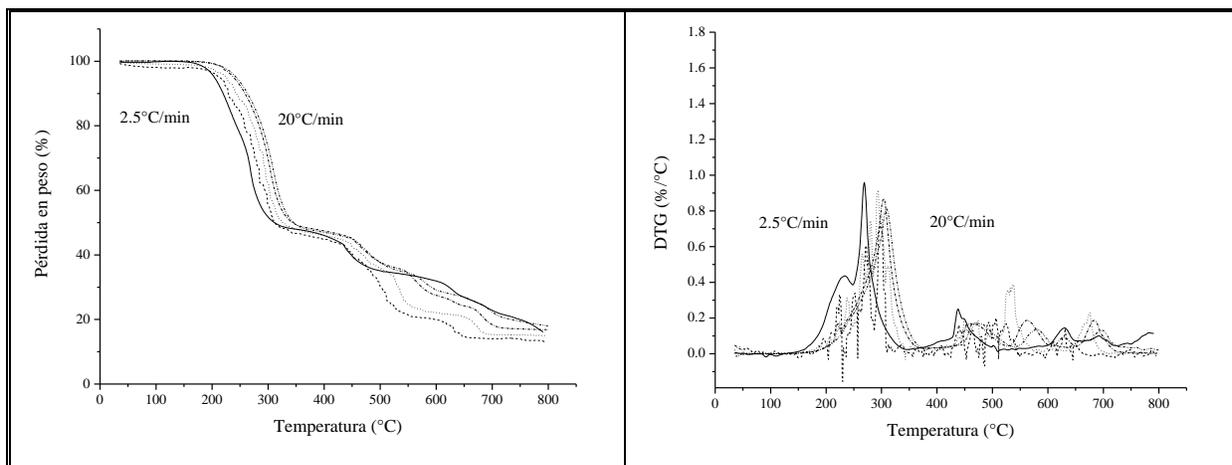


Figura 44. Termogramas de la formulación de Ca/Zn + DDM irradiada a 75 kGy con electrones acelerados a velocidades de calentamiento de 2.5, 5, 10, 15 y 20 °C/min

Una vez obtenidos los termogramas, se evaluaron las temperaturas de cada uno de ellos donde sucede el 20% de pérdida en peso, información que se utiliza para obtener la pendiente de la línea recta que forma esta información con respecto a las velocidades de calentamiento utilizadas en el equipo TGA. La Figura 45 muestra el resultado de este análisis cuando se grafica el logaritmo de la velocidad de calentamiento contra el inverso de la temperatura donde se obtuvo el 20% de pérdida en peso ($1/T$), para la formulación de CZ-DDM irradiada a 75 kGy con electrones acelerados. Las gráficas con las pendientes obtenidas para el resto de las formulaciones se encuentran en los Anexos 13,15, 17 y 19.

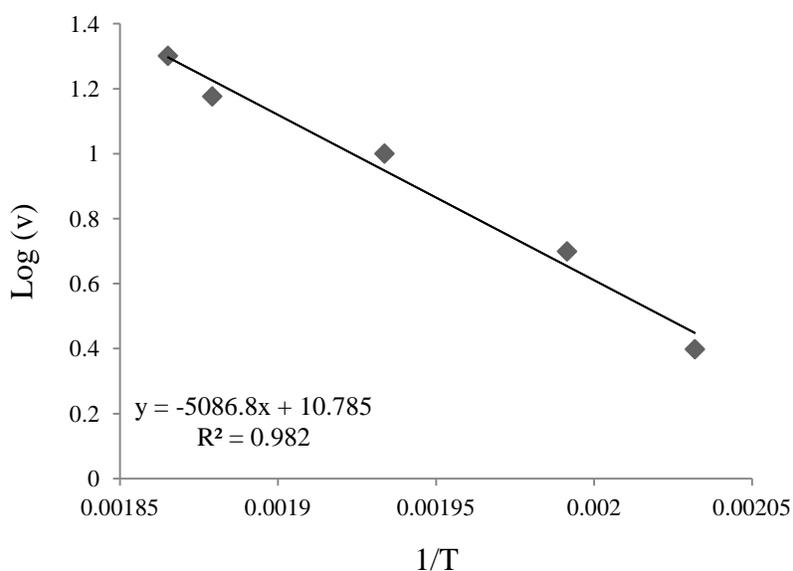


Figura 45. Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación Ca/Zn + DDM e irradiada a 75 kGy con electrones acelerados

Una vez obtenidos los valores de las pendientes de las gráficas correspondientes a cada una de las formulaciones, se utilizaron como dato importante para aplicar la ecuación de Arrhenius que permite calcular las energías de activación del proceso degradativo en cada una de ellas. La ecuación de Arrhenius es:

$$E_e = -(R/b) \cdot \Delta \text{Log} \beta / \Delta (1/T)$$

Donde:

E_e = Energía de activación (J/mol)

R = constante de los gases, 8.314 J/molK

b = constante de integración numérica para la primera iteración (0.457/K)

$\Delta \text{Log}\beta / \Delta(1/T)$ = pendiente

β = velocidad de calentamiento, K/min

T = temperatura (K)

Finalmente los valores de energías de activación se utilizaron para comparar gráficamente la estabilidad de la formulación Ca/Zn+DDM frente a las diferentes técnicas de tratamiento con radiación. La Figura 46 muestra claramente que la técnica de irradiación con fotones gamma es quien sensibiliza térmicamente más al material, lo que nos hace pensar que el largo tiempo de exposición del polímero frente a la fuente radiactiva favorece a la par de las reacciones de entrecruzamiento otro tipo de reacciones que favorecen la degradación.

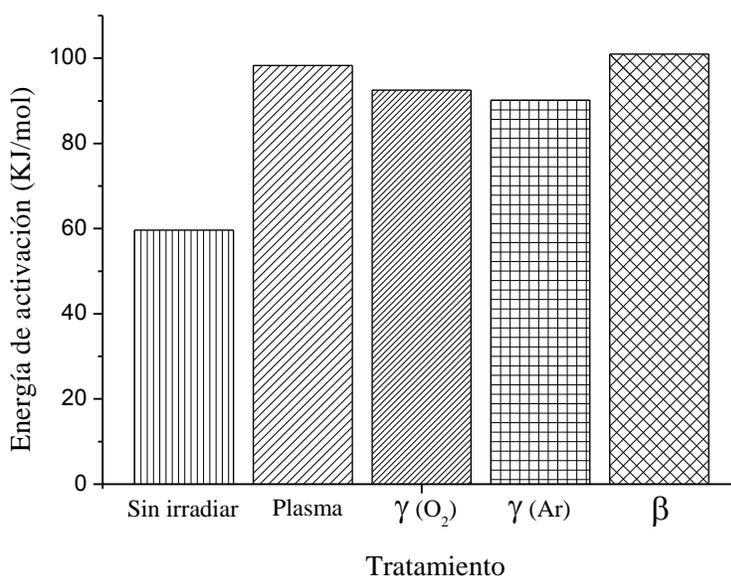


Figura 46. Energías de activación para la formulación Ca/Zn + DDM tratada por medio de las cuatro técnicas de irradiación

Como puede observarse, las energías de activación no son congruentes con los tiempos de degradación obtenidos mediante evolución de HCl, el efecto puede explicarse considerando las diferencias en los métodos de evaluación utilizados. La técnica de TGA es un método dinámico que promueve la degradación paulatina del material, lo que propicia el rompimiento de cadenas. En cambio, en el método de evolución de HCl el material es forzado a liberar ácido clorhídrico, observando así la rápida coloración del material como consecuencia de la eliminación zipper, en el que la formación de secuencias de dobles enlaces son consecuencia del desprendimiento de HCl. De este modo se puede concluir que el hecho de que la formulación sin irradiar presente menor E_a sea debido a que el rompimiento de cadenas se vea favorecido por los defectos de cadena antes mencionados (capítulo 3.1.1) mientras que el resto de las formulaciones se mantienen más estables por efecto del entrecruzamiento. Por otro lado, frente a un cambio brusco de temperatura el material sin irradiar se mantiene más estable, debido a que los estabilizadores térmicos están capturando el HCl liberado, mientras que las formulaciones irradiadas ya consumieron estabilizadores y se encuentran más sensibilizadas por efecto de la radiación.

