

TESIS CON CARÁCTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN POLÍMEROS

AUTOR: ADALÍ OLIVA CASTAÑEDA FACIO

TITULO: ENTRECRUZAMIENTO Y VIDA ÚTIL DE FORMULACIONES DE PVC SOMETIDAS A TRATAMIENTOS CON RADIACIONES IONIZANTES

ASESORES: Dr. Roberto Benavides Cantú

FIRMA: 

Dra. María Esther Martínez Pardo

FIRMA: 

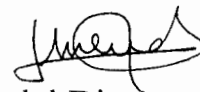
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO

Un documento clasificado como abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular de Centro de Información o del Director General del CIQA

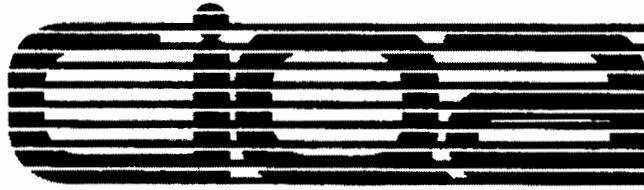
Saltillo, Coah., a 15 de junio de 2006



Sello de la Institución



Firma del Director General
del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

**ENTRECRUZAMIENTO Y VIDA UTIL DE FORMULACIONES DE PVC
SOMETIDAS A TRATAMIENTO CON RADIACIONES IONIZANTES**

Presentada por:

ADALI OLIVA CASTAÑEDA FACIO

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLIMEROS

Asesores:

Dr. Roberto Benavides Cantú (CIQA)

Dra. Maria Esther Martínez Pardo (ININ)

Saltillo, Coahuila

Junio 2006

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Programa de Doctorado en Polímeros

TESIS

ENTRECRUZAMIENTO Y VIDA ÚTIL DE FORMULACIONES DE PVC
SOMETIDAS A TRATAMIENTOS CON RADIACIONES IONIZANTES

Presentada por:

ADALÍ OLIVA CASTAÑEDA FACIO

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLIMEROS

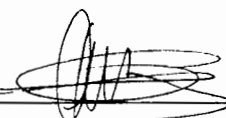
Asesorada por:

DR. ROBERTO BENAVIDES CANTÚ
DRA.. MARÍA ESTHER MARTÍNEZ PARDO

SINODALES



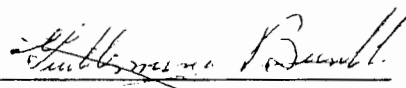
Dr. Gregorio Cadenas Pliego
Presidente



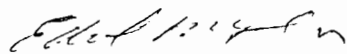
Dr. Dámaso Navarro Rodríguez
Secretario



Dr. Luis Francisco Ramos de Valle
1er Vocal



Dra. Guillermina Burillo Amezcua
2do. Vocal

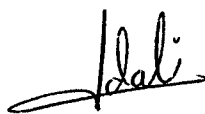


Dr. Eduardo Mendizábal Mijares
3er Vocal.

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 15 de Junio de 2006



ADALI OLIVA CASTAÑEDA FACIO

Nombre y Firma

DEDICATORIA

Mi tesis la dedico con todo amor
y cariño a DIOS por haberme permitido
llegar a esta etapa en mi vida.

A Pablo mi esposo y Matias mi hijo,
por ser parte de mi vida y ser quienes
me inspiran día a día a mi superación personal

A mis padres Jesús y Josefina
por su apoyo incondicional y por no dejarme
vencer en los momentos mas difíciles.

A mis hermanas Flor y Anay y a mi
sobrina Ana Sofía por su cariño
y los momentos felices que hemos
pasado juntas.

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores el Dr. Roberto Benavides Cantú y la Dra. Maria Esther Martínez Pardo por la confianza y el tiempo dedicado en el desarrollo de este trabajo.

Al centro de Investigación en Química Aplicada por permitirme realizar mis estudios de doctorado en esta Institución.

Al CONACyT por la beca otorgada No. 162523 para la realización de estos estudios de doctorado.

A mis sinodales, Dr. Luis Francisco Ramos de Valle, Dr. Gregorio Cadenas Pliego, Dr. Dámaso Navarro Rodríguez, Dr. Eduardo Mendizábal Mijares y Dra. Guillermina Burillo Amescua por el tiempo invertido en la revisión de este documento.

A CONDUMEX por los materiales proporcionados para este trabajo.

A Héctor Carrasco Ábrego por su gran ayuda en la dosimetría e irradiación en el irradiador industrial JS-6500 y Gamacell 220.

A Marcelina Sánchez, Rosario Rangel y Sandra Peregrina por la capacitación en los equipos de caracterización química y mecánica.

Al M.C. Pablo Acuña Vázquez por su colaboración en la extrusión del cable.

Al Dr. Roberto Uribe por su apoyo en la realización de la estancia en Kent State University y por su gran ayuda en la dosimetría e irradiación de los cables en el acelerador de electrones Dynamitron.

A mis amigos y compañeros por los momentos compartidos.

INDICE

Resumen	1
Capítulo 1.- Introducción	2
Capítulo 2.- Antecedentes y Generalidades	6
2.1 Interacción de las Radiaciones Ionizantes con la Materia	7
2.1.1 Absorción Alfa	8
2.1.2 Absorción de Neutrones	9
2.1.3 Absorción Beta	9
2.1.4 Absorción Gamma	10
2.2 Efecto de la Radiación Ionizante en Polímeros	12
2.2.1 Entrecruzamiento del PVC Mediante Radiación Ionizante	16
2.2.2 Degradación del PVC Mediante Radiación Ionizante	18
2.3 Factores que Influyen en la Irradiación de Polímeros	19
2.3.1 Influencia de los Aditivos Durante la Irradiación	21
2.3.1.1 Antioxidantes	21
2.3.1.2 Plastificantes	22
2.3.1.3 Estabilizadores Térmicos	22
2.3.1.3.1 Estabilizadores de Plomo	23
2.3.1.3.2 Mezcla de Estabilizadores	24
2.3.1.4 Rellenos Inorgánicos	29
2.3.1.5 Lubricantes y Otros Aditivos	29
2.3.1.6 Óxidos Metálicos	29
2.3.1.7 Agentes Entrecruzantes	29
2.3.1.8 Modificadores Macromoleculares	30
2.3.1.9 Agentes Desactivadores de Iones Metálicos	30
2.3.2 Influencia de Otras Condiciones Durante la Irradiación	30
2.3.2.1 Temperatura	30
2.3.2.2 Tasa de Dosis	31
2.3.2.3 Atmósfera Oxidativa.....	31
2.3.2.4 Atmósfera Inerte ó vacío.....	31
2.3.2.5 Humedad.....	32
2.4 Dosimetría	32
2.4.1 Dosis	32
2.4.2 Tasa de Dosis	32
2.4.3 Actividad (A)	33

2.4.4	Medición de la Dosis	33
2.4.5	Sistemas Dosimétricos	34
2.5	Fuentes de Irradiación	37
Justificación del Trabajo de Tesis		39
Hipótesis		40
Objetivos		41
Capítulo 3.- Parte Experimental		42
3.1	Preparación de las Formulaciones	42
3.1.1	Materiales	42
3.1.2	Formulaciones	42
3.1.3	Mezclado	43
3.1.4	Procesamiento	43
3.2	Dosimetría del Irradiador Industrial JS-6500	44
3.2.1	Calibración	44
3.2.2	Desarrollo de la Calibración	45
3.2.2.1	Evaluación de la Dosimetría por Cálculo	47
3.2.2.2	Evaluación de la Dosimetría Experimental	50
3.3	Dosimetría del Irradiador Gammacell 220	52
3.3.1	Metodología	54
3.3.2	Dosimetría	54
3.3.3	Lectura del Dosímetro	55
3.3.4	Irradiación y Procedimientos de Medición	55
3.4	Caracterización de las Formulaciones Irradiadas con Gammas	57
3.4.1	Elongación	57
3.4.2	Porcentaje de Gel	57
3.4.3	Espectroscopia Infrarroja	58
3.4.4	Evolución de HCl	58
3.4.5	Luminiscencia	59
3.4.6	Análisis Termomecánico	59
3.4.7	Estabilidad Térmica	60
3.5	Preparación de Cables	60
3.5.1	Formulaciones	60

3.5.2	Mezclado	60
3.5.3	Procesado	60
3.6	Dosimetría e Irradiación en el Acelerador de Electrones Dynamitron	61
3.6.1	Calibración de los Dosímetros	61
3.6.2	Dosimetría Realizada en el Dynamitron	62
3.6.3	Efecto de la Dosis en el Cable	62
3.6.4	Efecto de la Tasa de Dosis en el Cable	63
3.6.5	Irradiación Industrial en Dynamitron	64
3.7	Caracterización de los Cables Irradiados	64
3.7.1	Análisis Termomecánico	64
3.8	Vida Útil de Materiales Seleccionados	65
3.8.1	Fotoestabilidad	65
3.8.1.1	Intemperismo	65
3.8.1.2	Envejecimiento Acelerado	65
3.8.2	Caracterización de los Cables Sometidos a Fotoestabilidad	66
3.8.3	Energías de Activación	66
3.8.4	Análisis Dinámico Mecánico (Superposición Tiempo-Temperatura)	66
3.8.4.1	Fundamentos de Superposición Tiempo-Temperatura	66
Capítulo 4.- Presentación y Discusión de Resultados		69
4.1	Dosimetría e Irradiación en las dos Fuentes de Radiación Gamma.....	69
4.1.1	Dosimetría del Irradiador Industrial JS-6500	69
4.1.2	Irradiación de las Muestras en el Irradiador Industrial JS-6500 AECL	71
4.1.3	Dosimetría del Irradiador de Investigación Gammacell 220	71
4.1.4	Irradiación de las muestras en el Irradiador Gammacell 220	75
4.2	Caracterización de las Formulaciones Estabilizadas con Aditivos de Plomo	76
4.2.1	Elongación	76
4.2.2	Porcentaje de Gel	78
4.2.3	Formación de Dobles Enlaces (FTIR)	81
4.2.4	Evolución de HCl	83
4.2.5	Luminiscencia	86
4.2.6	Análisis Termomecánico	90
4.2.7	Estabilidad Térmica	93
4.2.7.1	Análisis Termomecánico de las Muestras Termodegradadas	97
4.3	Caracterización de las Formulaciones Estabilizadas con CaZn (2-1)	101

4.3.1	Elongación	101
4.3.2	Porcentaje de Gel	103
4.3.3	Formación de Dobles Enlaces (FTIR)	105
4.3.4	Evolución de HCl	107
4.3.5	Luminiscencia	110
4.3.6	Análisis Termomecánico	112
4.3.7	Estabilidad Térmica	114
4.3.7.1	Análisis Termomecánico de las Muestras Termodegradadas	117
4.4	Caracterización de las Formulaciones Estabilizadas con CaZn (1-1)	122
4.4.1	Elongación	122
4.4.2	Porcentaje de Gel	124
4.4.3	Formación de Dobles Enlaces (FTIR)	126
4.4.4	Evolución de HCl	127
4.4.5	Luminiscencia	130
4.4.6	Análisis Termomecánico	133
4.4.7	Estabilidad Térmica	134
4.4.7.1	Análisis Termomecánico de las Muestras Termodegradadas	137
4.5	Dosimetría e Irradiación en el Acelerador de Electrones Dynamitron	144
4.5.1	Determinación de Dosímetro Apropriado y Calibración	144
4.5.2	Efecto de la Dosis en los Cables	146
4.5.3	Efecto de la Tasa de Dosis	147
4.5.4	Irradiación Industrial	148
4.6	Resultados de la Caracterización de las Formulaciones Sometidas al Haz de Electrones Acelerados.....	149
4.6.1	Porcentaje de Gel	149
4.6.2	Formación de Dobles Enlaces	149
4.6.3	Evolución de HCl	150
4.6.4	Luminiscencia	151
4.6.5	Análisis Termomecánico	152
4.6.6	Estabilidad Térmica	153
4.6.6.1	Análisis Termomecánico de las Muestras Termodegradadas	154
4.7	Vida Útil de Materiales Seleccionados.....	155
4.7.1	Caracterización de Muestras Irradiadas con Radiación Gamma	156
4.7.1.1	Fotoestabilidad	156
4.7.1.1.1	Análisis Termomecánico de Muestras Sometidas a Envejecimiento Acelerado	156
4.7.1.1.2	Análisis Termomecánico de Muestras Sometidas a Intemperie	157

4.7.1.2 Energías de Activación	159
4.7.1.3 Análisis Dinámico Mecánico (Superposición Tiempo-Temperatura) ...	167
4.7.2 Caracterización de Muestras Irradiadas con Electrones Acelerados	174
4.7.2.1 Fotoestabilidad	174
4.7.2.1.1 Análisis Termomecánico de Muestras Sometidas a Envejecimiento Acelerado	174
4.7.2.1.2 Análisis Termomecánico de Muestras Sometidas a Intemperie	175
4.7.2.2 Energías de Activación.....	176
Capítulo 5.- Conclusiones	179
Capítulo 6.- Referencias y Bibliografía	181
Trabajo a Futuro	188
Anexo I	189

RESUMEN

Se prepararon 6 formulaciones de PVC plastificado (PVC + Pb, PVC + CaZn (2-1) y PVC + CaZn (1-1) con y sin agente entrecruzante) de uso en cables eléctricos, las cuáles fueron tratadas con radiación gamma a 50, 75 y 100 kGy y a dos diferentes tasas de dosis: 0.24 y 2.8 kGy/h. La dosimetría utilizada en este estudio constó de dosímetros de acrílico rojo y solución de Fricke. Se reportan sus propiedades evaluadas mediante varias técnicas, donde los resultados demuestran que las formulaciones de CaZn tienen propiedades similares a las de plomo, sin embargo, las formulaciones con mejores resultados (PVC + Pb + TMPTMA y PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA) fueron elegidas para procesarlas como recubrimiento de cables de calibre 22 AWG para luego irradiarlas con electrones acelerados, en un equipo industrial a 200 kGy, con una energía de 3 MeV y una corriente de 30 mA. En la dosimetría utilizada para este sistema, se utilizó pellets y película de alanina y película de tinte radiocrómico (Ris0 B3). En este caso, las formulaciones mostraron signos de sobre irradiación. Las formulaciones irradiadas tanto con radiación gamma como con electrones acelerados, fueron sometidas a una caracterización especial (envejecimiento acelerado e intemperie) para comparar las dos formulaciones y predecir su vida útil (energías de activación y superposición tiempo-temperatura, mediante DMA). Los resultados muestran que la radiación UV aplicada durante el envejecimiento acelerado tiene un efecto relevante en la pérdida de su color y propiedades mecánicas, lo cual no sucedió durante un envejecimiento térmico a 120°C durante 48 horas. Sin embargo, mediante la predicción de vida útil las dos formulaciones presentan las mismas características, aunque en cuanto a las energías de activación éstas son mayores para las formulaciones con el estabilizador no tóxico (Estearatos de Ca/Zn).

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el principal interés con respecto al uso de la tecnología de irradiación se refiere a la esterilización de productos médicos y al entrecruzamiento de polímeros para arneses automotrices, aislamiento para el cableado interno de radios y del cable telefónico [1, 2]. Las especificaciones de estas últimas demandan mejores propiedades mecánicas y mayor temperatura de servicio, debido principalmente al bajo espesor de pared plástica. La ventaja del PVC sobre otros polímeros para esta aplicación es su bajo costo de producción, procesabilidad, excelentes propiedades mecánicas, alta compatibilidad con los aditivos y su posibilidad a ser reciclado [3, 4].

En la década de los 80's Bowmer y su equipo de trabajo [5] estudiaron la cinética y el mecanismo de entrecruzamiento de la mezcla PVC/TMPTMA (Trimetracrilato de Trimetilpropano), irradiado con radiación gamma de ^{60}Co , donde encontraron que el agente de entrecruzamiento TMPTMA homopolimeriza y se injerta en la cadena de PVC, además reportaron 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 [6]. Nethsinghe y Gilbert estudiaron las propiedades de la mezcla PVC/TMPTMA/di-iso-octil ftalato (DIOP), variando la dosis de irradiación además de la cantidad de agente entrecruzante (TMPTMA) y observaron que las propiedades tensiles se alteran significativamente al aumentar la temperatura de irradiación; concluyeron que las propiedades dependen del contenido de gel y del tipo de red estructural formado durante la irradiación, lo cual depende de la dosis de irradiación y la cantidad de TMPTMA [5, 7-9].