9. Conclusiones

Para las formulaciones que fueron sometidas a los tratamientos con plasma se observó que el cambio principal en ángulo de contacto ocurre desde los 10W de potencia, sin embargo a potencias altas y tiempos de exposición mayores, el efecto de entrecruzamiento parece ser visualmente más efectivo. La aparición de bandas en regiones oxidativas en el material (carbonilos y peróxidos) confirman la aparición de grupos polares en la superficie del material, lo que resulta en ángulos de contacto menores (mayor comportamiento hidrofílico). Los resultados obtenidos por DMA mostraron que la formulación adicionada con CBF tenía un mayor módulo elástico inicial y los resultados de evolución de HCl reflejaron su baja estabilidad térmica al liberar rápidamente el HCl.

Por otra parte, las diferentes técnicas de tratamiento empleadas mostraron que existen variaciones entre ellas, dependiendo de la energía, penetración y rapidez de dosis. Lo anterior se aprecia, primeramente en los resultados obtenidos por ángulo de contacto, en el que la mayor modificación ocurrió únicamente para las muestras que fueron tratadas con plasma. Sin embargo, las señales de oxidación mostradas en los espectros obtenidos por FTIR indican que se encuentran presentes en todas las formulaciones.

Los estudios mecánico-dinámicos revelaron que ocurre un incremento en ambos módulos (almacenamiento y pérdida), lo que es característico de los materiales tenaces, siendo favorecida la formulación adicionada con dodecilmercaptano al presentar valores

mayores de módulo, mientras que la formulación de cloruro de benciltrifenilfosfonio se mantuvo en los mismos valores que las formulaciones sin irradiar.

A pesar de que todos los tratamientos con radiación ionizante favorecieron la formación de geles en las muestras, la densidad de entrecruzamiento ayudó a determinar si se estaba obteniendo un entrecruzamiento más denso. Los resultados mostraron cambios no muy significativos entre los agentes de transferencia usados, sin embargo estos cambios sí muestran impacto sobre las propiedades mecánicas del material. Por otra parte, los resultados de porcentaje de gel y densidad de entrecruzamiento mostraron que el CBF podría inhibir el H^+ transferido por medio de los estabilizadores térmicos de Ca/Zn.

La presencia de un alto contenido de carbonato de calcio en la formulación, al menos en la proporción empleada para este trabajo, no fue un impedimento para que ocurriera el entrecruzamiento. Los niveles de porcentaje de gel, así como los valores obtenidos de densidad de entrecruzamiento fueron comparables con el resto de las formulaciones generales. La razón de emplear dos diferentes sistemas de estabilización se realizó con la finalidad de trabajar con una formulación no tóxica y compararla con los resultados obtenidos para una formulación de uso común estabilizada con plomo.

Finalmente, la sensibilización térmica del material está relacionada también con el tipo de radiación y el tiempo de exposición, lo que significa que los tratamientos hechos con fotones gamma son los más importantes; el efecto fue observado tanto en las pruebas isotérmicas de evolución de HCl, así como en las evaluaciones dinámicas para la determinación de energía de activación.

10. Referencias

1. Enciclopedia del plástico, Tomo 1, Instituto Mexicano del Plástico Industrial (2000), 313-364.
2. Hidalgo M., Mijangos C., Revista de Plásticos Modernos, Vol. **73**, Núm. 492, Junio (1997).
3. Romero Tendero, Jimenez Alfonso, Greco Antonio, European Polymer Journal, (2006), **42**, 961-969.
4. Moulay Saad, Chemistry, (2002), **10**, 217-245.
5. Arias G., Rosales A., Olympia P., Revista de la Sociedad Química de México, (2004), **48**, 113-117
6. Rosales A., Arias G., Rodríguez O., Allen N., Polymer Degradation and Stability, (2000), **68**, 253-259.
7. Yañez I., Ibarra R., Rodríguez O., Gilbert M., European Polymer Journal, (2000), **36**, 2235-2241.
8. García-Quesada J., Gilbert M., Journal of Applied Polymer Science, (2000), **77**, 2657-2666.
9. Castañeda A., Benavides R., Martínez M.E., Radiation Physics and Chemistry, (2004), **71**, 245-250.
10. Charlesby A., Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press (1960).
11. Chapiro A., Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience Pub., (1962).
12. Bhattachayra A., Progress in Polymer Science, (2000), **25**, 371-401.