En 1995 Sharma [10] encontró que el TMPTMA es el mejor agente entrecruzante dentro de los monómeros polifuncionales y el DBLP (ftalato dibásico de plomo) contribuye a tener mayor estabilidad térmica, así mismo observaron que el envejecimiento térmico a temperatura elevada, después de irradiar con electrones acelerados deteriora las propiedades de los materiales. Este mismo año se probó un nuevo agente entrecruzante,

hexaquisililaminociclotrifosfazatrina irradiado con radiación gamma, que también incrementa el porcentaje de entrecruzamiento [11].

Además de estudiar ampliamente los diferentes agentes entrecruzante se despertó el interés por el efecto de los plastificantes en el PVC irradiado con radiación gamma, donde los injertos de las moléculas del plastificante a las macromoléculas se lleva acabo simultáneamente con el entrecruzamiento y la resistencia a la extracción del plastificante aumenta con la dosis de irradiación [12]. Un estudio realizado por Mihai Brebu [13] a cables eléctricos a base de una formulación de PVC, reveló que el plastificante, los estabilizadores y el relleno utilizado en la mezcla no se pierden después de 18 años de servicio, por lo tanto concluyen que estos cables pueden retener muchas de sus propiedades durante ese tiempo. También se estudió el envejecimiento de PVC plastificado en condiciones naturales y artificiales, donde el proceso predominante en el envejecimiento es la pérdida del plastificante por desorción y en el caso de fotoenvejecimiento, el principal proceso es la degradación del plastificante y del PVC [14, 15]. Ese mismo año Dakin aseguró que la presencia de un plastificante alifático incrementa la densidad de entrecruzamiento [16]. También se han probado mezclas de PVC no plastificado y aditivado con Irganox 1010 obteniendo bajo grado de entrecruzamiento [17].

Zhao et al. en 1998, investigaron la degradación térmica del PVC por efecto de la radiación, en la cual se forman dobles enlaces conjugados, el estudio se llevó acabo a temperatura ambiente y a temperatura elevada (*In Situ*), ellos afirman que a temperatura ambiente la activación térmica en el PVC irradiado se debe principalmente a las estructuras cloroalílicas que generan HCl, pero no a los sitios terciarios. Esto es diferente a la activación térmica del PVC sin irradiar, en los cuales los sitios terciarios juegan un papel más importante que la estructura cloroalílica. Para las pruebas hechas *In Situ* suceden dos factores muy importantes: uno es la dependencia de la formación de HCl con la temperatura y la otra se debe a la dependencia con la dosis de radiación. En general, la dehidrocloración incrementa con la temperatura de irradiación, pero la evolución gradual de HCl y la formación gradual de estructuras cloroalílicas disminuye [18].

Debido al gran interés en la investigación del PVC irradiado se encontró la necesidad de estudiar la estabilidad de nuevas formulaciones probando diferentes estabilizadores. En 1997 Ratman y Zaman encontraron que la formulación Ca/Zn, DEHP (bis(2-etilhexil)ftalato) y aceite epoxidado proveen protección sinérgica al PVC, además esta formulación mostró alta

transparencia y excelente resistencia a la radiación, ya que el efecto de la irradiación en la resistencia tensil y la elongación al rompimiento fue insignificante [19]. Recientemente también se encontró que existe un efecto sinérgico entre el DOP y ESO (aceite epoxidado de soya), propiciando un material más resistente a la radiación de alta energía. Esto debido al grupo epoxy u oxirano que se encuentra en el plastificante [20].

En 1999 Naiman [21] estudió la estabilidad del PVC a la radiación gamma a dosis de esterilización (25 kGy), en presencia de estabilizadores no tóxicos y observó que las unidades cloro alílicas se convirtieron en estructuras alílicas estables, retardando el desarrollo de polienos. Además se ha encontrado un efecto sinérgico en las formulaciones que contienen mezcla de estabilizadores de CaZn [22], hasta se ha encontrado que la relación de los estabilizadores CaZn de 4:1 respectivamente, es óptima para tener una buena estabilización [23].

De esta manera, se entiende que hay un extenso estudio sobre la irradiación del PVC, además el entrecruzamiento de polímeros mediante radiación, es actualmente útil y aplicable, gracias a su capacidad de inducir reacciones en estado sólido, a baja temperatura y a alta velocidad de procesamiento. En México se emplea únicamente el proceso de reticulación química, que involucra el uso de peróxidos, así como temperaturas y presión elevadas. Sin embargo esta técnica no es aplicable a plásticos sensibles a altas temperaturas, para los cuales pudiera utilizarse la irradiación con partículas cargadas o fotones, como mecanismo iniciador del entrecruzamiento.

Varias empresas han manifestado un interés en conocer y poder usar a futuro el entrecruzamiento de recubrimientos de cables usando electrones acelerados de alta energía o radiación gamma de ^{60}Co , con la intención de aprovechar sus ventajas. También debe mencionarse sobre la existencia de presiones ambientalistas, en cuanto al uso de estabilizadores que contienen metales pesados, como el Pb (tóxicos).

Lo anterior orientó el trabajo presentado en esta tesis a estudiar formulaciones de PVC utilizadas para el recubrimiento de cables y alambres eléctricos, libres de metales pesados, incluyendo el estudio del efecto de la radiación gamma y electrones acelerados sobre las formulaciones. De esta manera aún cuando ya se tienen numerosos trabajos sobre diferentes mezclas de PVC, este trabajo proporciona las bases para obtener una formulación libre de

estabilizadores tóxicos, que pueda ser irradiada y con propiedades similares a las de una formulación típica para recubrimiento de cables.

CAPITULO 2. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES

Los polímeros que se utilizan como aislamientos de cables y alambres eléctricos para aplicaciones específicas, requieren propiedades mecánicas y eléctricas superiores a las de los materiales convencionales. En particular, es deseable que un aislante sometido a la temperatura elevada, producida por una descarga eléctrica, no se funda. Esta característica microscópica está asociada a una estructura de enlaces entrecruzados en las cadenas que constituyen el polímero.

Al proceso que transforma un polímero lineal en uno entrecruzado, se le conoce como entrecruzamiento o reticulación y una de las tecnologías empleadas para cambiar la estructura polimérica de termoplástico a termofijo, es la reticulación por irradiación. Esta tecnología de irradiación esta basada en el uso de radiación ionizante de alta energía y existen varias razones por las cuales la industria ha estado y estará interesada en el uso de fuentes de radiación en sus procesos en línea: la primera es la superioridad técnica que se tiene, en comparación con las fuentes de energía convencionales y la segunda es que se trata de un proceso económico. Aunque esta tecnología no es aplicable en muchos procesos industriales, existen varias aplicaciones que se han establecido en los últimos 20-25 años, que actualmente son totalmente aceptados por la industria [24], por ejemplo:

- Esterilización industrial con radiación de productos médicos y farmacéuticos [4], establecido en México desde principios de los 80's y tejidos biológicos desde 1999.
- Entrecruzamiento por radiación, para recubrimientos de cables y alambres, en la industria eléctrica y electrónica y en la industria de empaquetamiento [3].
- Curado por radiación, que se usa en la industria para el recubrimiento de superficies.
- Remoción del SO₂ y NO_x en el aire [2].
- Tratamiento de lodos y aguas residuales [2].

La aceptación de la tecnología de radiación indica que es una técnica completa y viable económicamente.

2.1 Interacción de las Radiaciones Ionizantes con la Materia

La tecnología de irradiación consiste en el uso de radiación electromagnética para alterar la naturaleza física y química de los materiales. Por ejemplo, un polímero termoplástico preformado que interactúa directamente con cierto tipo de radiación ionizante, desarrolla estructuras entrecruzadas o tridimensionales con alta temperatura de fusión, mayor resistencia tensil y mayor resistencia química, que el polímero termoplástico original, transformándose en un polímero termofijo [25] como se muestra en la Figura 1.

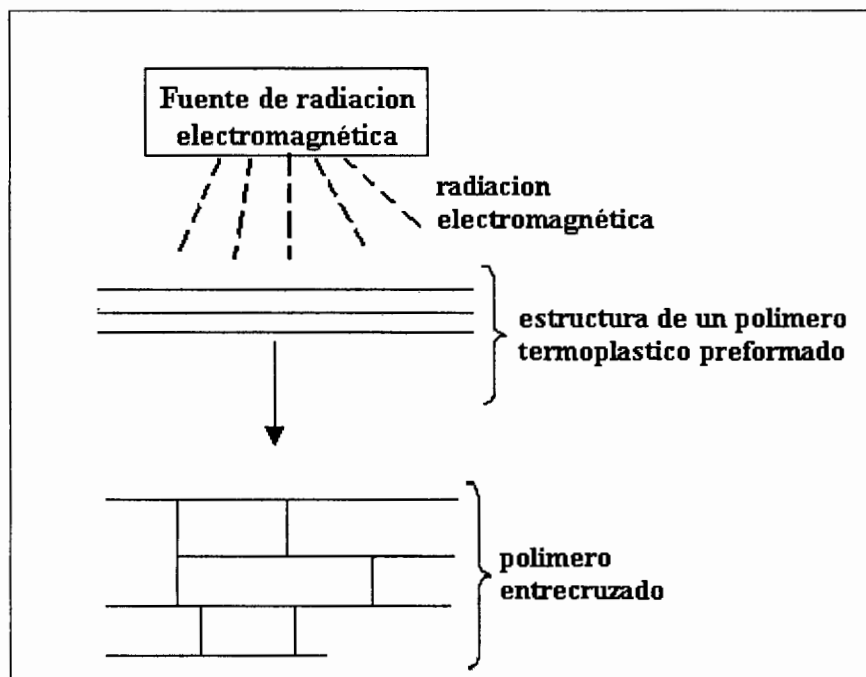


Figura 1.- Esquema de transformación de termoplástico a termofijo

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 ciertas interacciones depende del tipo de radiación, de su energía y 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.

La transferencia de energía de la partícula o fotón a los átomos de la materia, puede ocurrir mediante varios mecanismos pero, de las radiaciones comunes, los siguientes dos son los más importantes: ionización y excitación.

Las radiaciones son capaces de expulsar uno o mas electrones de su orbita o bien trasladar a los electrones orbitales a un nivel mas alto de energía. En el primer caso, la ionización, es cualquier proceso que resulta en la expulsión de un electrón de un átomo (o molécula), el cual queda cargado positivamente, mas un electrón libre. En el otro caso, la excitación electrónica, es la adición de energía a un sistema atómico o molecular, el cual pasa de su estado basal a otro excitado. El átomo excitado puede perder su energía excedente cuando un electrón que se encuentra en una capa de energía alta, pasa a ocupar una vacante (de menor energía) creada por el proceso de excitación. La energía añadida puede ser absorbida por el núcleo o por un electrón orbital, dependiendo del tipo de interacción [26]. Los tipos de radiaciones y sus interacciones pueden dividirse en cuatro categorías principales:

- Partículas pesadas cargadas positivamente: partículas alfa, protones, deuterones, triones y posiblemente mesones, que exhiben mecanismos similares en su interacción con la materia. Como prototipo de este grupo se van a tomar las partículas alfa.
- Neutrones: partículas que se emiten desde adentro del núcleo y son neutras eléctricamente.
- Partículas Beta: los positrones y los electrones, con masas iguales y cargas opuestas, caen dentro de esta categoría. Estas partículas pierden su energía cinética por mecanismos similares. Como prototipo de esta categoría vamos a tomar al electrón.
- Radiación electromagnética: este grupo incluye radiación X ó gamma; sin embargo como estas radiaciones difieren únicamente en su origen y no en su mecanismo de interacción, solamente va a discutirse la radiación gamma.

2.1.1 Absorción Alfa

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 esta 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.

2.1.2 Absorción de Neutrones

Los neutrones, como no tienen carga, no producen ionización directamente en la materia pero interactúan casi exclusivamente con el núcleo atómico. Sin embargo, los productos de las interacciones neutrónicas a menudo provocan ionización y así dan lugar a cambios químicos típicos. Las especies ionizantes son protones o iones positivos pesados y los efectos químicos debidos a la irradiación con neutrones son similares a los producidos por esas especies ionizantes. Las reacciones principales por las cuales interactúan los neutrones con el núcleo atómico son captura, dispersión elástica e inelástica y reacciones nucleares, estas reacciones tienen lugar dependiendo de la energía del neutrón. La captura de neutrones ofrece la posibilidad de obtener un isótopo reactivo, lo que introduce problemas de manejo y disposición [27].

2.1.3 Absorción Beta

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.

2.1.4 Absorción Gamma

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 mas 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 principales (existe la dispersión coherente o Rayleigh cuando los fotones tienen una energía menor a 0.1MeV e inciden en un blanco de Z elevado) por los cuales los rayos gamma pierden su energía cuando interaccionan con la materia:

- Efecto Fotoeléctrico: se presenta cuando un rayo gamma o fotón 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 orbita a considerable velocidad, dando lugar a que se formen un par de iones. 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 para materiales de Z elevado y fotones de baja energía, cuando el electrón esta mas 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. Para los elementos ligeros

como H, C, O, N, los cuales constituyen la materia de los compuestos orgánicos, la absorción fotoeléctrica se vuelve importante sólo para energías debajo de 0.2 MeV.

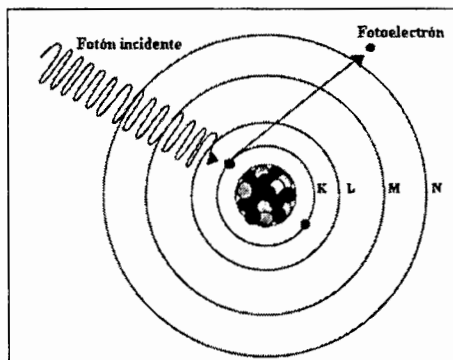


Figura 2.- Efecto Fotoeléctrico

- 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 rayo gamma se suaviza. 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. Las interacciones Compton predominan cuando se tienen fotones de energías entre 1 y 5 MeV y materiales con Z elevado.

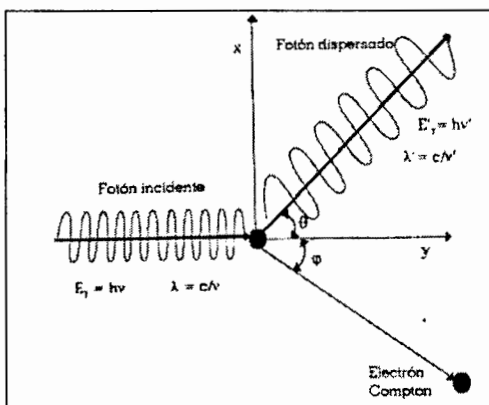


Figura 3.- Representación esquemática del Efecto Compton

- 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. 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 esta 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 [28].

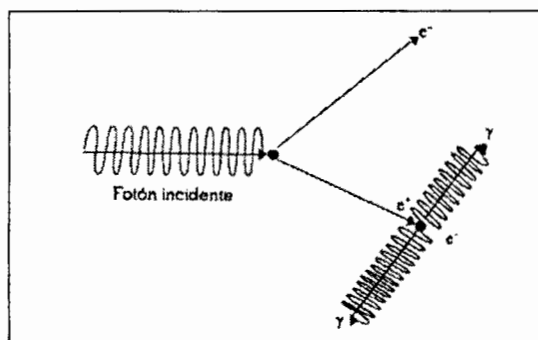


Figura 4.- Producción de un par electrón-positrón y aniquilación sucesiva de este último.

2.2 Efectos de la Radiación Ionizante en Polímeros

Los primeros experimentos en irradiación de polímeros datan de 1929, cuando E.B. Newton vulcanizó hojas delgadas de hule en atmósfera inerte (N_2), exponiéndolas a un haz de electrones provenientes de un tubo de rayos catódicos operado a 250 kV [29].

En 1948, Malcom Dole y colaboradores [30] fueron los primeros en descubrir la reticulación (XL) del polietileno (PE), irradiando películas delgadas de este polímero en una pila nuclear, tanto en aire como en vacío. Sin embargo, el interés mundial en la química de radiaciones de polímeros se incrementó cuando en 1952, Arthur Charlesby [31] demostró que el PE podía convertirse en un material reticulado, irradiándolo con radiación gamma y electrones

acelerados. El PE así reticulado soporta temperaturas mayores que el punto de fusión del PE no irradiado, presentando además propiedades de insolubilidad con solventes convencionales. Este interés ha sido creciente y extendido a otros polímeros, de tal modo que el proceso de reticulación por irradiación está establecido a nivel industrial.

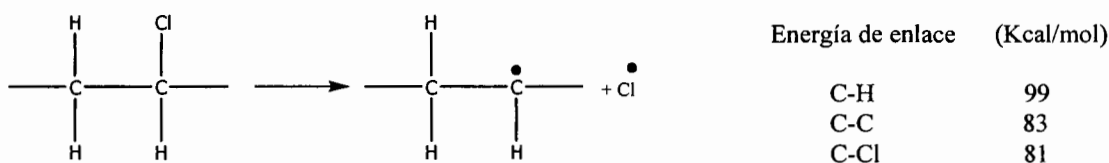
Las modificaciones más importantes observadas en la irradiación de polímeros son el entrecruzamiento y la degradación inducida por la radiación, involucrando reacciones de condensación y rompimientos producidos por la irradiación de sustancias de bajo peso molecular. Otros de los efectos observados en la radiólisis de compuestos orgánicos, es la evolución de gases y la formación de dobles enlaces.

En el caso específico de radiación gamma y PVC, su modo de interacción para la absorción de la radiación, es mediante el efecto Compton. Una vez que se genera un electrón libre en la matriz polimérica, existen procesos secundarios que pueden ocurrir y que en general corresponden a dos grandes categorías: dispersión elástica e inelástica.

Para la dispersión elástica, el electrón simplemente es deflectado 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 super-excitadas. La molécula super-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) ó 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 [25].

Una representación típica del PVC irradiado se encuentra en el Esquema 1. La molécula excitada puede formar radicales, enlazándose a uno u otro de los enlaces de la molécula, principalmente, un enlace carbón-hidrógeno, carbón-carbón ó carbón-cloro. La energía de enlace indica que tan débil es, y se observa que la ruptura más probable es la de carbono-cloro, por 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 [27].



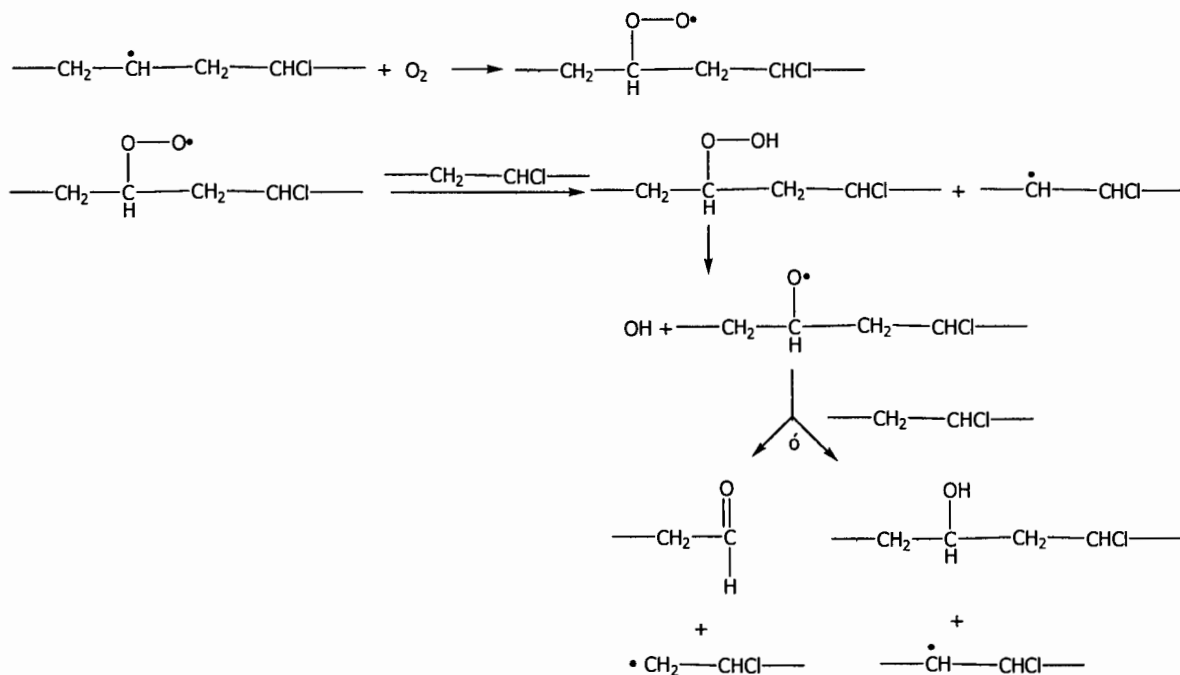
Esquema 1.- Formación de radicales libres durante la interacción de la radiación gamma con el PVC

Una vez que estos dos radicales se forman, pueden suceder varios eventos: 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 HCl (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 si 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 en zipper muy común en la degradación de PVC, formándose como resultado poliolefinas, coloración en el PVC y formación de HCl.

Otro efecto que sucede con los macroradicales es su combinación con otros similares, formando estructuras entrecruzadas. El entrecruzamiento ocurre por la reacción de un macroradical con un doble enlace y en todos estos procesos existe la evolución de HCl como una consecuencia de la formación de polienos [32].

Una posibilidad existente es la ruptura directa del enlace carbono-carbono, el cual tiene una energía de enlace ligeramente mayor a la de carbón-cloro, 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 2. 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.

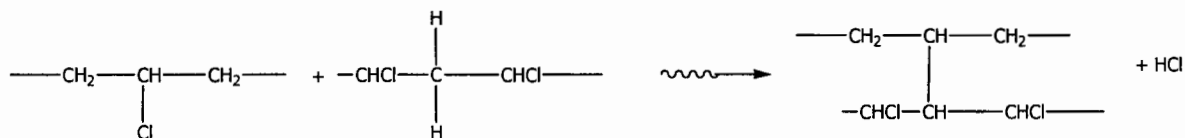


Esquema 2.- Ejemplo de las posibles reacciones entre el oxígeno y PVC radical

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. Esto es posible mediante el uso de aditivos que prevengan la degradación del PVC.

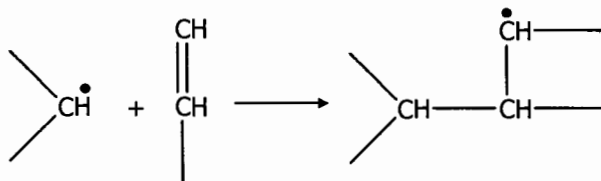
2.2.1 Entrecruzamiento del PVC mediante Radiación Ionizante

El entrecruzamiento del PVC resulta de la dehidrocloración intermolecular (Esquema 3),



Esquema 3.- Entrecruzamiento de PVC

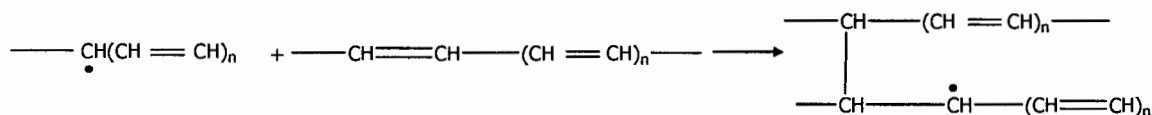
ó de una reacción que involucra la interacción de un átomo excitado o como resultado de la interacción de radicales del polímero con los dobles enlaces (Esquema 4):



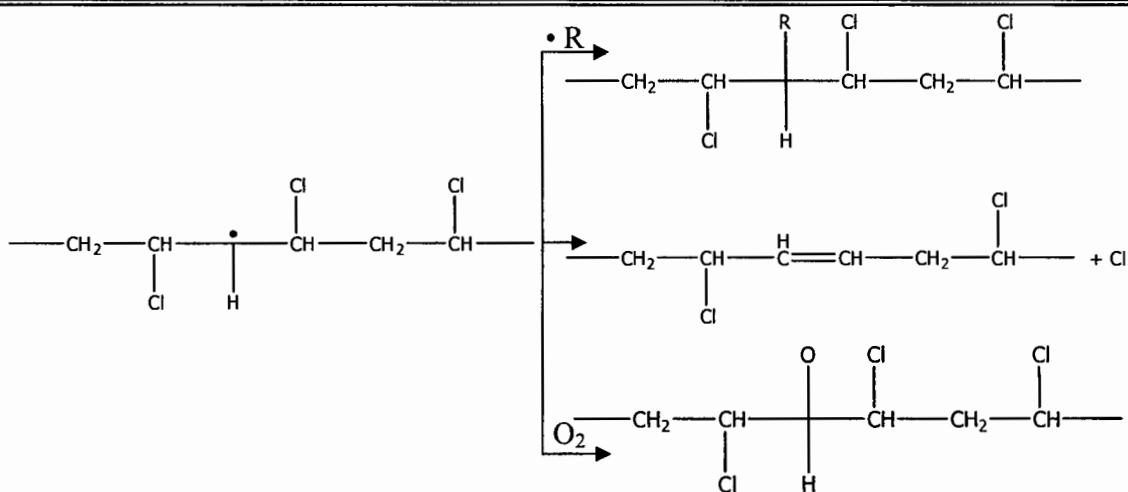
Esquema 4.- Entrecruzamiento a través de dobles enlaces

Los radicales poliméricos formados en el Esquema 4 también pueden abstraer un átomo de cloro de otra molécula de polímero, regenerando así el radical original. Un mecanismo de entrecruzamiento basado en la reacción del Esquema 3, procedería linealmente con la dosis de irradiación, mientras que un mecanismo como en el Esquema 4 solo sucede cuando hay dobles enlaces acumulados en el polímero. Por lo tanto, se pudiera observar un tiempo inductivo en la última reacción [29]. Este último proceso sucede a altas dosis de irradiación donde el PVC comienza a entrecruzar y formar gel.

Un proceso adicional puede ocurrir mediante el mecanismo de transferencia de un electrón desapareado, proveniente de un radical polienil, a un doble enlace en otro sistema conjugado (Esquema 5).



Esquema 5.- Mecanismo de entrecruzamiento por transferencia



Esquema 10.- Reacciones al irradiar PVC con radiación gamma

Como se ilustra en el Esquema 10, un cloro radical se genera por el rompimiento de un enlace carbón-cloro. El átomo de cloro generado puede atraer un hidrógeno de otra cadena de PVC, preferentemente a un grupo metileno, originando la formación de radicales adicionales carbono en el centro del polímero. El radical alquilo resultante da lugar a un número de transformaciones tales como la pérdida de un átomo de cloro, para formar un doble enlace o reaccionar con una molécula de oxígeno, para formar un radical peroxi. Estos radicales también se recombinan con otros para formar productos de cadena terminales. Muchos de estos procesos descritos en el Esquema 10, involucran la formación de nuevos radicales, los cuales propagarán el proceso de degradación [34].

Otro punto importante es que el oxígeno es aparentemente uno de los factores más importantes en el mecanismo de degradación del PVC. Varios experimentos han demostrado que la presencia de oxígeno durante la radiación gamma resulta en la formación de peróxidos, grupos carbonilos e hidroxilos en el polímero, los cuales afectan las propiedades físicas como resistencia al calor, resistencia tensil, elongación y propiedades ópticas y químicas de los polímeros [35, 36].

2.3 Factores que Influyen en la Irradiación de Polímeros

Los cambios en las propiedades mecánicas del PVC no son tan drásticos a dosis bajas, ya que solo ocurre el cambio de color en el polímero, sin embargo a dosis altas los cambios en el material son importantes ya que ocurren cambios en la composición química.

Comúnmente la coloración se debe a la formación de dobles enlaces en las cadenas del PVC durante el proceso de degradación, aunque la extrema sensibilidad al oxígeno también da como consecuencia formación de color en el PVC irradiado y esto indica un proceso de radicales libres. La presencia de una alta concentración de radicales libres se observa en el espectro de resonancia del PVC irradiado, como singulete no apareado que no tiene una estructura fina (Figura 5). Este singulete es asignado al radical polienil con un electrón desapareado, asociado con la larga secuencia de insaturaciones conjugadas. La deslocalización del electrón en la cadena de los radicales polienil produce singuletes simétricos. En presencia de oxígeno, el espectro de resonancia decae rápidamente y se inhibe la formación de color [30].



Figura 5.- Espectro de resonancia (EPR) de PVC irradiado

Los rompimientos de los enlaces carbón-cloro durante la irradiación del PVC produce radicales libres poliméricos y átomos de cloro. La dehidrocloración espontánea genera cadenas de radicales polienil sin cambios en la concentración de los spin desapareados, los cuales pueden estabilizarse de diferentes maneras: pueden sufrir transferencia de cadena a PVC produciendo, polienos y radicales polienil, por lo cual se dehidroclora rápidamente ó mantenerse estables si permanecen en vacío [37].

La evolución de HCl, que se debe a los radicales alquílicos, da como resultado radicales alílicos. La concentración de radicales alílicos y la formación de polienos aumentan simultáneamente con la disminución de los radicales alquílicos. En presencia de oxígeno, la disminución de estos radicales es más rápida y se inhibe la formación de polienos. La mezcla de radicales y polienos produce un espectro complejo de absorción en el PVC irradiado. El estudio de estos espectros permite la identificación de los radicales, polienos y la asignación

de las bandas de los radicales precursores de los polienos, lo cual se facilita por el efecto del oxígeno [38]. Los radicales libres de cadena corta resultan de la descomposición de productos primarios de la radiación y de las reacciones de transferencia de cadena de los radicales polienil con el PVC. El efecto total produce un estado estacionario en la concentración de los radicales alílicos y dienílicos.

Todo esto da como resultado la formación de color en el PVC irradiado, del cual Chapiro [39] supuso que se debe a la mezcla de radicales libres congelados y a una estructura con dobles enlaces conjugados, resultado de la dehidrocloración térmica del PVC. Un método para prevenir la formación de color es utilizando atrapadores de radicales, como aditivos para frenar a las especies activas que potencialmente contribuyen a la formación de dobles enlaces conjugados. Otros métodos son la adición de aditivos básicos al polímero para protegerlos de la dehidrocloración del PVC durante el procesado, a lo cual se le suma el amarillamiento del PVC durante y después de la irradiación gamma [34].

2.3.1 Influencia de los Aditivos durante la Irradiación

Los aditivos para plásticos son sustancias que se encuentran dispersas dentro de la matriz polimérica, cuyo fin es modificar su comportamiento durante el procesado, así como mejorar las propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos que son útiles en el curado termoquímico, exceptuando los del tipo peróxido, a menudo son útiles también para el curado vía radiaciones. Para obtener propiedades óptimas, los compuestos deben formularse adecuadamente, adicionando los aditivos convenientes y esto es importante, porque algunos de ellos favorecen la reticulación por irradiación, mientras que otros inhiben o incrementan su tolerancia [39].

2.3.1.1 Antioxidantes

Considerando que la resina de PVC usualmente es formulada con una gran cantidad de aditivos, tales como plastificantes, estabilizadores térmicos, antioxidantes etc. para su procesamiento, es importante que estos aditivos sean resistentes a la radiación. En el PVC se utilizan antioxidantes, sin embargo, generalmente estos no son resistentes a la radiación, ya

que se ha encontrado que con solo 10 kGy la actividad del antioxidante disminuye de 30-40% [19].

2.3.1.2 Plastificantes

En los años 70 se empezaron a hacer estudios sobre PVC plastificado irradiado con gammas, donde encontraron que los plastificantes que contienen grupos ftalátos, disminuyen su estabilidad conforme aumenta la longitud del grupo alquilo. La influencia protectora del grupo ftaláto se atribuye al proceso de energía de disipación vía sistema π -electrón [34].

2.3.1.3 Estabilizadores Térmicos

La degradación del PVC se minimiza al adicionar estabilizadores térmicos. Un estabilizador térmico es capaz de prevenir la dehidrocloración, que es el primer proceso de la degradación.