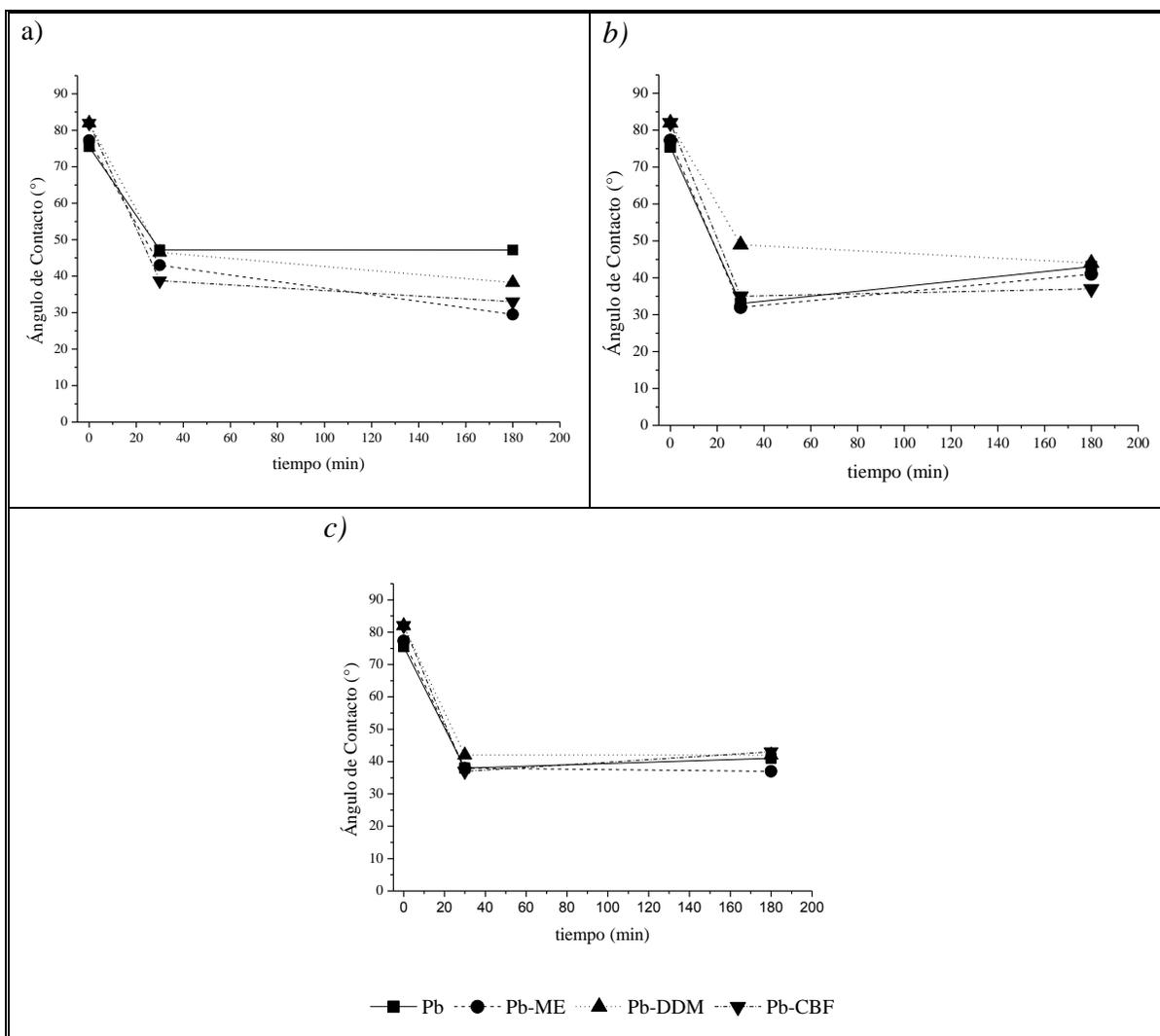
13. Woods R.J., Pikaev A.K., Applied Radiation Chemistry-Radiation Processing, Wiley Interscience, Canada, (1994).
14. Singh Ajit, Radiation Physics and Chemistry, (2001), **60**, 453-459.
15. Vinhas G.M., Souto R.M., Almeida Y.M.B., Polymer Degradation and Stability, (2004), **83**, 429-433.
16. Zahran A.H., Nofal E., Journal of Applied Polymer Science, (1979), **24**, 1875-1884.
17. Sliemers F.A., Drauglis E.J., Nandi U.S., Polymeric Materials Science and Engineering, (1987), **56**, 520-525.
18. Prat R., Koh Y.J., Babukutty Y., Kogoma M., Okazaki S., Kodama M., Polymer, (2002), **41**, 7355-7360.
19. Chang F.Y., Shen M., Bell A.T., Journal of Applied Polymer Science, (1973), **17**, 2915-2918.
20. Kumagai H., Tashiro T., Kobayashi T., Journal of Applied Polymer Science, (2005), **96**, 589-594.
21. Shirodkar B.D., Burford R.P., Radiation Physics and Chemistry, (2001), **62**, 99-105.
22. Salmon W.A., Loan L.D., Journal of Applied Polymer Science, (1972), **16**, 671-682.
23. Bowmer T.N., Davis D.D., Kwei T.K., Vroom W.I., Journal of Applied Polymer Science, (1981), **26**, 3669-3688.
24. Matsumoto A., Ueda A., Aota H., Ikeda J., European of Polymer Journal, (2002), **38**, 1777-1782.
25. Ureta B.E.; Estabilizadores térmicos y otros aditivos para PVC, Limusa, México, (1989).
26. Ratnam C.T., Nasir M., Baharin A., Polymer Testing, (2001), **20**, 485-490.
27. Endo K., Progress in Polymer Science, (2002), **27**, 2021-2054.
28. Braun D., Pure and Applied Chemistry, (1981), **53**, 549-566.
29. Owen E.D., Degradation and Stabilization of PVC, Elsevier Applied Science Publishers, (1984).
30. Bacaloglu R., Fisch M., Polymer Degradation and Stability, (1995), **47**, 33-57.
31. Patel K., Velázquez A., Calderon H.S., Brown G.R., Journal of Applied Polymer Science, (1992), **46**, 179-187.

32. Montaudo G., Puglisi C., *Polymer Degradation and Stability*, (1991), **33**, 229-262.
33. Lattimer R.P., Kroenke W.J., *Journal of Applied Polymer Science*, (1980), **25**, 101-110.
34. McNeill I.C., Memetea L., Cole W.J., *Polymer Degradation and Stability*, (1995), **49**, 181-191.
35. Titow W.V., *PVC Plastics: Properties, Processing and Applications*, Elsevier Applied Science, (1990).
36. Zweifel H., *Lead Stabilizers, Plastic Additives Handbook*, (2000), 5th edition.
37. Penn W.S., *PVC Technology*, Applied Science Publishers Limited, (1971), 3rd edition, London.
38. Garrigues C., Guyot A., Tran V.H., *Polymer Degradation and Stability*, (1994), **45**, 111-113.
39. Vinhas G.M., Souto-Maior R.M., Almeida Y.M.B.D., and Neto B.B., *Polymer Degradation and Stability*, (2004), **86**, 431-336.
40. Benavides R., Edge M., Allen N.S., Tellez M.M., *Journal of Applied polymer Science*, (1998), **68** (1), 11-27.
41. Wang M., Xu J., Wu H. and Guo S., *Polymer Degradation and Stability*, (2006), **91**, 2101-2109.
42. Yasuda H., *Plasma Polymerization*, Ed. Academic Press INC., USA (1985).
43. Thesis PhD. (chapter 2), Guadalupe Neira Velázquez, University of Sheffield, 2002.
44. Adolfo Rodrigo, Takaya Kawabe, *Procesamiento de Materiales por Plasma*, Comisión Nacional de Energía Atómica, Agencia de Cooperación Internacional del Japón, Noveno curso, Buenos Aires, 2006.
45. Li R., Chen J., *Chinesse Science Bulletin*, (2006), **51**, No. 5, 516-619.
46. Hansen H.R., Schonhorn H., *Polymer Letters*, (1966), **4**, 203.
47. Schonhorn H., Hansen H.R., *Journal of Applied Polymer Science*, (1967), **11**, 1461.
48. Audic J.L., Poncin-Epaillard F., Reyx D., Brosse J.C., *Journal of Applied Polymer Science*, (2001), **79**, 589-594.
49. Bento W.C.A., Honda R.Y., Kayama M.E., *Plasmas and Polymers*, (2003), **8**, No. 1, Marzo, 1-11.

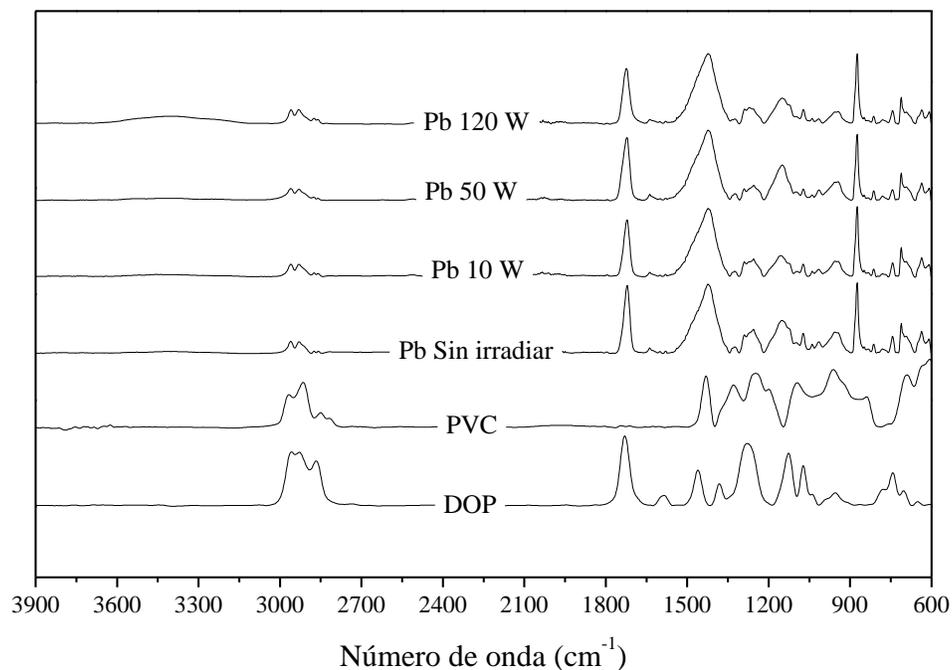
50. Yasuda H., Sharma A.K., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, (1981), **19**, 1285.
51. Barton D., Bradley J.W., Steele D.A., Short R.D., *Journal of Physical Chemistry (B)*, (1999), **103**, 4423-4430.
52. Groenewoud L.M.H., Terlingen J.G.A., Engbers G.H.M., Feijen J., *Langmuir*, (1999), **15**, 5396-5402.
53. Iturbe García J.L., *Fundamentos de radioquímica*, (2001), UAEM, México.
54. Clough R.L., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, (2001), **185**, 8-33.
55. España Valenzuela R., Maldonado Rico I., *Principios básicos sobre protección radiológica a trabajadores profesionalmente expuestos*, editorial U.S. Department of health, Education & Welfare Division of Radiological Health, Training Branco.
56. Spinks J.W.T. and Woods R.J.; *Introduction to Radiation Chemistry*, third edition, Ed. Wiley Interscience, Canadá, 1990.
57. Zhen S.J.; *Radiation Physics and Chemistry*, (2001), **60**, 445-451.
58. *Radiation Curing*, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1980, vol. 19.
59. Youssef H.A., Z.I. Ali, A.H. Zahran, *Polymer Degradation and Stability*, (2001), **74**, 213-218.
60. Chantara Thevy R., Nasir M., Baharin A., *Polymer Testing*, (2001), **20**, 485-490.
61. Burillo G., García A., Aguirre M.E.; *Radiat. Phys. Chem.*, (1995), **46**, 945-948.
62. Sharma V.K., J.Mahajan, P.K. Bhattacharyya; *Radiat. Phys. Chem.*, (1995), **45**, 695-701.
63. García-Quesada J.C., Marcilla A., Gilbert M.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (2001), **58-59**, 651-666.
64. Rakita P.E., Fouré M.; *Journal of Vinyl Technology*, (1984), vol. 6, No. 2, 73-76.
65. Salovey Ronald; *The radiation Chemistry of Macromolecules*, (1973), 37-45.
66. Zahran A.H., Ezz Eldin F.M., *Radiat. Phys. Chem.*, (1986), **27**, No.3, 175-183.
67. Odian G., *Principles of Polymerization*, third edition, John Wiley & sons, INC. (1991).
68. Yamamoto K., Maehara T., Mitani K., *Journal of Applied Polymer Science*, (1994), **51**, 749-753.

69. Valdebenito A., Encinas M.V., *Polymer*, (2005), **46**, 10658-10662.
70. Venkateswarlu P., Kolb R.E., Guenther R.A., *Polymer Preprints*, (1990), **31**, 360-361.
71. European patent EP0209891.
72. Wade T., *Química Orgánica*, Ed. Prentice Hall.
73. Henriquez C., Bueno C., Lissi E.A., *Polymer*, (2003), **44**, 5559-5561.
74. Jahanzad F., Kazemi M., Sajjadi S., *Polymer*, (1993), **34**, 3542-3544.
75. Starnes W.H., Du B., Kim S., *Thermochimica Acta*, (2006), **442**, 78-80.
76. Mohammed S., Daniela E.S., Sperling L.H., A. Klein, Aasser M.S., *Journal of Applied Polymer Science*, (1997), **66**, 1869-1884.
77. Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley-Interscience, 2nd edition, (1992).
78. Peacock A.J., *Handbook of polyethylene, Structures, Properties and Applications*, Ed. Marcel Dekker, N.Y., (2000).
79. XiaoJing Li, GuanJu Qiao, JieRong Chen, *Materials Science Forum*, (2007), **544-545**, 155-158.
80. Tabb D.L., Koenig J.L., *Macromolecules* (1975), vol. **8**, No.6, 929-934.
81. Volka Karel, Vymazal Zdenek, *Teubner texte fur physic*, (1986), 142-147.
82. García-Castañeda C., Benavides R., Martínez Pardo M.E., Uribe R., Carrasco H., *Radiation Physics and Chemistry*, **79**, (2010), 335-338.
83. *Manual de Electrodo de pH*, Thermo Fisher Scientific Inc., (2009), E.U.A.
84. McLaughlin W.L., Boyd A.W., Chadwick K.H., McDonald J.C., Miller A., *Dosimetry for Radiation Processing*, Ed. Taylor and Francis, (1989).
85. Wang Q. and Nagy S., *Improving γ -Radiation Stability of PVC- A review*, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, (1999), **5**, No. 1, 4-11.
86. Ulkem I., Bataille P. and Schreiber H.P., *Pure and Applied Chemistry*, (1994), **A31(3)**, 291-303
87. Sáez V., Hernández E., Angulo L., *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Enero (2003), **4(1)**, 21-91.
88. Rodríguez-Fernández O., Gilbert M., *Journal of Applied Polymer Science*, **66**, (1997), 2121-2128.