Los estabilizadores actúan de dos formas:

1.- Reaccionan con los cloros alílicos, los intermediarios en la degradación de cadena en zipper. Este proceso puede ser mas rápido que la propagación de la cadena, requiriendo un nucleófilo muy activo. Una vez que la degradación comienza, esta es muy rápida y no se detiene a menos que el estabilizador sustituya los cloros alílicos. En estas regiones, las moléculas del polímero tienen su movilidad y la estructura del polímero se vuelve favorable a la dehidrocloración. La excepcional efectividad de estos estabilizadores a muy baja concentración se debe a su entropicidad, que los posiciona favorablemente para detener la eliminación de HCl y su degradación. En general, estos estabilizadores pueden evitar la formación de polienos debido a su efectividad y mantener el color del polímero. A estos estabilizadores se les llama "estabilizadores primarios".

2.- Atrapando el HCl formado durante la degradación, es otro método de detener el proceso, ya que el HCl cataliza la degradación. La difusión del HCl es un proceso lento, sin embargo en este tipo de estabilizadores la dehidrocloración no se previene desde el inicio. Con los estabilizadores que funcionan solo como atrapadores de HCl, se forman polienos mayores a 5 dobles enlaces, donde el PVC comienza a colorearse. Este tipo de estabilizador evita

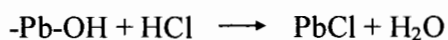
degradación autocatalítica y por consiguiente la degradación es mucho más lenta, dando por consiguiente buena estabilidad térmica a largo plazo.

Los estabilizadores primarios son ácidos de Lewis mucho mas fuertes, cuando reaccionan con el HCl forman compuestos que catalizan la iniciación y propagación de la degradación del PVC. Para evitar esto los estabilizadores secundarios deben reaccionar eficientemente con el HCl para proteger al estabilizador primario. Otra posibilidad es incluir además co-estabilizadores, que forman compuestos relativamente estables con los cloruros de los estabilizadores primarios y previenen su efecto degradativo.

Es evidente que la irradiación del PVC requiere de buena estabilidad térmica y buen color. Por lo tanto los dos tipos de estabilizadores se pueden combinar apropiadamente para una formulación en particular de PVC [41].

2.3.1.3.1 Estabilizadores de Plomo

Los estabilizadores de plomo son descritos en la literatura [42] como sales dobles de PbO, por ejemplo el sulfato tribásico de plomo ($3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), aunque a pesar de eso se conoce, por sus espectros de infrarrojo, que tienen presencia de grupos Pb-OH, lo cual indica que son extremadamente eficientes en atrapar HCl.

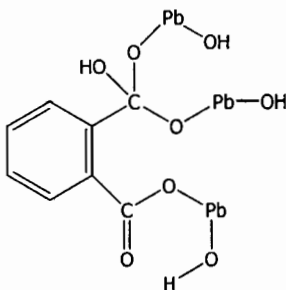


La buena estabilidad de que proveen los estabilizadores de plomo no solo se debe a la captura de HCl, sino también a la resistencia de los productos de reacción de la descomposición térmica que regeneraría los pro-degradantes cloruros. Dicha regeneración se considera importante, para los tiempos de procesado cortos asociados con mezclas de estabilizadores metálicos, particularmente aquellos basados en compuestos de zinc.

Los compuestos de reacción son, inicialmente sin dicloruro, pero la molécula del estabilizador, en la cual uno o mas grupos Pb-OH son remplazados con Pb-Cl, los cuales están lejos de ser solubles en agua.

La insolubilidad y baja reactividad son características de estos productos, ya que deben de ser resistentes al hinchamiento y la hidrólisis por agua, para utilizarse en diversas aplicaciones, tales como recubrimientos de cables y alambres [42].

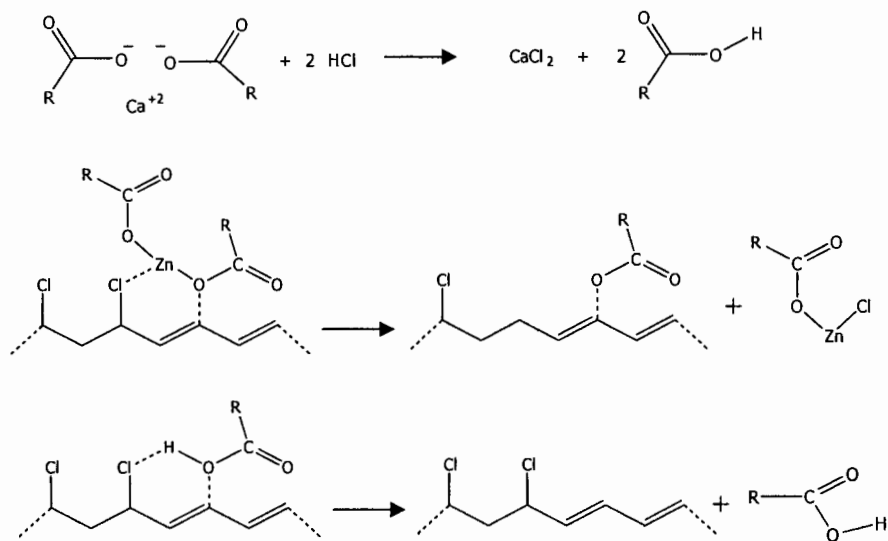
El ftaláto dibásico de plomo, que se muestra en el Esquema 11, se utiliza para la estabilización del material de recubrimiento para estas aplicaciones, donde la temperatura de servicio es mayor a 90 °C, y donde la resistencia es muy importante. Este estabilizador es térmicamente estable a 315°C. Se conoce que la combinación de este tipo de estabilizadores con plastificantes aumenta la resistencia a la degradación de los materiales ya sea en su procesamiento o en servicio [43].



Esquema 11.- Ftaláto dibásico de plomo

2.3.1.3.2 Mezcla de Estabilizadores Metálicos

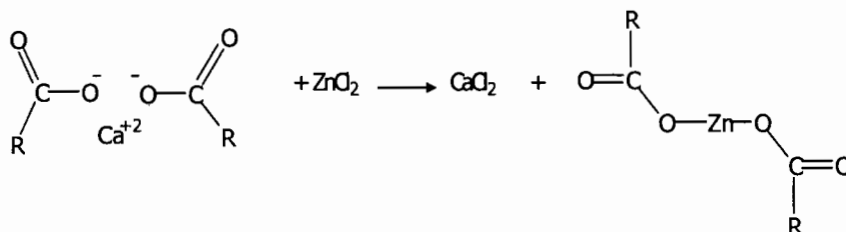
Los carboxilatos metálicos pueden funcionar de varias formas en la estabilización del PVC, dependiendo de la naturaleza del metal. Carboxilatos demasiado básicos, derivados de metales como K, Ca o Ba que tienen muy poca o nada de acidez de Lewis, y que son principalmente atrapadores de HCl, como se muestra en la parte superior del Esquema 12. Metales como Zn y Cd, los cuales son ácidos de Lewis fuertes, capturan el HCl pero también sustituyen los átomos de cloro arílicos (parte media de esquema). El ácido carboxílico también cataliza la dehidrocloración (parte baja de esquema). Se ha mostrado que cuando la concentración de carboxilatos es baja, el grupo ester introducido por la sustitución directa puede ser desplazado por la reacción con el HCl eliminado por la degradación del PVC.

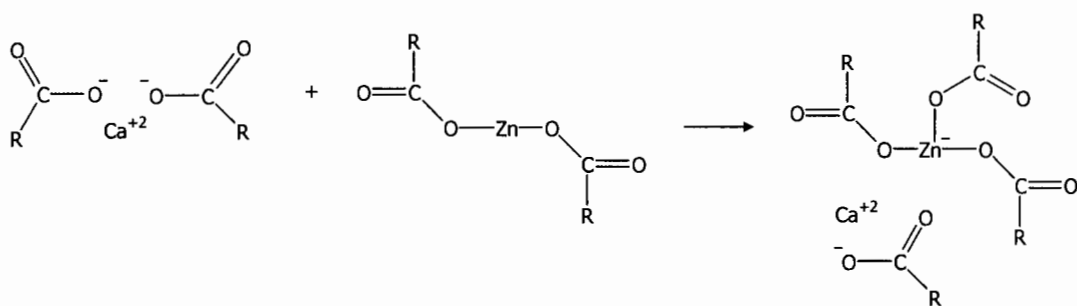


Esquema 12.-Mecanismo de estabilización del PVC mediante carboxilatos metálicos

Usando la técnica de Espectroscopía Infrarroja se ha demostrado que los carboxilatos de zinc asociados con las moléculas de PVC son muy efectivos en la sustitución de cloros alílicos [43].

El efecto sinérgico entre el carboxilatos de Zn por un lado y el de Ca por otro se debe a la rápida reacción de intercambio entre el cloruro de Zn y el carboxilato de Ca [45], como se muestra en el Esquema 13. Esta reacción regenera el carboxilato activo de Zn y elimina el efecto catalítico de la degradación del PVC por el ZnCl₂. El efecto sinérgico es mayor con el precalentamiento de los estearatos de Zn y Ca [46], ya que así se forma un complejo de carboxilato calcio-zinc, el cual es mas activo en la sustitución de cloros alílicos [22].





Esquema 13.- Reacción de los compuestos de zinc con los carboxilatos de calcio

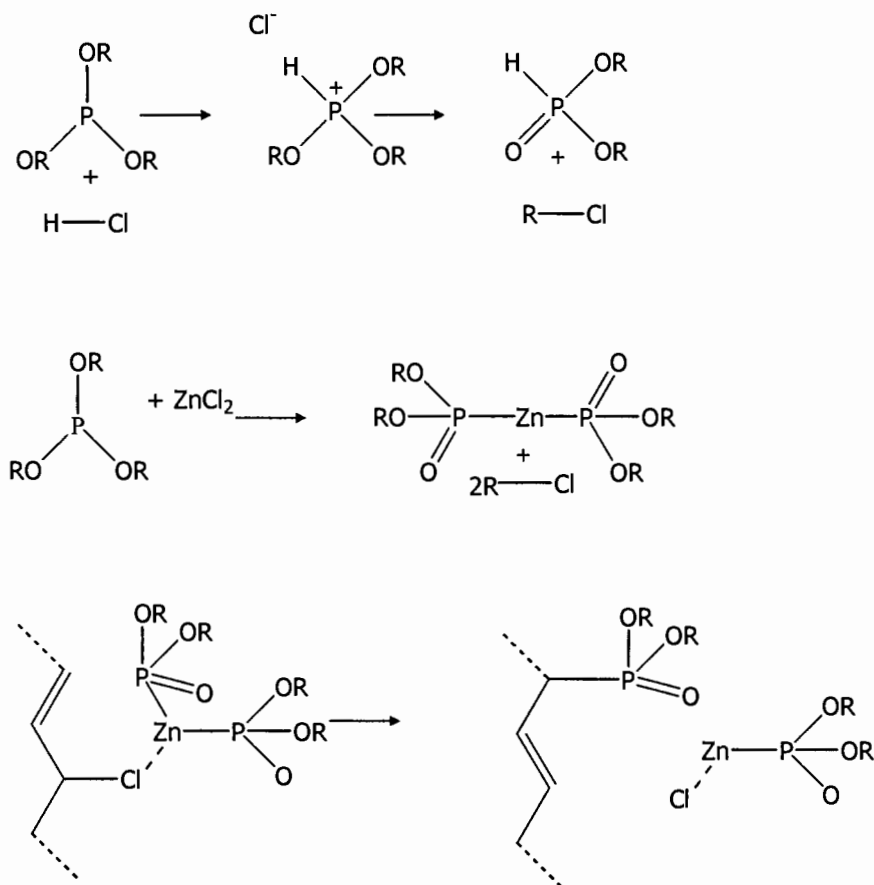
También existen otros estabilizadores como:

Fosfitos alquílicos

Los dialquil fosfitos no tienen efecto en la degradación del PVC, pero los trialquil fosfitos atrapan el HCl mediante la reacción de Arbuzov y forman dialquil fosfitos, aunque también reaccionan con los cloros alílicos, como un proceso secundario (Esquema 14). Usando únicamente fosfitos, como estabilizadores secundarios, se obtiene una buena estabilidad térmica pero formación de color; sin embargo, en la presencia del bis(dialquil fosfito) de zinc, la velocidad de sustitución alílica se incrementa considerablemente y empieza a dominar la estabilización del polímero. El color del PVC se mantiene considerablemente [41].

Hidrotalcitas como arcillas

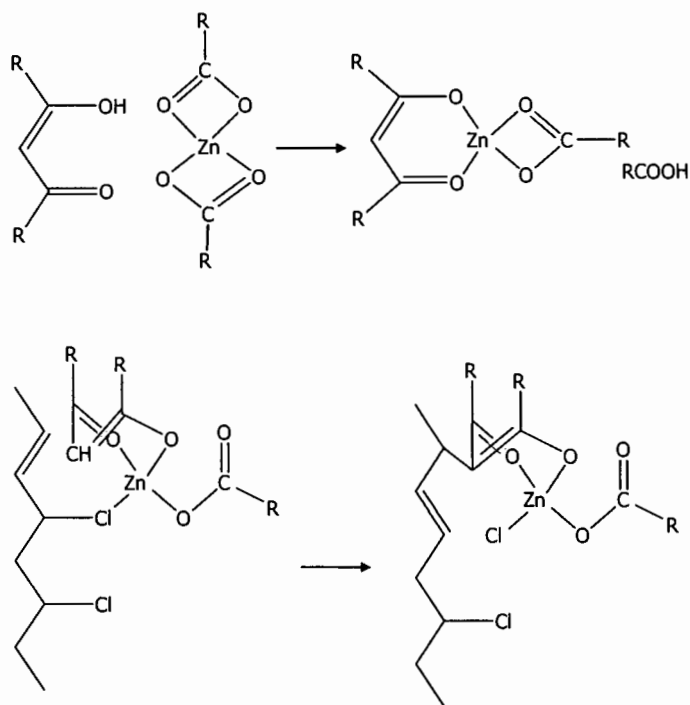
La hidrotalcita es un mineral natural, el hidroxicarbonato de Al y Mg con fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Esta constituido por iones de hojas de Mg^{2+} octaédricas, seis pliegues coordinados de OH^- , donde iones de Al^{3+} están substituyendo algunos iones de Mg^{2+} . Una carga positiva se genera en la hoja hidroxilada, la cual es compensada por el anión CO_3^{2-} , el cual queda entre las capas. En el espacio libre de estas intercapas hay agua de cristalización, asociada con los puentes de hidrógeno con los aniones OH^- y CO_3^{2-} . Las arcillas con aniones de ácidos débiles reaccionan con ácidos fuertes como HCl e intercambian sus aniones por Cl^- y esta reacción se usa como atrapador de HCl en la estabilización del PVC [47].



Esquema 14.- Abstracción del HCl y cloros alílicos mediante trialquil fosfitos vía reacción de Arbuzov

β-Dicetonas

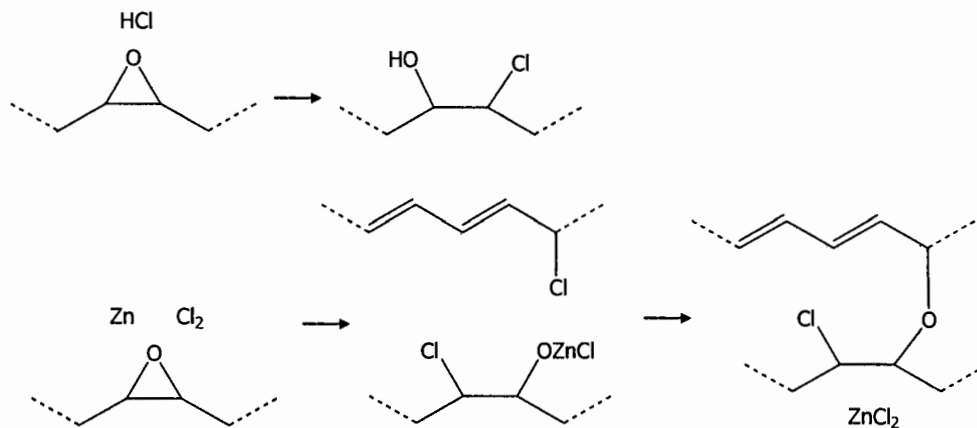
Las β-dicetonas y compuestos similares con grupos metilenos activos, sustituyen cloros alílicos en presencia de carboxilatos de Zinc como catalizador (Esquema 15). El efecto de estabilización se incrementa con la acidez de estos compuestos [41, 48].