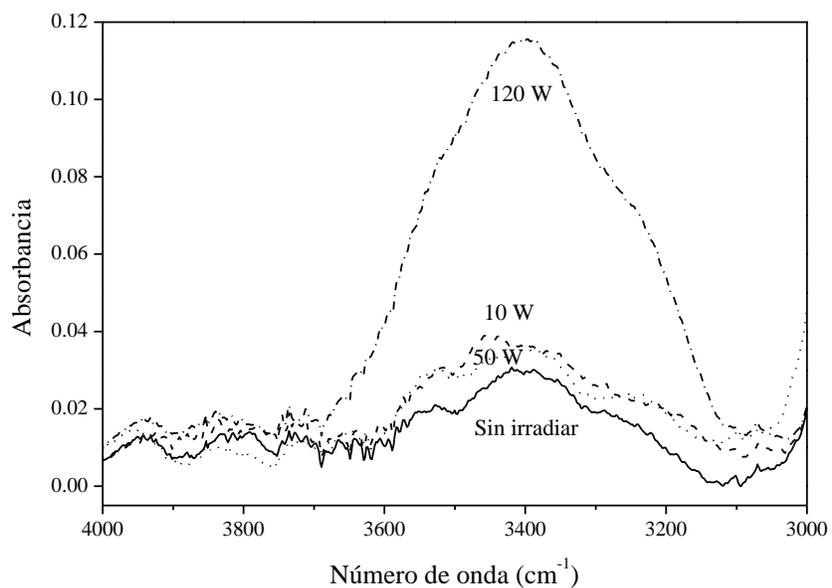
11. Anexos



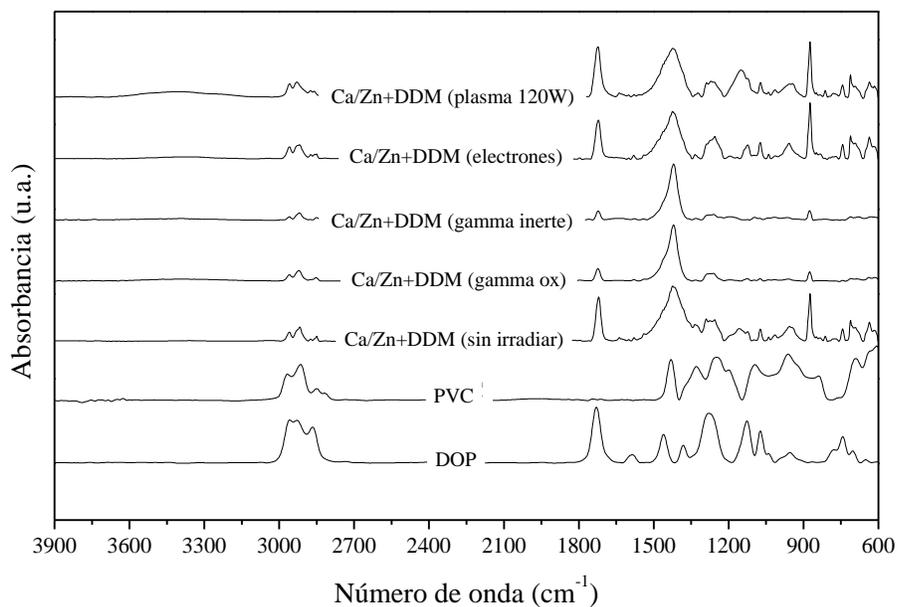
Anexo 1. Ángulo de contacto en función del tiempo para las formulaciones estabilizadas con Pb tratadas con plasma de argón a) 10 W, b) 50 W y c) 120 W



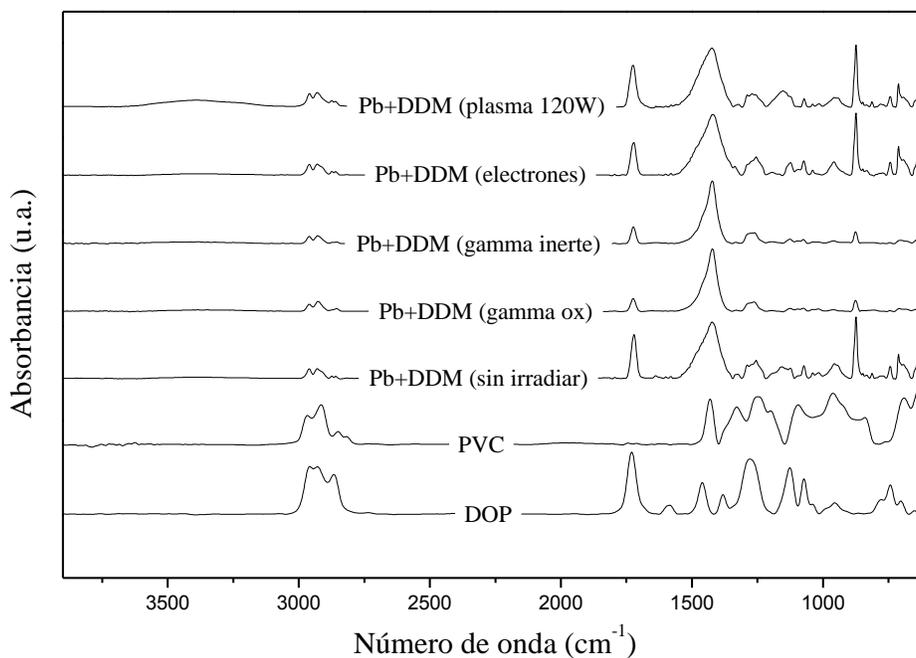
Anexo 2. Diferencia de espectros: espectro PVC plastificado y estabilizado con Pb e irradiado con plasma – espectro de plastificante.



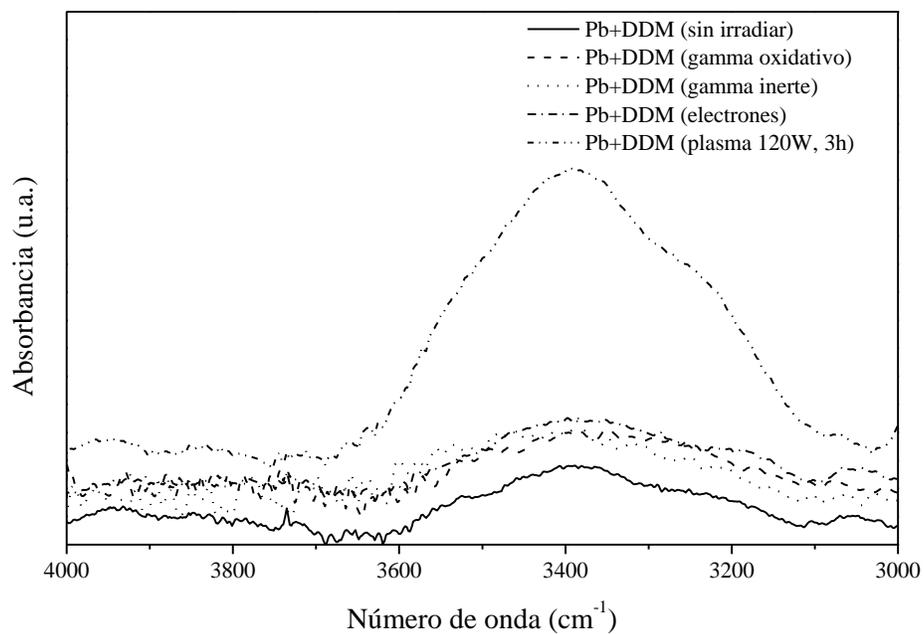
Anexo 3. Región de peróxidos para la formulación estabilizada con plomo tratada con plasma a diferentes potencias y un tiempo de 3 horas.



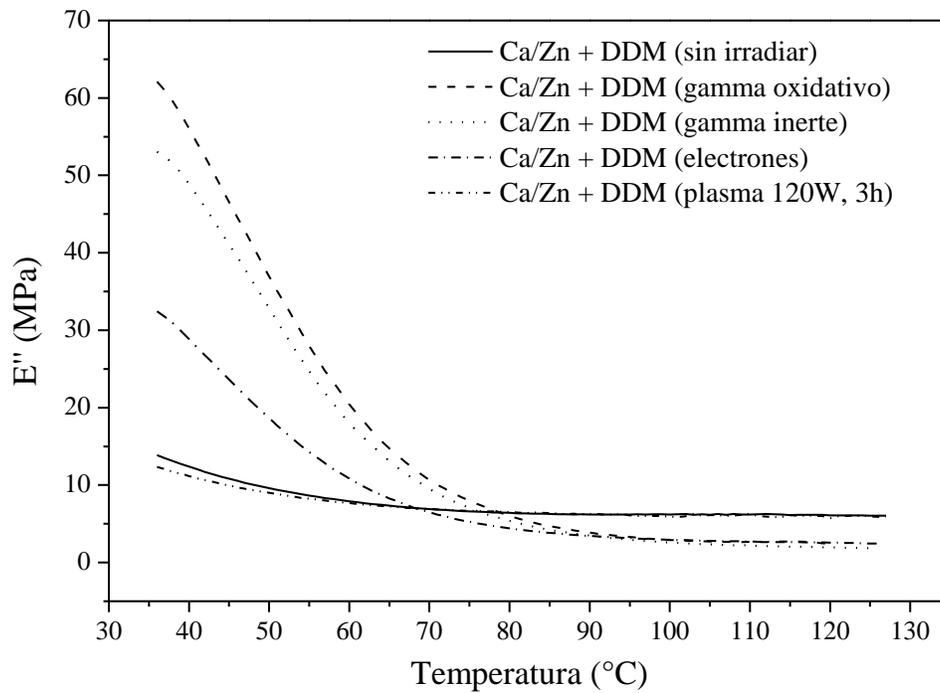
Anexo 4. Diferencia de espectros: espectro de formulaciones Ca/Zn+DDM plastificado e irradiado bajo diferentes técnicas – espectro de plastificante.



Anexo 5. Diferencia de espectros: espectro de formulaciones Pb+DDM plastificado e irradiado bajo diferentes técnicas – espectro de plastificante.



Anexo 6. Región de peróxidos en el espectro infrarrojo para las formulaciones estabilizadas con Pb que usan dodecilmercaptano como agente de transferencia, tratadas por las diferentes técnicas de irradiación.



Anexo 7. Módulos de pérdida para las formulaciones de PVC estabilizadas con Ca/Zn y adicionada con dodecilmercaptano, bajo los diferentes tratamientos con radiación.

Anexo 8. Densidad de entrecruzamiento para formulaciones Ca/Zn y Pb, y diferentes agentes de transferencia, irradiadas con electrones acelerados.

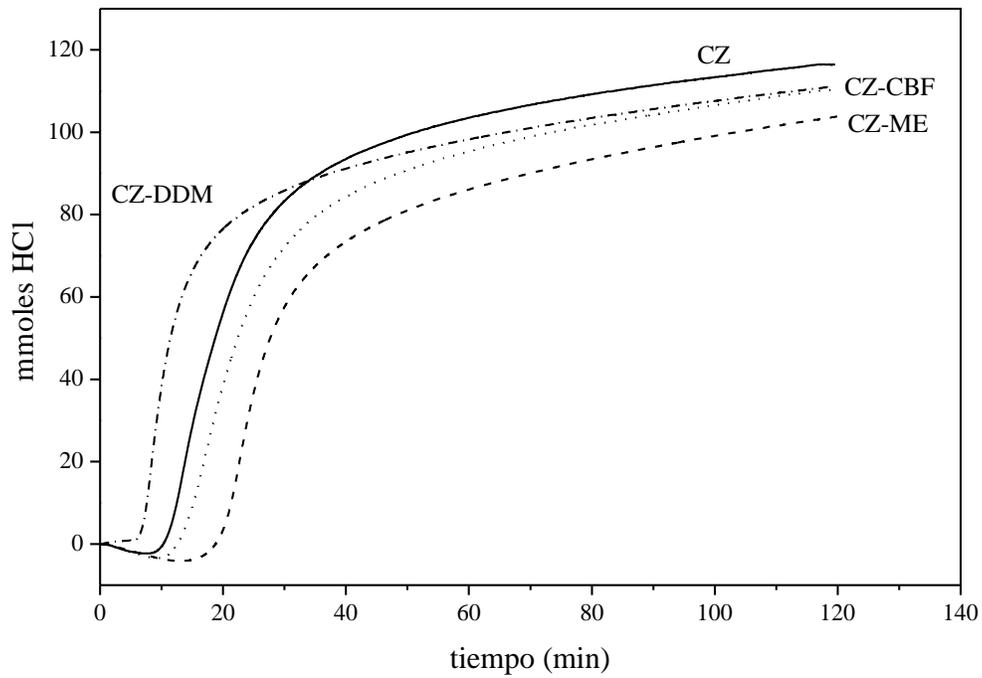
Formulación	Fracción insoluble	Densidad de entrecruzamiento (mol/m³)	M'c (kg/mol)
CZ	0.83	39.81	32.90
CZ-ME	0.81	41.37	31.66
CZ-DDM	0.80	41.33	31.69
CZ-CBF	0.78	37.24	35.17
Pb	0.84	44.12	29.69
Pb-ME	0.83	43.09	30.40
Pb-DDM	0.84	42.76	30.63
Pb-CBF	0.82	39.37	33.27

Anexo 9. Densidad de entrecruzamiento para formulaciones Ca/Zn y Pb con diferentes agentes de transferencia, irradiadas con fotones gamma en atmósfera oxidativa.

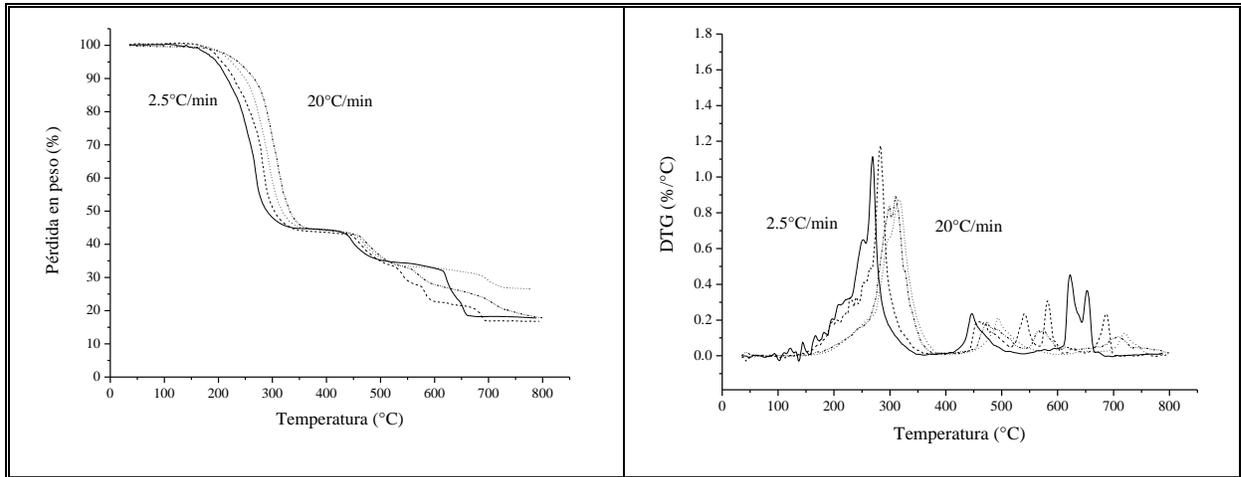
Formulación	Fracción insoluble	Densidad de entrecruzamiento (mol/m³)	M'c (kg/mol)
CZ	0.75	44.34	29.54
CZ-ME	0.77	46.66	28.07
CZ-DDM	0.79	46.71	28.04
CZ-CBF	0.69	37.77	34.50
Pb	0.81	48.71	26.89
Pb-ME	0.78	47.95	27.32
Pb-DDM	0.81	47.68	27.47
Pb-CBF	0.83	49.17	26.64

Anexo 10. Densidad de entrecruzamiento para formulaciones Ca/Zn y Pb con diferentes agentes de transferencia, irradiadas con fotones gamma bajo una atmósfera inerte.