Esquema 15.- Reacción de β -dicetonas y compuestos similares con cloros alílicos en presencia de carboxilatos de Zn como catalizador

Aceites Epoxidados

Los aceites epoxidados son buenos atrapadores de HCl y también son efectivos reemplazando los cloros alílicos en presencia de sales de Zn o Ca, como se muestra en el Esquema 16. Estos compuestos son conocidos como estabilizadores secundarios ó no metálicos para PVC y actúan como aceptores del HCl liberado durante la degradación, retardando la formación de color en el PVC irradiado [49].



Esquema 16.- Reacción de abstracción de HCl de epóxidos mostrando el reemplazo de cloros alílicos en presencia de sales de Zn.

2.3.1.4 Rellenos Inorgánicos

Estos materiales inorgánicos se añaden a 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 hidratado, 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. Un estudio realizado en Rusia, encontró que el CaCO_3 inhibe la dehidrocloración durante la degradación, además de ser estable a la radiación gamma [34]. Muchos de estos rellenos se utilizan en formulaciones de PVC rígido, aunque también se aplican en PVC flexible.

2.3.1.5 Lubricantes y Otros Aditivos

Existen muchos estudios en cuanto al efecto de los lubricantes en la estabilidad de los compuestos de PVC, al irradiarlos con radiación gamma [34]. Algunos investigadores reportaron que la estabilidad a la radiación de las formulaciones PVC se mejora considerablemente con el uso de lubricantes, pero otros concluyeron que el uso de cantidades adicionales de lubricante no reduce el amarillamiento de las formulaciones de PVC.

2.3.1.6 Óxidos Metálicos

Los materiales inorgánicos, como el óxido de zinc (ZnO), óxido de plomo (PbO) “Litargio” y el óxido de magnesio (MgO), favorecen el curado por radiaciones, además de que también intervienen como rellenos, incrementando la tenacidad y la resistencia a la flexión.

2.3.1.7 Agentes Entrecruzantes

Un aditivo muy importante, porque favorece la reticulación, disminuyendo la dosis de radiación necesaria para lograrla, es el grupo de los monómeros polifuncionales, tipo di, tri y tetracrilatos, así como el cianuro de trialilo. La selección del agente reticulante, tipo

monómero polifuncional, de los cuales existe una amplia variedad en el mercado, se hace en base a la resina que se desea reticular.

2.3.1.8 Modificadores Macromoleculares

Son utilizados principalmente para mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros, encuentran una amplia aplicación en la reducción de defectos básicos de los polímeros en el estado vítreo y se usan también para modificar las propiedades reológicas del polímero fundido.

2.3.1.9 Agentes Desactivadores de Iones Metálicos

Los desactivadores metálicos inhiben la oxidación indeseable, promoviendo a los iones metálicos a un estado de valencia que no permite la descomposición de los hidroperóxidos. Como por ejemplo tenemos la melamina y las oxamidas. Algunos iones metálicos: cobalto (Co^{+2}), níquel (Ni^{+2}), cadmio (Cd^{+2}), plomo (Pb^{+2}), etc., que se encuentran presentes en los polímeros como impurezas. Estos iones pueden funcionar como catalizadores de la oxidación por la descomposición acelerada de los hidroperóxidos o también formar complejos con el oxígeno (O_2), para después reaccionar con los polímeros, se conducen como radicales libres que participan en la interacción de la termo-oxidación [50].

2.3.2 Influencia de Otras Condiciones Durante la Irradiación

Los efectos de la radiación son influenciados por el ambiente en el que se lleva a cabo la irradiación del polímero, tales como:

2.3.2.1 Temperatura

El grado de entrecruzamiento producido en el PVC, a una dosis específica, se incrementa con la temperatura de irradiación [51].

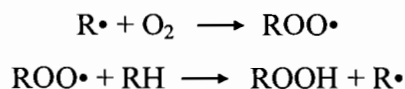
2.3.2.2 Tasa de Dosis

En principio, la reticulación producida es independiente de la rapidez de dosis, dependiendo sólo de la dosis total absorbida. No obstante, debe considerarse el efecto combinado de la dosis (D) con el ambiente de irradiación: aire (oxígeno) y vacío (o inerte).

Atmósfera Oxidativa

En presencia de oxígeno, la rapidez de dosis tiene un efecto sobre las reacciones de los radicales libres. Si la irradiación se lleva a cabo a una razón de dosis elevada, el oxígeno presente inicialmente en la muestra se consume rápidamente, sin interacción apreciable con el proceso y se puede considerar que éste se realiza en una atmósfera casi libre de oxígeno. Este es el caso de la reticulación inducida por aceleradores de electrones. Cuando la irradiación se realiza en aire a una D baja, el consumo del oxígeno es lento, produciendo una degradación oxidativa del polímero e inhibiendo el proceso de reticulación, además liberando HCl que es corrosivo para el metal que rodea al reactor donde se irradian muestras.

Durante la irradiación de PVC, en presencia de oxígeno, suceden otros procesos por la alta reactividad de los radicales que se forman con el oxígeno: el radical polímero, $R\cdot$, puede reaccionar con el oxígeno produciendo macroradicales peroxídicos ($ROO\cdot$), precursor de la formación de productos oxidados. En general el proceso de oxidación se lleva a cabo de la siguiente forma:



Además las especies hidroperoxídicas ($ROOH$) se descomponen formando cetonas o alcoholes a lo largo de la cadena polimérica [52].

Atmósfera Inerte ó vacío

A una D baja, la eficiencia de la reticulación es mayor si se irradia al vacío que en aire. Un ambiente inerte, de Argón o Nitrógeno, permite obtener resultados adecuados similares a los de vacío, a D bajas [52].

Humedad

La humedad relativa del ambiente donde se realiza la irradiación es importante, pues el agua condensada interacciona con los óxidos de nitrógeno formados en la radiólisis del aire, dando como resultado la formación del extremadamente corrosivo HNO_3 . El grado de absorción del agua depende de la porosidad del material.

2.4 Dosimetría

La detección y medida de la radiación debe hacerse con instrumentos, ya que el hombre no *esta* 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.

2.4.1 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 [53]:

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

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 varia entre 20 y 300 kGy, dependiendo de la composición del material.

2.4.2 Tasa de Dosis [53]

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:

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

2.4.3 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.

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

2.4.4 Medición de la Dosis

Se han desarrollado métodos absolutos, denominados primarios y métodos relativos o secundarios, para medir la dosis. Entre los primeros tenemos la dosimetría física, como la calorimetría y la ionización producida en gases. En dosimetría química, método secundario, la dosis de radiación se determina a partir del cambio químico producido en un medio apropiado. Prácticamente se tiene una gama amplia de sistemas que pueden usarse como dosímetros químicos secundarios, que deben calibrarse con base en dosímetros físicos primarios.

Características que deben tener los dosímetros

La respuesta ideal de un dosímetro debe ser:

- proporcional a la dosis en un intervalo amplio
- independiente de la tasa de dosis
- independiente de la energía
- independiente de la temperatura
- reproducible, es decir, precisión entre $\pm 2 \%$ y $\pm 5\%$

- estable a condiciones normales, antes y después de la irradiación
- simple de usar
- de fácil preparación

Por conveniencia, se clasifica a los dosímetros según los intervalos de dosis absorbida [54]:

- Bajo: $10 - 5 \times 10^3$ Gy
- Medio: $5 \times 10^3 - 5 \times 10^4$ Gy
- Alto: $5 \times 10^4 - 5 \times 10^6$ Gy

2.4.5 Sistemas Dosimétricos

- Dosímetro de Fricke

Es el más usado como referencia y consiste en la oxidación de iones ferrosos Fe^{+2} a iones férricos Fe^{+3} . Estos últimos presentan un pico de absorción en la región del ultravioleta a 304 nm. Así que, midiendo el cambio en la absorbancia o densidad óptica ΔA , a esta longitud de onda λ y conociendo su coeficiente de extinción molar ϵ del Fe^{+3} a 304 nm ($\epsilon = 2195 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ a 25°C), así como su rendimiento radioquímico $G_{\text{Fe}^{+3}} = 15.6$ iones/100 eV, se puede determinar la dosis con una precisión de $\pm 1\%$, por medio de la siguiente expresión:

$$D = \frac{\Delta A \cdot N}{\rho \cdot G \cdot \epsilon \cdot d} \cdot \frac{b}{k}$$

D en rads

ΔA = cambio en la absorbancia

N = No. de Avogadro 6.023×10^{23} moléculas $\cdot \text{mol}^{-1}$

ρ = densidad de la solución = 1.024 g/cm^3

d = paso óptico = 1 cm

b = factor de conversión de energía = 1.6602×10^{-14} rad

k = factor de conversión de volumen = 10^3 cm^3

si D se expresa en Gy, ρ y d en unidades del SI, b y k valen la unidad. Usando una celda de 1 cm de paso óptico, la ecuación queda:

$$D = 0.285 \Delta A \text{ kGy a } 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ya que el coeficiente de extinción molar aumenta con la temperatura, $0.7\%/^\circ\text{C}$, debe hacerse corrección cuando es necesario, por la temperatura t_2 a la cual se realiza la medición espectrofotométrica.

La solución de Fricke consiste básicamente de una solución aireada de 1 mmol de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ó sulfato de fierro amónico [$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$] y 1 mol de cloruro de sodio (NaCl) en solución acuosa, conteniendo ácido sulfúrico concentrado 0.8 N. Esta solución debe conservarse en botellas color ámbar y protegidas de la luz solar.

Los dosímetros de Fricke tienen las características siguientes:

- Dosis: Existe una relación lineal entre la dosis absorbida y la transformación química solamente entre 40 y 400 Gy.
- Tasa de dosis: La precisión cambia con la radiación después de 10^6 Gy/seg.
- Temperatura: La precisión de la medición es confiable solo entre 10 y 50°C
- Dependencia de la energía: es independiente entre 0.1 y 1.6 MeV.

- Dosímetro de Acrílico Rojo [55]

Se utiliza polimetil-metacrilato para medir dosis absorbidas entre 5 y 40 kGy. Este polímero conteniendo ciertos colorantes se ha utilizado como dosímetro rutinario, sobre todo en productos esterilizados con radiación γ de ^{60}Co . El polímero moldeado por inyección, en forma de cilindro rígido, de 9.5 mm de altura por 9.5mm de diámetro, responde adecuadamente como dosímetro, bajo las siguientes condiciones:

- Tasa de dosis promedio entre 0.5 y 10 kGy/hr
- Dosis totales entre 5 y 40 kGy

- Temperatura durante la irradiación de 10 a 32° C.

La transmisión de la luz a través del dosímetro se observa por medio de un equipo lector. Este se utiliza para medir el oscurecimiento del dosímetro irradiado, debido a la formación de una nueva banda de absorción en la región del espectro entre 600 y 700 nm.

La reproducibilidad de este dosímetro para uso rutinario es de 2.2 %. También es importante indicar que la respuesta del dosímetro depende significativamente de la tasa de dosis, por lo que para óptimos resultados se observan las siguientes indicaciones:

- El sistema dosimétrico se calibra en la posición a usar en el irradiador.
- Es necesaria una recalibración cuando hay carga de la fuente, un cambio mayor en las condiciones de irradiación o la compra de un nuevo lote de dosímetros.

En general, para propósitos de dosimetría rutinaria, el sistema dosimétrico de acrílico rojo es adecuado, rápido y fácil de usar.

- Dosímetro de película de tinte radiocrómico (BTR) [56]

Este dosímetro se basa en el uso de colorantes del tipo amino trifenil metano, con características radiocrómicas, es decir, al ser expuestos a la luz ultravioleta o a radiaciones ionizantes experimentan un cambio en su coloración, este cambio se debe a la ionización del colorante inducido por la radiación. El cambio de incoloro a un estado coloreado profundo ocurre gradualmente, como función directa de la radiación recibida, de aquí que la intensidad del color proporcione una medida de la cantidad de radiación incidente.

Sus principales características son:

- Constituyentes de número atómico bajo: C, H, N, O.
- Respuesta equivalente en rayos X, gama y electrones
- Intervalo de dosis útil de 5 a 50 kGy; se puede extender este intervalo si se cambia la longitud de onda a la que se leen los dosímetros
- Independencia en la tasa de dosis desde 10^{-3} hasta 10^{-13} Gy/s.

- Menos del 10 % de dependencia de la temperatura entre -17.7 y 37.7 °C.

2.5 Fuentes de Irradiación

Fuente de Radiación Gamma: Existen dos fuentes importantes: el ^{60}Co y el ^{137}Cs . El primero se produce por la reacción nuclear $^{59}\text{Co} (n, \gamma) ^{60}\text{Co}$, 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 y un foton γ con energía de 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 mas barato, considerando su actividad, y tiene un tiempo de utilidad mas largo. El cobalto tiene cuatro veces mas 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.

Ventajas:

- Alta penetración
- Distribución de dosis uniforme
- Proceso simple y en frío
- Varias geometrías (ubicación de la fuente)

Desventajas:

- Radiación omnidireccional
- Emisión constante
- Decaimiento
- Tamaño fijo de contenedor
- Rapidez de dosis

Acelerador de electrones: un acelerador de electrones consiste básicamente de una fuente de electrones (filamento), un generador de alto voltaje y un tubo acelerador. Los aceleradores de electrones pueden ser clasificados como: electrostático (Van der Graaff, Pelletron), de radiofrecuencia (Dynamitron), de acoplamiento magnético (ICT) y linear (LINAC).

Los aceleradores existen en tres rangos 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.

Ventajas:

- Operación fácil
- Velocidad y rapidez de dosis muy alta
- Haz direccionado
- Proceso frío, sin disolvente
- Ahorro de energía y espacio

Desventajas:

- Costo elevado
- Baja penetración

Justificación del Trabajo de Tesis

Una de las aplicaciones más importantes del uso de las radiaciones ionizantes, desde que se inició el “uso pacífico de la energía nuclear”, se refiere a la modificación de materiales poliméricos para incrementar sus propiedades, y por lo tanto las aplicaciones de los mismos. El principal beneficio de irradiar polímeros es la obtención de material entrecruzado.

Las radiaciones ionizantes no son el único medio para entrecruzar polímeros; también existen métodos químicos que involucran generalmente reacciones con peróxidos y/o silanos. Estos tratamientos tienen como principal desventaja su costo de producción y la remanencia de residuos tóxicos, además de la necesidad de altas temperaturas para lograr resultados útiles.

Por otro lado, el uso de radiaciones ionizantes significa un proceso rápido, eficiente, económico y limpio, ya que no existen residuos durante la producción del material entrecruzado; además, los procesos por irradiación se hacen a temperatura ambiente. La desventaja de esta tecnología radica en el alto costo inicial al implementar un proceso.

La tecnología para entrecruzar PVC con radiaciones ionizantes, fue desarrollada hace varias décadas; por consiguiente, ha sido utilizada con formulaciones típicas de esa época, donde el polímero era aditivado con materiales estabilizantes conteniendo metales pesados, como el plomo y el cadmio; sin embargo, actualmente existe un requerimiento internacional para eliminar estos aditivos y sustituirlos por estabilizadores no-tóxicos.

Recientemente se han estado utilizando estos estabilizadores no-tóxicos para nuevas aplicaciones, como las médicas, e irradiadas a dosis esterilizantes; sin embargo, no existe información suficiente para formulaciones típicas de recubrimientos de cable (generalmente conteniendo metales pesados) y menos su comparación con una formulación limpia.

Por lo anterior, este trabajo se realizó con la intención de identificar los cambios que sufre una formulación “limpia” al irradiarse a niveles de entrecruzamiento y las condiciones bajo las cuales puede reticularse, a los niveles que generalmente se obtienen con las formulaciones tradicionales.

Hipótesis

Se piensa que los estabilizadores de CaZn en PVC permitirán obtener propiedades similares a las de una formulación típica para cables conteniendo plomo como estabilizador térmico, después de un tratamiento para entrecruzamiento con radiaciones ionizantes. De esta manera se espera obtener condiciones tanto de formulación como de irradiación para obtener resultados óptimos y materiales con durabilidad. También se piensa que los trabajos con irradiación gamma serán útiles para diseñar las condiciones de trabajo en el irradiador de electrones.