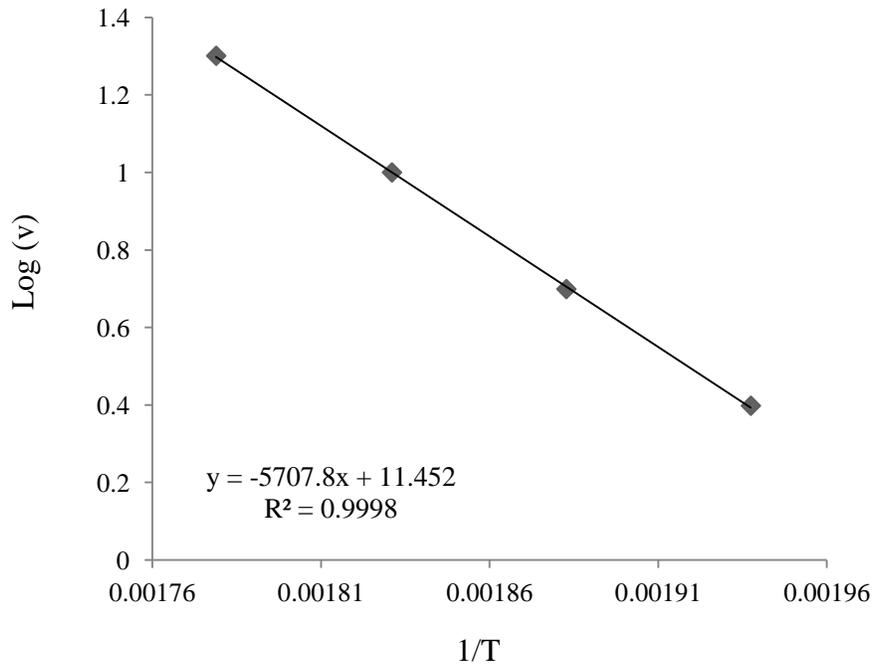
Formulación	Fracción insoluble	Densidad de entrecruzamiento (mol/m³)	M^c (kg/mol)
CZ	0.81	42.99	30.46
CZ-ME	0.88	46.90	27.92
CZ-DDM	0.88	48.04	27.26
CZ-CBF	0.72	39.18	33.43
Pb	0.88	50.12	26.13
Pb-ME	0.89	48.34	29.09
Pb-DDM	0.87	49.21	26.61
Pb-CBF	0.89	50.25	26.06



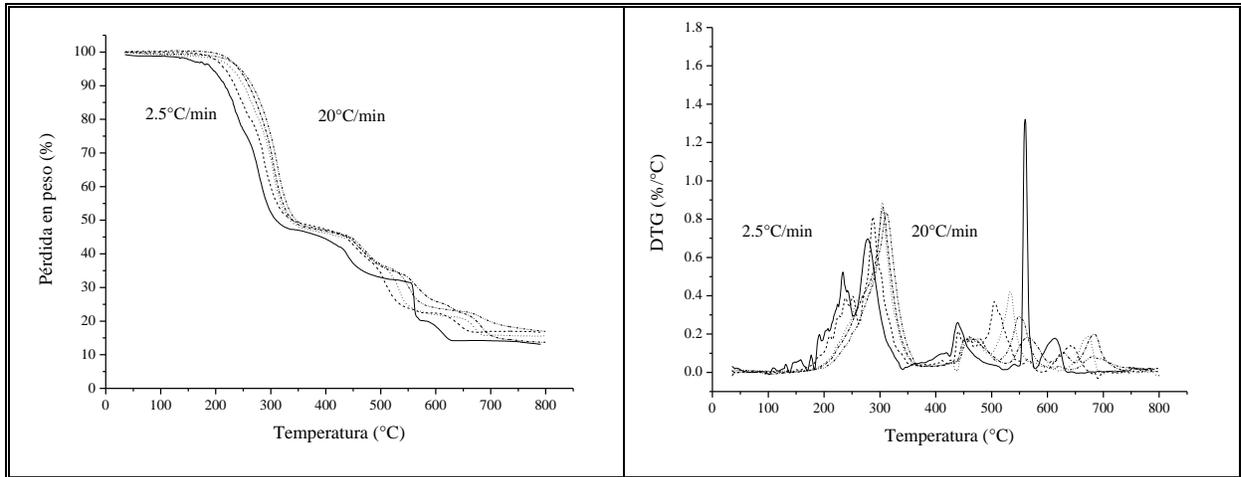
Anexo 11. Evoluciones de HCl para las diferentes formulaciones estabilizadas con Ca/Zn, irradiadas con electrones acelerados a 75 kGy



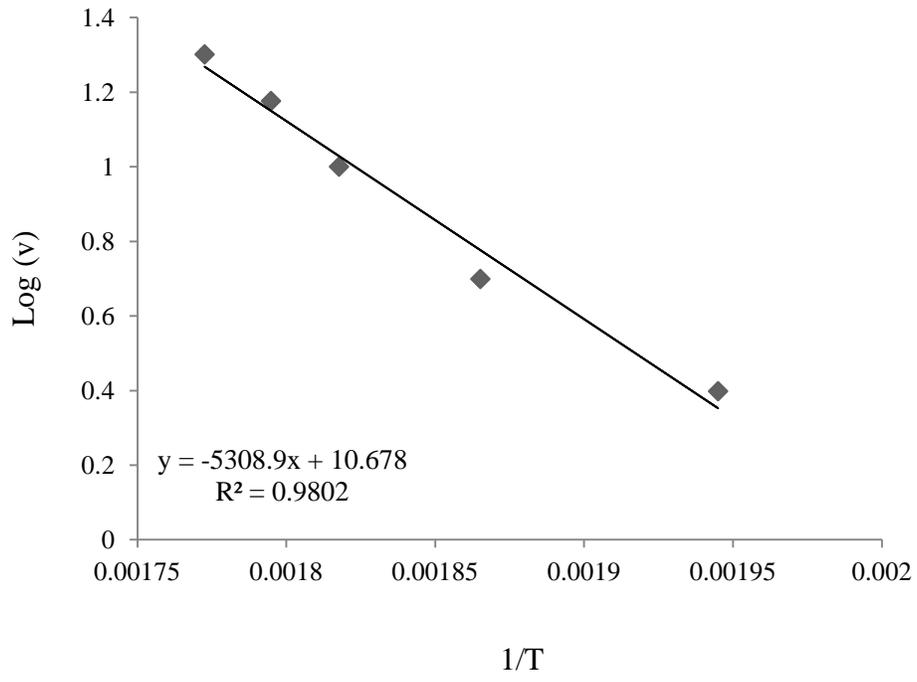
Anexo 12. Termograma de la formulación de Ca/Zn + DDM irradiada con plasma 50W durante 3 horas, a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min



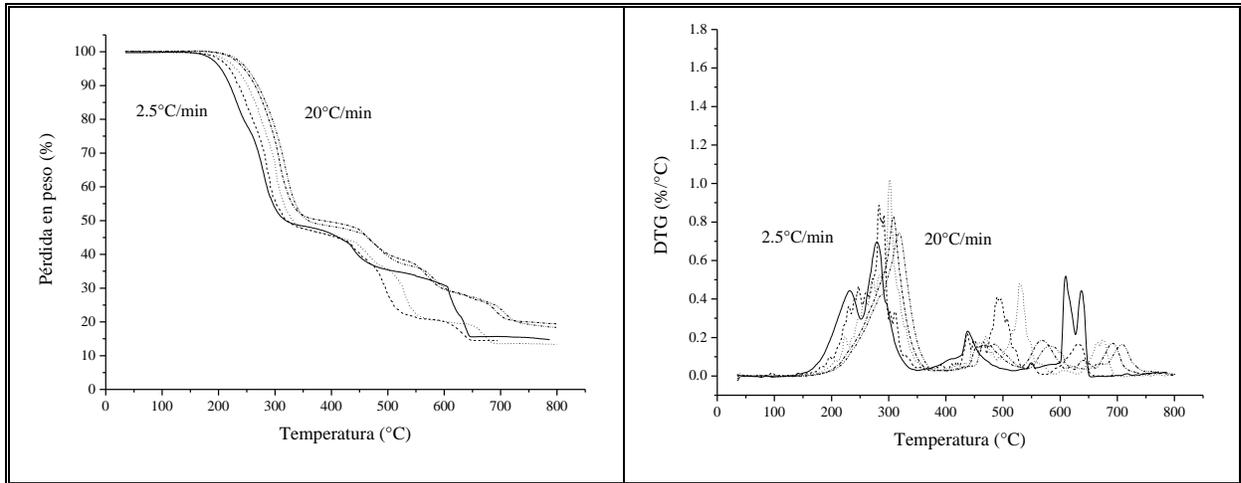
Anexo 13. Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación Ca/Zn + DDM e irradiada con plasma a 120W y un t=3h