Objetivo General

Estudiar el comportamiento de formulaciones de PVC plastificado, estabilizadas con mezclas de carboxilatos de Ca y Zn, con respecto a formulaciones tradicionales estabilizadas con plomo, cuando son irradiadas con fotones gamma y electrones acelerados.

Objetivos Particulares

- Estudiar el efecto de la atmósfera durante la irradiación gamma en las diferentes formulaciones.
- Analizar el efecto de la tasa de dosis en las formulaciones durante la irradiación gamma.
- Estudiar el efecto de los electrones acelerados en muestras de cable recubierto con las formulaciones de PVC más convenientes.
- Encontrar las diferencias en propiedades, cuando las muestras son irradiadas con rayos gamma y electrones.
- Evaluar el tiempo de vida útil de las formulaciones, tanto para la tradicional (formulación con plomo) como la no-tóxica (formulación con Ca/Zn).
- Encontrar las condiciones óptimas para obtener una formulación libre de metales pesados similar a la formulación típica para recubrimiento de cables.

CAPITULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de las Formulaciones

3.1.1 Materiales

Los materiales utilizados como materia prima en este trabajo fueron suministrados por la industria CONDUMEX, quienes también proporcionaron la formulación típica para recubrimiento de cables, que corresponden a:

- Resina de PVC: Homopolímero PVC de suspensión, valor $K=68$
- Dietil Hexil Ftalato (DOP): Plastificante derivado del ácido ftálico
- Carbonato de Calcio Micronizado: Tamaño de partícula medio 1.8 micras
- Estearato de Calcio: Como lubricante
- Cera Polietilénica: Lubricante de bajo peso molecular, $pf=62^{\circ}C$
- Aceite Epoxidado de Soya: Aceite con Flash Point de $260^{\circ}C$
- Fosfito Quelatante (MARK 2112): tris2,4di-t-butil fenil fosfito
- Trimetacrilato de Trimetilpropano (TMPTMA): Agente entrecruzante
- Ftalato Dibásico de Plomo: Contenido de PbO del 89%
- Estearatos de Calcio y Zinc: Como estabilizadores grado industrial, se adquirieron de la empresa DEMOSA (productos DEMOLUB C-105 y ZP-150).

3.1.2 Formulaciones

Se prepararon 6 formulaciones de PVC en base a una formulación típica para recubrimiento de cables. Esta industria no utiliza la radiación para el entrecruzamiento de sus cables, por lo que se adicionó un agente entrecruzante a las formulaciones. De esta forma se obtuvieron 2 formulaciones con los estabilizadores de Pb (formulaciones típicas) y 4 con los estabilizadores propuestos en este trabajo. Las formulaciones se describen en la Tabla I.

Tabla I.- Formulaciones de PVC para cables

Componentes	Formulaciones (pcr)					
	1	2	3	4	5	6
PVC	100	100	100	100	100	100
DOP	55	55	55	55	55	55
CaCO ₃	50	50	50	50	50	50
CaSt ₂ (lubricante)	1	1	1	1	1	1
Cera polietilénica	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Aceite epoxidado de soya	--	--	5	5	5	5
Fosfito quelatante (MARK 2112)	--	--	0.5	0.5	0.5	0.5
Ftaláto dibásico de plomo	5	5	--	--	--	--
CaSt ₂ (estabilizador)	--	--	2	2	1.59	1.59
ZnSt ₂ (estabilizador)	--	--	1	1	1.59	1.59
TMPTMA	--	10	--	10	--	10

3.1.3. Mezclado

La preparación de las formulaciones se inició con un mezclado inicial de materiales, utilizando un pequeño mezclador eléctrico de laboratorio, obteniendo un material con una consistencia de pasta, por la presencia del plastificante líquido.

3.1.4 Procesamiento

Las pastas obtenidas se mezclaron y fundieron en un molino de rodillos Schwabenthan Polymix 80 T, a una temperatura de 150°C. Se inició mezclando a un espesor de 0.4 mm para terminar con uno de 1.5 mm, este proceso tomó un tiempo de 4 minutos, para evitar la descomposición de los componentes. Una vez obtenida la mezcla, se llevó a cabo el moldeo por compresión para obtener placas de 1.5 mm. Las prensas utilizadas (calentamiento y enfriamiento) corresponden a equipos PHI Modelo 0230H-X4A. En las placas metálicas se colocaron 65 g de mezcla, que se llevaron a la prensa de calentamiento a temperatura de 180°C por 1 min. y 0 Tons. de presión; en el siguiente minuto se ejerció presión de 15 Tons.,

para después pasar las placas a la prensa fría por 3 min. a 20 Tons. Una vez obtenidas las placas, se cortaron probetas en un suaje CEF-46-05 para finalmente obtener las muestras.

3.2 Dosimetría del Irradiador Industrial JS-6500

Para la etapa de irradiación gamma del proyecto se utilizó un irradiador industrial JS-6500 que esta integrado por una fuente radiactiva plana (^{60}Co), 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 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, este es el caso que incumbe a este trabajo.

3.2.1 Calibración

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 un irradiador se realiza teórica y experimentalmente.

- Evaluación de la Dosimetría por Cálculo

La evaluación teórica de la tasa de dosis se realiza mediante el programa de computo AUTVAO. El programa proporciona el valor de dosis para un punto, o el promedio de un campo en cualquier posición dentro de la cámara de irradiación vacía, sin los mecanismos de transportación y control del JS-6500. Para correr el programa se requiere conocer la actividad, características y distribución de los lápices con ^{60}Co que forman la fuente, además de la fecha y posición (coordenadas) en donde se requiere evaluar la rapidez de dosis.

- Evaluación de la Dosimetría Experimental

Para conocer la distribución de dosis y establecer el diseño de irradiación durante los procesos de irradiación de polímeros se realiza una o mas evaluaciones de la rapidez de dosis en el JS-6500 empleando dosímetros. En este caso se utilizaron dosímetros de acrílico rojo, que son

los apropiados para dosis altas de radiación gamma. Estos dosímetros de acrílico rojo L8-C1 se oscurecen con la radiación y el cambio color se evalúa en un espectrofotómetro (640 nm).

3.2.2 Desarrollo de la Calibración

Materiales

- Cámara de reacción para irradiación a presión
- Dosímetro acrílico rojo L8-C1 (AECL)
- Grasa de silicón
- Llave allen
- Mangueras, pinzas y abrazaderas para manguera
- Probetas de PVC
- Pequeños soportes de poliestireno (para sostener el portamuestras)
- Soporte para la cámara de reacción a irradiar
- Argón de ultra alta pureza

Equipo

- Irradiador JS-65000
- Bomba de vacío
- Lectores BC-2, (AECL), serie 008-3(520), serie 008-2(524)
- Manómetro

Primera Calibración del Campo de Exposición

Generalmente se realiza la evaluación teórica para obtener la rapidez de dosis en forma aproximada, ya que al efectuar la experimental se determinan las coordenadas con más precisión.

Cámara de Reacción

La cámara de reacción está integrada por un recipiente de Aluminio, un empaque de hule y la tapa de acero inoxidable que se atornilla al recipiente (Figura 6). La tapa tiene dos conexiones de acceso en las que se insertan mangueras con su llave, una sirve para controlar la presión, mediante el manómetro y la otra para hacer el vacío o la adición del argón a presión.

Calibración

Antes de irradiar las probetas de PVC se hicieron pruebas preliminares (símil) para realizar la calibración del campo de exposición (dosimetría). Se utilizó la cámara de reacción para irradiar en atmósfera de aire.

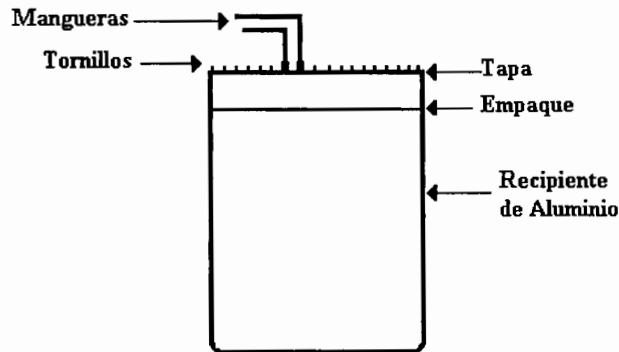


Figura 6.- Cámara de reacción

La prueba se realizó en el portamuestras con dos probetas de PVC, colocándose 4 dosímetros distribuidos como se indica en la Figura 7. Las probetas se colocaron en la parte frontal y en la parte posterior del portamuestras, tomando en cuenta el frente de la fuente. El empaque se lubricó con grasa de silicón y la tapa se fijó con los tornillos.

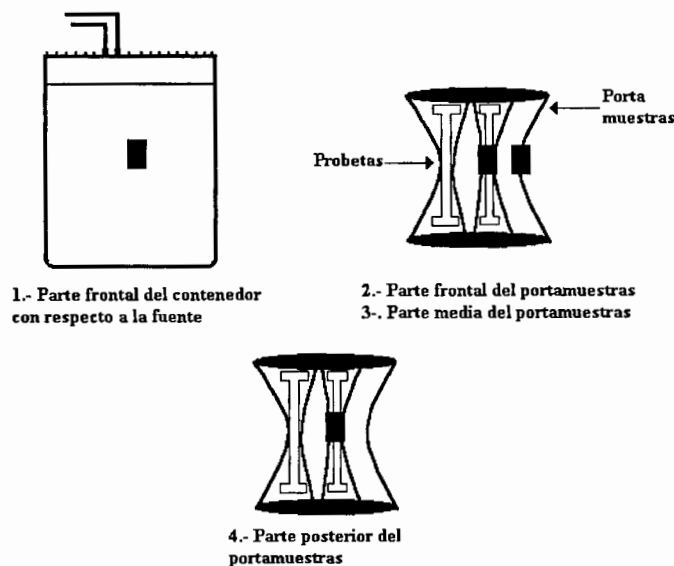


Figura 7.- Ubicación de los dosímetros

Ubicación

El portamuestras se fijó en el centro de la cámara de reacción, se marcó por fuera el centro de la cámara y esta señal quedó frente a la fuente. En este caso los dosímetros se colocaron de esta manera para hacer un mapa del campo de exposición ocupado por la cámara de reacción.

Instalación del Soporte

La cámara de reacción se fijó en un soporte de madera, utilizando alambre, rondanas y tornillos, procurando que la parte frontal quede a 0 cm del borde del soporte. El soporte con la cámara, a su vez, se fija para su irradiación, procurando que la marca exterior de la cámara quede centrada al soporte.

3.2.2.1 Evaluación de la Dosimetría por Cálculo

Irradiación

Antes de irradiar el contenedor se instalaron las soleras en la parte posterior de la fuente, fuera de los carriles de transportación, ya que la irradiación se realizó simultáneamente al proceso industrial. En esta fase se establecieron los parámetros básicos de irradiación, como son ubicación (coordenadas), tiempo y campo de exposición .

Ubicación en el JS-6500

Ya preparada la muestra para la calibración en el soporte, este se fijó a las soleras de manera que la marca central estuvo orientada hacia la fuente, aproximadamente a 1.15 m del centro de la fuente. Se midieron las coordenadas a las que quedaron los dosímetros, en este caso la superficie perpendicular a la fuente, altura (eje Z), diámetro del portamuestras (eje Y) y distancia a la fuente (eje X).

- Determinación de las coordenadas

Haciendo las mediciones correspondientes se obtuvieron las coordenadas para cada dosímetro, tomando en cuenta las dimensiones del portamuestras, contenedor, las distancias entre la fuente y la cámara de irradiación.

- Determinación del eje Y

Como ya se mencionó anteriormente, para la determinación del eje Y se toma en cuenta el diámetro de parte central del portamuestras como se muestra en la Figura 8, de esta manera se deduce que el valor de Y para el dosímetro que se encuentra en medio es de 0.028 m, en el caso de los dosímetros exterior, frontal y posterior es de 0 m.

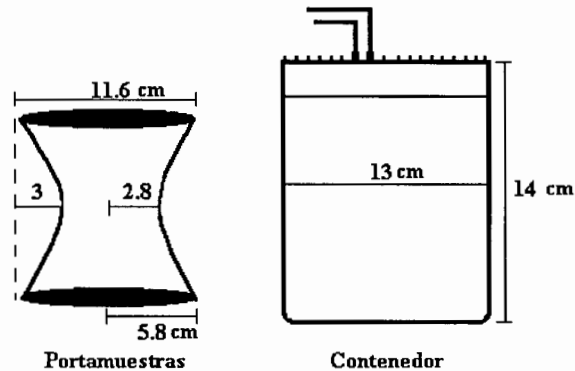


Figura 8.- Dimensiones del portamuestras y contenedor

- Determinación del eje X

En este caso, el eje X es la distancia que hay del dosímetro a la fuente, tomando en cuenta que hay 4 dosímetros. Considerando que la distancia que hay del centro de la fuente a la pared es de 1.82m y la distancia del contenedor a la pared es de 0.66m, entonces la diferencia, que es 1.15 m, es la distancia del dosímetro exterior a la fuente (Figura 9).

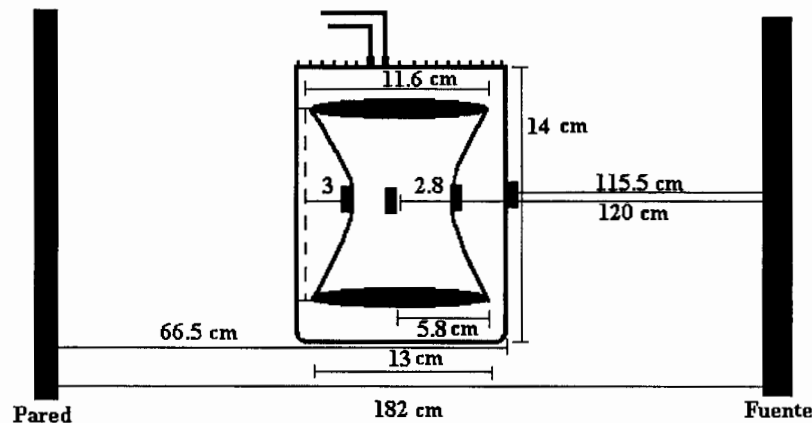


Figura 9.- Esquema del eje X para los cuatro dosímetros

En el caso del dosímetro frontal se considera la distancia que existe entre el contenedor y el dosímetro frontal (Figura 9), dando 1.20 m como resultado aproximado. Para el dosímetro medio se suma el radio del portamuestras dando como resultado, también aproximado, de 1.23m y lo mismo sucede con el dosímetro posterior que en este caso se suma al diámetro del portamuestras y se obtiene 1.26 m (Figura 9).

- Determinación del eje Z

Se mencionó que el eje Z es la altura y tomando en cuenta que del centro de la fuente a la base son 30 cm, la altura del contenedor son 14 cm, la altura del portamuestras es de 11.4 cm, por lo tanto la diferencia entre el contenedor y el portamuestras es de 2.6 cm y sumando las alturas del contenedor, el portamuestras y la diferencia, da un resultado de 0.20 m. Estos cálculos se hacen con la idea de tener una estimación de la dosis en el contenedor, para verificar si la rapidez de dosis es homogénea. En esta evaluación se deben conocer previamente la actividad y distribución, en la fecha de calibración, de los lápices de ^{60}Co , la ubicación de la muestra dentro de la cámara de irradiación y la fecha de exposición de la muestra para calcular la rapidez de dosis en el volumen a irradiar.

Actividad de la Fuente

La fuente, después de la recarga 11 quedo constituida por 120 lápices conteniendo ^{60}Co , distribuidos de forma tal que se considera una fuente homogénea, cuya actividad total referida al 1° de mayo del 2002 fue de 620,590 Ci (Curies).

La fecha de irradiación de la prueba fue el 7 de mayo del 2002, por lo tanto el cálculo se realizó para la misma fecha en donde la actividad fue de 619,248.3 Ci.

Tasa de Dosis

La tasa de dosis en cada punto o posición de los dosímetros se obtienen al correr el programa AUTVAO, con lo cual se conoce su distribución en el campo de exposición. Para determinar el tiempo de irradiación que se necesita en la calibración, se lleva a cabo por medio del número de consola (el número de contenedores que pasan por cada vuelta o ciclo de radiación) esto es:

No. de consola al comenzar 576218

No. de consola al final 576035

La diferencia es de 183, que son el número de contenedores, que a su vez se multiplica por 2.65 que es el tiempo de consola (el tiempo en dar la vuelta completa un contenedor por toda la cámara de irradiación) y el resultado en este caso es de 484.95 min., que convertidos en horas son 8.0825 h y se convierte en una tasa de dosis de 2.8 kGy/h.