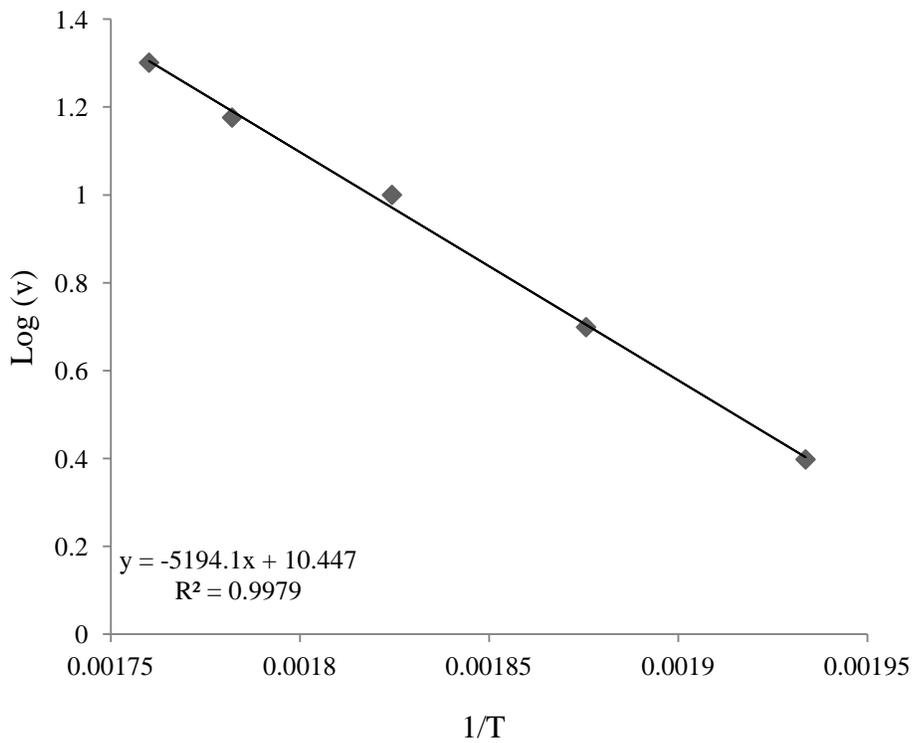
Anexo 14. Termograma de la formulación de Ca/Zn + DDM irradiada con fotones gamma a 75 kGy en condiciones oxidativas a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min



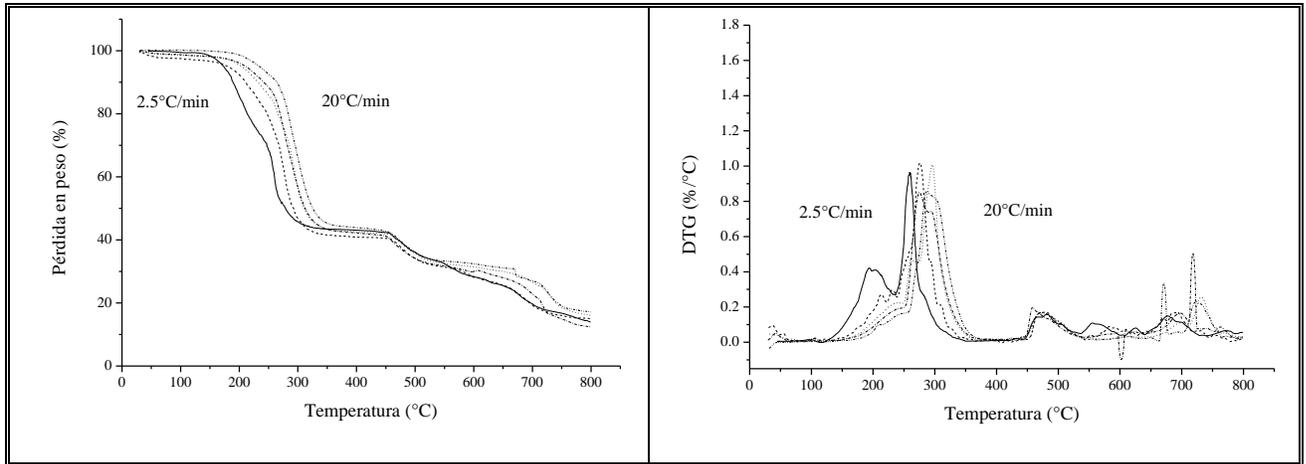
Anexo 15. Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación Ca/Zn + DDM e irradiada a 75 kGy con fotones gamma en condiciones oxidativas



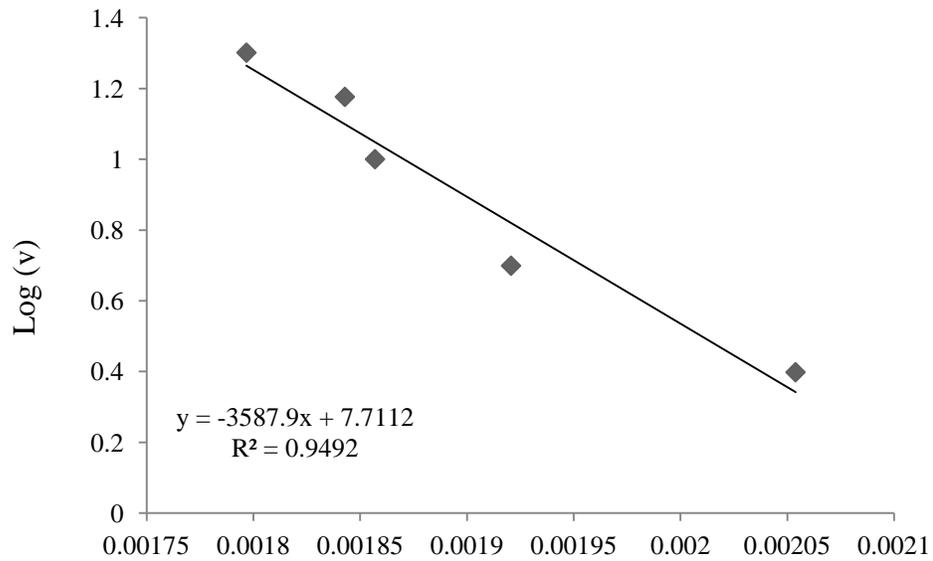
Anexo 16. Termograma de la formulación de Ca/Zn + DDM irradiada con fotones gamma a 75 kGy en condiciones inertes a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min



Anexo 17. Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación Ca/Zn + DDM e irradiada a 75 kGy con fotones gamma en condiciones inertes



Anexo 18. Termograma de la formulación de Ca/Zn + DDM sin irradiar a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min



Anexo 19. Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación Ca/Zn + DDM sin irradiar.