3.2.2.2 Evaluación de la Dosimetría Experimental

Una vez concluido el tiempo de irradiación, los dosímetros se retiran de la cámara para medir su densidad óptica. La medición de absorbancia de estos dosímetros se hizo en el lector de dosímetros AECL BC-2 y se obtuvieron los datos directamente en unidades arbitrarias, los cuales se consultan en tablas diseñadas por el proveedor mostrando los valores en kGy.

Tasa de dosis: se calculó la tasa de dosis del campo de exposición, dividiendo la dosis obtenida entre el tiempo de irradiación de los dosímetros.

Tiempo de exposición: se obtuvo dividiendo la dosis por aplicar entre la rapidez de dosis conocida.

Tasa de dosis en las diferentes posiciones: se divide la tasa de dosis promedio entre el tiempo total de irradiación, que en este caso fue de 8.0825h.

Irradiación de Probetas

Una vez obtenida la calibración se hacen los cálculos de tiempo para irradiar las probetas de PVC a la dosis deseada, en este caso se irradió a 3 diferentes dosis, 50, 75 y 100 kGy, en atmósferas de Aire y Argón, con el objeto de estudiar el comportamiento de las probetas hasta dosis en las cuales el material se degrada.

Ubicación de las Probetas en el Portamuestras

18 probetas de PVC se fijaron en el portamuestras, después se colocó el portamuestras dentro de la cámara de irradiación y se fijó al soporte. Las probetas fueron colocadas de la manera que se muestra en la Figura 10.

En esta figura se muestra la base del portamuestras en donde se colocaron las probetas, las cuales se enumeraron del 1 al 3 porque son las repeticiones de cada formulación, logrando hacer más homogénea la irradiación de las probetas.

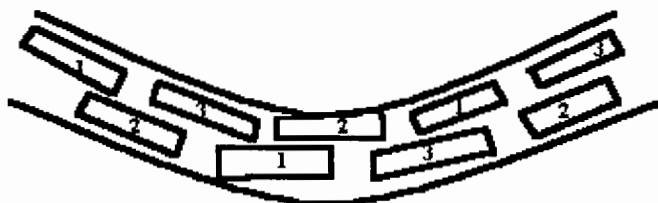


Figura 10.- Esquema de la posición de las probetas en la base del portamuestras

Control de Atmósfera

Una vez que se selló la cámara de reacción, se insertó una pinza de tornillo y se colocó el manómetro en una de las mangueras, sellando mediante una abrazadera; en la otra manguera se insertó una pinza de tornillo, estas quedaron libres.

Vacío

Preparada la cámara de reacción se insertó la manguera libre a la bomba de vacío y se selló. La bomba se conectó y se mantuvo funcionando por 10 minutos, llegando a 30 cm de Hg o menos, después la pinza se apretó sellando la manguera y se observó en el manómetro por dos minutos para asegurar el sellado y finalmente separar de la bomba.

Atmósfera de Argón

La manguera libre de la cámara de reacción se conectó al tanque de argón ultra puro y se selló con la abrazadera. Se abrió la pinza de esta manguera para permitir la entrada del argón. Se abrió la válvula principal del tanque, el indicador de flujo se activó y con la válvula secundaria se fue agregando lentamente el argón hasta que llegó a una presión de aproximadamente 2 kg/cm². Esta presión se mantuvo por 2 min., después la pinza se apretó sellando la manguera y se observó la presión del manómetro por unos minutos, para asegurar que no hubiera fugas.

Irradiación

Se realizaron los cálculos para conocer el tiempo de irradiación, utilizando la rapidez de dosis del equipo (2.8 kGy/h para este caso) y la dosis de radiación requerida. Se determinó para la dosis de 100 kGy la necesidad de irradiar por 36 h; realizando dos eventos, uno con atmósfera de aire y el otro con atmósfera de Argón. Para el caso de 75 kGy se irradió por 27 h y para 50 kGy por 18 horas, en ambas atmósferas. Para hacer una irradiación más homogénea se decidió que a la mitad de tiempo de irradiación, de cada evento, practicar un giro de 180° a la cámara de irradiación, de esta manera la primera mitad de tiempo, la parte frontal de la cámara esta recibiendo radiación directamente y la segunda mitad de tiempo la parte posterior.

3.3 Dosimetría del Irradiador Gammacell 220

El Gammacell 220 de investigación, cuyos componentes principales se muestran (Figura 11), tiene una fuente de Co^{60} doblemente encapsuladas en 48 lápices de acero inoxidable tipo C-85, montados en una estructura para formar una fuente anular, dentro de un blindaje de plomo. La cavidad para irradiación se localiza en un cilindro de acero inoxidable, con posibilidad de movimiento automático vertical, las muestras se exponen con la cavidad coincidiendo en la posición central de irradiación.

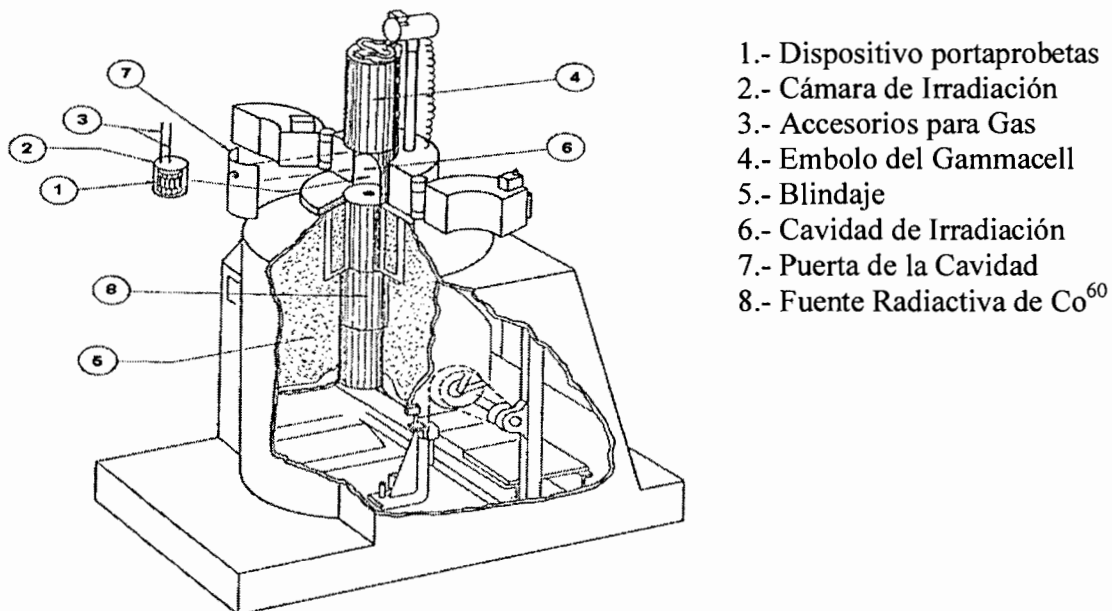


Figura 11.- Irradiador Gammacell 220 AECL.

Las dimensiones de la cavidad son: 15.24 cm de diámetro y 20.7 cm de altura. El cilindro tiene un agujero de 3 cm de diámetro, por medio del cual pueden introducirse las mangueras de la cámara de reacción. La unidad cuenta con un dispositivo para fijar el tiempo de irradiación automáticamente. Las características principales de este irradiador son: Actividad del Co^{60} al 1° de Septiembre de 1974 (fecha de adquisición del irradiador): 11,840 Ci, que corresponden a 438 TBq. A la fecha no ha existido recarga de cobalto y su campo de irradiación es uniforme en la posición central, con soporte de AECL.

Esta etapa del proyecto es la que corresponde a una tasa de dosis baja y considerando que se utilizó un irradiador diferente, fue necesario hacer su dosimetría. En este caso, se utilizó el dosímetro de Fricke para realizarla y conocer la distribución de dosis y de esta manera establecer el diseño de irradiación. Este dosímetro consiste en la oxidación de iones ferrosos Fe^{+2} a iones férricos Fe^{+3} . Estos últimos presentan un pico de absorción en la región del ultravioleta a 303 nm., así que, la ecuación básica para calcular la dosis absorbida en la solución dosimétrica es la siguiente:

$$D_F = \frac{\Delta A}{\rho \epsilon G d}$$

donde:

D_F = dosis absorbida por el dosímetro de Fricke en Gy

ΔA = absorbancia

ρ = densidad de la solución = $1.024 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

d = paso óptica de la solución dosimétrica

ϵ = coeficiente de absorción molar

G = rendimiento químico de los iones férricos (los valores recomendados para $\epsilon \cdot G$ a 303 nm es de $352 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$).

Sin embargo, si la irradiación y las mediciones de la absorbancia están a 25 °C y la celda tiene un espesor de 1 cm y además se usa el valor de $\epsilon \cdot G$ mencionado anteriormente, esta ecuación se reduce a:

$$D_W = 278 \Delta A$$

3.3.1 Metodología

La solución Fricke consiste básicamente de una solución aireada de 0.392 g de sulfato de hierro amónico $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ y 0.058g de cloruro de sodio (NaCl), en una solución acuosa de ácido sulfúrico 0.4 molar. Debe prestarse atención esmerada a la pureza de los reactivos, de grado reactivo analítico y a la del agua, la cual debe ser tridestilada con dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) y permanganato de potasio (KMnO_4), debiendo conservarse el dosímetro Fricke en botellas ámbar, protegidas de la luz solar. También es esencial la limpieza del material y de las celdas de cuarzo del espectrofotómetro [57].

El dosímetro de Fricke tiene las siguientes limitaciones:

- Dosis: existe una relación lineal entre la dosis absorbida y la transformación química solamente entre 0.04 y 0.4 kGy.
- Tasa de dosis: la precisión cambia con la radiación después de 10^6 kGy/seg.
- Temperatura: la precisión de la medición es confiable solo entre 10 y 50 °C.

Además es extremadamente sensible a impurezas, particularmente a las orgánicas.

Una vez que se preparó la solución de Fricke se determinan las dosis que se requieren irradiar para hacer la dosimetría. Se deben de escoger 5 dosis dentro del intervalo útil, para luego hacer los cálculos y determinar los tiempos de irradiación para los 5 puntos. La razón de escoger 5 puntos es la de construir una curva de calibración.

3.3.2 Dosimetría

La dosimetría se realizó el 4 de diciembre del 2002 y para esta fecha la actividad de fuente fue de 287.113 Ci, con una tasa de dosis de 0.245666 kGy/h (4.071 h/kGy). Las dosis elegidas para realizar la dosimetría se muestran en la Tabla II.

Tabla II.- Dosis de irradiación

No. tiempo	Dosis (kGy)
1	0.10
2	0.15
3	0.20
4	0.25
5	0.30

Una vez que se determinaron las dosis para la dosimetría se calculó el tiempo de la siguiente manera:

$$t = \frac{kGy}{kGy/h}$$

3.3.3 Lectura del Dosímetro de Fricke

El análisis del dosímetro de Fricke, después de irradiarse, se realizó en un espectrofotómetro de alta precisión, que puede medir valores de absorbancia mayores a 2 con un error de $\pm 1\%$ en la región de 300 nm. Se usaron celdas de cuarzo con un espesor de 5 a 10 mm, para medir la absorbancia de la solución.

3.3.4 Irradiación y Procedimientos de Medición

Para irradiar el dosímetro de Fricke, la solución se vació en ampulas con capacidad de 5 ml, las cuales estaban escrupulosamente limpias. Es importante mencionar que se irradiaron 3 muestras en el mismo evento, por cada dosis de irradiación. En este caso se utilizó un portamuestras diseñado para estos casos, el cual es un soporte triple de aluminio en el cual se colocaron las tres muestras en las cavidades del soporte (Figura 12). De esta manera se irradiaron 15 muestras a 5 diferentes dosis.

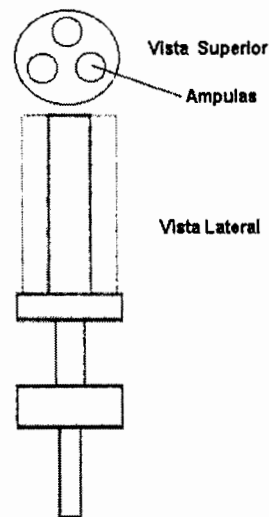


Figura 12.- Soporte Triple de Aluminio para el GC-220

Para irradiar las muestras se colocaron en la cámara de reacción, de la misma manera que se realizó para el irradiador industrial, pero en este caso se colocaron en la cavidad del irradiador Gammacell. Una vez que terminó el tiempo de irradiación, las muestras se colocaron en el espectrofotómetro ya calibrado, para leer su absorbancia y calcular la dosis absorbida mediante los cálculos mencionados anteriormente.

La curva de calibración se muestra en la Figura 13. Una vez que se obtuvieron estos datos se hicieron los cálculos de tiempos para irradiar las muestras a 50, 75 y 100 kGy y que se muestran en la Tabla III.

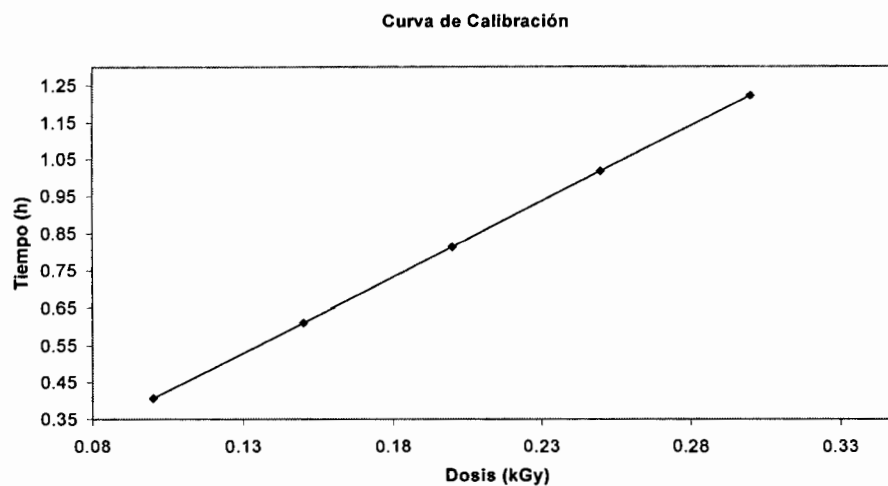


Figura 13.- Curva de calibración para el gammacel

Tabla III.- Tiempos de irradiación

Dosis (kGy)	Tiempo (h)
50	201.05
75	301.5
100	402.1

3.4 Caracterización de las Formulaciones Irradiadas con Gammas

3.4.1 Elongación

Las probetas irradiadas se caracterizaron mediante el % de elongación en una máquina Universal Tinius Olsen CEFR-49 con una separación de mordazas de 2.5 mm. Se trabajó a velocidad de 20 in/min. (500 mm/min.) de acuerdo a la ASTM D-638 [58]. Para las mediciones de ancho y espesor de las probetas se utilizó un Calibrador DIGIMATIC CEF-16. Esta prueba se hizo con la intención de conocer el comportamiento de la elongación de las formulaciones antes y después de irradiadas a varias dosis y a las diferentes atmósferas.

3.4.2 Porcentaje de Gel

Se utilizaron cartuchos de celulosa para extracción soxhlet de 10 x 50 mm, los cuales se introdujeron en la estufa por dos horas a 100°C, posteriormente se dejaron enfriar en un desecador y finalmente se pesaron hasta obtener peso constante de cada cartucho.

Después de tener los cartuchos a peso constante se les añadió 1.0 gr de muestra y se colocaron en un sistema de extracción soxhlet. Se utilizaron 40 ml de Tetrahidrofurano (THF) grado espectroscópico como solvente; la temperatura utilizada para cada sistema fue la necesaria para obtener un flujo de aproximadamente 100 gotas por minuto en los cartuchos. Cada extracción tuvo una duración de 24 h y el proceso de condensación de solvente estuvo provisto de un baño de hielo.

Los cartuchos que contenían el gel, se introdujeron en una estufa de vacío a 60 °C para evaporar el exceso de solvente. Considerando los componentes insolubles en la formulación,

se hicieron los cálculos correspondientes para el porcentaje de gel gravimétrico, mediante la ecuación representativa para el mismo:

$$\text{Porcentaje de Gel} = \frac{\text{Peso del Cartucho con Gel} - \text{Peso del Cartucho}}{\text{Peso de la Muestra}} * 100$$

3.4.3 Espectroscopia Infrarroja

La evaluación de IR se realizó mediante el accesorio de ATR (reflectancia total atenuada) acoplado al espectrofotómetro de infrarrojo Nicolet Nexus 470 FT-IR E.S.P. De los espectros obtenidos se evaluó el índice de polienos, considerando la formación de dobles enlaces, mediante la banda de 1599 cm^{-1} y tomando como referencia la banda de 980 cm^{-1} .

3.4.4 Evolución de HCl

Esta prueba se llevó a cabo utilizando un baño recirculador de aceite de silicón (Polidimetilsiloxano) para altas temperaturas, en el cual se colocó un tubo portamuestras conteniendo 1 gr de material; junto al tubo de muestra se colocó un serpentín para pre-calentar un flujo de aire de 100 ml/min, utilizado como flujo de arrastre de volátiles. 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 el sistema para la obtención de la evolución del HCl.

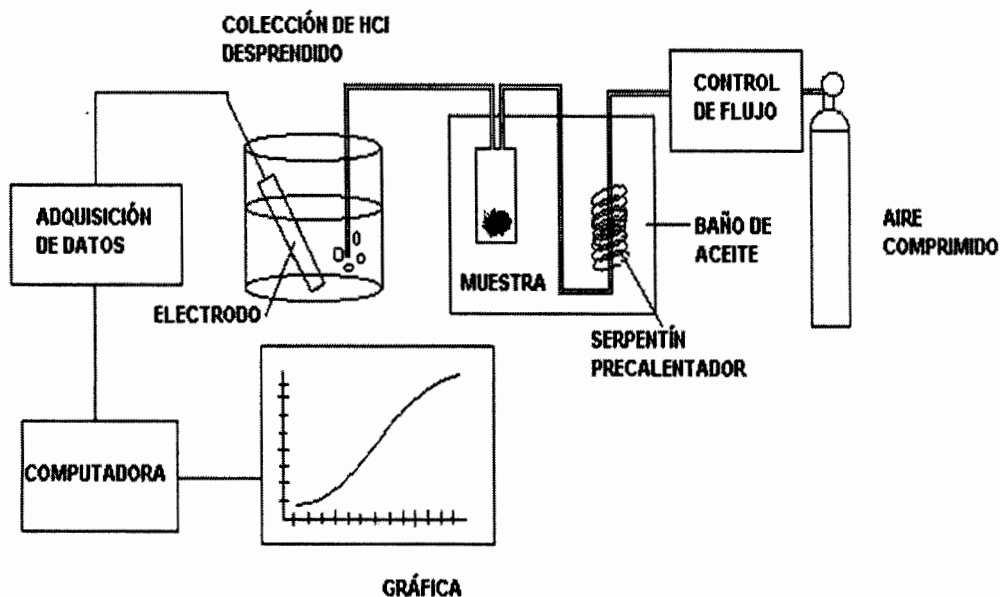


Figura 14.- Esquema del sistema de degradación para medir evolución de HCl.

3.4.5 Luminiscencia

Se colocó cada muestra en una celda provista de una ventana de vidrio de cuarzo, por el cual se le incidió el haz de luz. En este análisis la emisión de luz se obtuvo a dos longitudes de onda de excitación: 280 y 360 nm, con una abertura de rejilla de excitación de 9 y una abertura de emisión de 4. El equipo utilizado fue un Espectrofotómetro de Quimiluminiscencia Perkin Elmer modelo LS50B.

3.4.6 Análisis Termomecánico

Se evaluó el módulo de Young (E^*) mediante análisis termomecánico (TMA). Este módulo fue determinado en un instrumento termomecánico, utilizando un accesorio de flexión a una temperatura constante de 30 °C, variando la carga en las muestras, desde 0.1 hasta 1 N, pero utilizando solo un valor para los cálculos. El instrumento es un TMA 2940 de TA Instruments y se utilizó la siguiente ecuación [59]:

$$E^* = \frac{FL^3}{4CD^3Y}$$

donde C= ancho de la muestras (cm), L= longitud que hay entre los soportes del portamuestra (cm), D= espesor de la muestra (cm), F= carga en la muestra (kg), Y= deflexión de la muestra bajo carga.

3.4.7 Estabilidad Térmica.

La estabilidad térmica de las formulaciones después de su irradiación se evaluó mediante cambios de color y en su módulo de Young (E^*), después de introducir las muestras a un horno automático a 5 diferentes tiempos de tratamiento térmico, hasta completar 48 h, a una temperatura de 120 °C.

3.5 Preparación de los cables

3.5.1 Formulaciones

Se prepararon dos formulaciones que fueron PVC + Pb + TMPTMA y PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA en base a una formulación típica para recubrimiento de cables, que fue proporcionada por la industria. Los materiales utilizados se encuentran en la sección 3.1.1.

3.5.2 Mezclado

La preparación de las formulaciones se inició con un mezclado inicial de materiales, utilizando un pequeño mezclador eléctrico de laboratorio, obteniendo un material con una consistencia de pasta, por la presencia del plastificante líquido.

3.5.3 Procesamiento

Se llevó a cabo la extrusión del material utilizando un extrusor Killion modelo KTS-100 monohusillo con cabezal de mezclado y relación $L/D = 24$, a una velocidad de 45 rpm,

equipado con tres zonas de calentamiento (zona 1: T = 130°C, zona 2: T = 140 °C y zona 3: T = 150°C). Finalmente, el material obtenido se introdujo en un molino de cuchillas para ser obtenido en pequeños trozos y posteriormente extruir el cable de calibre 22 AWG. Este se procesó en un extrusor de termoplásticos marca ROYLE monohusillo con relación L/D = 24, a una velocidad de 36 rpm, equipado con cuatro zonas de calentamiento (zona 1: T = 145 °C, zona 2: T = 149 °C, zona 3: T = 155 °C y zona 4: T = 160 °C).

3.6 Dosimetría e Irradiación en el Acelerador de Electrones Dynamitron

3.6.1 Calibración de los Dosímetros.

Se realizó la calibración de los dosímetros de alanina (pellets) y película de tinte radiocrómico (Ris0 B3) para obtener una dosis de referencia. Esta calibración se realizó en el sistema automático computarizado para bajas dosis (LMS3), desarrollado en las instalaciones del acelerador. La irradiación se realizó a una energía de 5 MeV, corriente de 5 mA y un barrido de ventana de 100 %. La Tabla IV muestra las dosis requeridas y sus condiciones de irradiación para obtener cada una de ellas.

Tabla IV.- Condiciones de irradiación de pellets de alanina

Dosis (kGy)	Corriente (mA)	Velocidad bajo el haz de electrones (in/seg)
2	5	13
5	5	5.2
10	5	2.6
20	5	1.3
40	5	0.65
50	5	0.52
60	5	0.43
70	5	0.37
80	5	0.33

Una vez que se irradiaron los dosímetros se procedió a la lectura de cada uno de ellos. Los dosímetros de pellets de alanina se leyeron en un espectrómetro de resonancia paramagnética

electrónica (EPR) Bucker A-Scan. Los dosímetros de película se leyeron en un espectrofotómetro de luz ultravioleta Genesis 20.

3.6.2 Dosimetría Realizada en el Dynamitron

Se realizó la dosimetría junto con muestras de cable de las dos formulaciones, en esta ocasión la dosimetría se realizó en el sistema de transportación por carros; como se mencionó, a una energía de 5 MeV, corriente de 5 mA, barrido de ventana del 100 % y con una velocidad de 5.4 ft/min, de tal forma que en la Tabla V se encuentran las condiciones de irradiación.

Tabla V.- Vueltas bajo el haz para obtener la dosis requerida.

Dosis requerida (kGy)	Vueltas bajo el haz
25	1
50	2
75	3
100	4
125	5
150	6

3.6.3 Efecto de la Dosis en los Cables

Considerando la dosimetría, se realizó un barrido de dosis a pequeñas muestras de cables, anexando dosímetros, de tal manera que los valores de dosis detectados por ellos se muestran en la Tabla VI. La evaluación de la irradiación de los cables se realizó para identificar la dosis apropiada para todo el cable y la técnica utilizada para decidir el óptimo fue el % de gel obtenido en los recubrimientos de los cables.

Tabla VI.- Dosis obtenidas para las formulaciones de Plomo y CaZn

Plomo	Ca/Zn
Dosis (kGy)	Dosis (kGy)
23	24
45	46
63	65
109	99
81	80
140	133
106	114
126	130
175	168
211	200
250	234
285	265

3.6.4 Efecto de la Tasa de Dosis en el Cable

El material fue irradiado a 5 diferentes tasas de dosis con una energía de 5 MeV, barrido de ventana de 100 % y 10 pasos bajo el haz, variando la corriente del acelerador (determina la tasa) como se muestra en la Tabla VII, para aplicar 200 kGy totales.

Tabla VII.- Condiciones de irradiación a diferente tasa de dosis

Corriente	Velocidad (ft/min)	Pasos bajo el haz
1.5	2	10
5	6.5	10
10	13	10
20	26	10
30	39	10

Una vez mas, para evaluar el efecto de la tasa de dosis se midió el contenido de gel en las muestras irradiadas y de esta forma seleccionar la tasa de dosis para irradiar los materiales en el sistema industrial.

3.6.5 Irradiación Industrial en Dynamitron

Finalmente, después de las pruebas selectivas, las condiciones de la irradiación industrial fueron: energía de 3 MeV, corriente de 30 mA, velocidad de la línea de 259 ft/min. (Velocidad del cable necesaria para pasar debajo del haz de electrones y obtener los 200 kGy) y un barrido de ventana del 100 %.

3.7 Caracterización de los Cables Irradiados

En esta sección las muestras de cable fueron introducidas en un molino de muestras de laboratorio, para plásticos, hasta obtener un molido de tamaño de malla 60. La caracterización de estos materiales, como el Porciento de Gel, Espectroscopia Infrarroja, Evolución de HCl, Luminiscencia y Estabilidad Térmica, se realizó de manera similar a la caracterización realizada con las muestras irradiadas con gammas (sección 3.4).

3.7.1 Análisis Termomecánico

Se evaluó el módulo tensil mediante el análisis termomecánico. Este módulo fue determinado por tensión en un instrumento termomecánico a una temperatura constante de 30 °C, variando la carga en las muestras, desde 0.1 hasta 1 N. El instrumento es un TMA 2940 de TA Instruments, equipado con un accesorio de tensión para películas o fibras [60]. Se utilizó la siguiente ecuación:

$$E^* = \Delta S / \Delta E$$

Donde:

E^* = módulo tensil

ΔS = es el esfuerzo [($S = F/A$)

S = esfuerzo tensil

F = Fuerza (N)

A = área de la sección transversal (m^2)

ΔE = deformación ($\Delta L / \Delta o$) [ΔL = deformación actual (μ o mm) y Δo = tamaño original]

3.8 Vida Útil de Materiales Seleccionados

Como resultado de los estudios con irradiación gamma y electrones, se seleccionó una formulación que responde de manera similar a la tradicional de plomo y solamente este par fueron evaluadas en cuanto a su comportamiento de estabilidad y predicción de vida útil. Por lo tanto, muestras de las formulaciones de CaZn (2:1) + TMPTMA y PVC + Pb + TMPTMA irradiadas tanto con electrones como con radiación gamma, fueron sometidas a caracterización específica, para predecir su vida útil como recubrimiento de cables.

3.8.1 Fotoestabilidad

3.8.1.1 Intemperismo

Las muestras tanto irradiadas con rayos gamma como con electrones acelerados, fueron sometidas a la intemperie durante 15 semanas, para luego evaluar variaciones en propiedades. Las muestras se colocaron en paneles metálicos, sostenidas en placas portamuestras que permitían la irradiación de una parte del material. Los paneles fueron expuestos al ambiente, manteniendo siempre la posición necesaria para una inclinación tal que estuvo perpendicular al recorrido del sol (una posición por mes).

3.8.1.2 Envejecimiento Acelerado

Para el tratamiento acelerado, las muestras se expusieron en una cámara de envejecimiento acelerado QUV/SE de la Compañía Q-Panel, equipada con lámparas UVA (340 nm) con un nivel de irradiación de 0.63 W/m^2 . Las muestras fueron expuestas a ciclos que consistían de 4 horas de irradiación a 50°C , seguidas de 4 horas de condensación a 60°C (ASTM G 53-88), durante 8 semanas.

3.8.2 Caracterización de las Cables Sometidos a Fotoestabilidad

La caracterización de las muestras sometidas a fotoestabilidad constó de medir su módulo tensil como se describe en la sección 3.6.1.

3.8.3 Energías de Activación

El cálculo de energías de activación (E_a) se llevó a cabo mediante pruebas de análisis termogravimétrico (TGA), utilizando un equipo Analizador Termogravimétrico DuPont modelo 951, variando las rampas de calentamiento de 2.5, 5, 10,15 hasta 20 C/min. en un intervalo de temperatura de 30 a 600 °C. Se mantuvo un flujo de 100 cc/min. de nitrógeno, con el fin de conocer la energía (temperatura) necesaria para activar el proceso de degradación o eliminación de HCl, siguiendo las indicaciones de una norma ASTM [61].

3.8.4 Análisis Dinámico Mecánico (Superposición Tiempo-Temperatura)

El estudio de superposición tiempo-temperatura se llevó a cabo en un equipo DMA TA Instruments modelo 983, mediante el método de multifrecuencias (0.025, 0.1, 1, 2.5 y 5 Hz) [62]. Las 5 frecuencias se evaluaron cada 5°C, durante el intervalo de -40 a 50 °C. A continuación se describen los fundamentos de superposición tiempo-temperatura.

3.8.4.1 Fundamentos de Superposición Tiempo-Temperatura

La superposición tiempo-temperatura es utilizada para predecir la vida útil, o pérdida de propiedades físicas de un material a través del tiempo, no involucra efectos químicos o de intemperismo, solamente relajación molecular, aprovechando la equivalencia entre el tiempo (o frecuencia) y la temperatura. Se ha demostrado que los datos viscoelásticos obtenidos a una temperatura pueden superponerse en datos obtenidos a otra temperatura diferente, simplemente desplazando una de las curvas a lo largo del eje de tiempo (o frecuencia).

El principio de la superposición esta basado en los procesos involucrados en la relajación o rearreglos moleculares que ocurren a altas temperaturas y el tiempo sobre el cual estos procesos ocurren, de tal manera que se pueden realizar mediciones a temperaturas elevadas y

superponer los datos a bajas temperaturas. Así el cambio viscoelástico ocurre relativamente rápido a temperaturas más altas, como si el cambio hubiera ocurrido a tiempos más largos o frecuencias más bajas simplemente cambiando los datos con respecto al tiempo o frecuencia.

Los datos viscoelásticos se colectan mediante experimentos a frecuencias múltiples y seleccionando una curva de referencia y desplazando otra serie de datos con respecto al tiempo, se puede generar la curva maestra. La curva maestra es de gran valor ya que cubre tiempos o frecuencias fuera del intervalo de tiempo accesible por experimentos.

El grado del desplazamiento horizontal requerido para cambiar un conjunto de datos sobre una referencia, se describe matemáticamente con respecto a la temperatura. Dos modelos son los que se usan comúnmente y el primero de estos es la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF) [63]:

$$\log a_t = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

En esta ecuación, T_0 es la temperatura de referencia (comúnmente T_0 es la temperatura de transición vítrea), C_1 y C_2 son constantes, T es la temperatura a la que se realizó la medición y a_t es el factor de desplazamiento. La temperatura esta dada en kelvin.

La ecuación WLF se utiliza para describir el comportamiento de tiempo-temperatura de un polímero en la región de la transición vítrea, considerando que, en esta región, la fracción de volumen aumenta linealmente con respecto a la temperatura. Este modelo también asume que como el volumen libre del material incrementa, su viscosidad rápidamente disminuye.

El otro modelo que normalmente se usa es el de Arrhenius, este modelo relaciona el factor de cambio con respecto a la temperatura mediante la siguiente ecuación:

$$\log a_t = \frac{E}{R(T - T_0)}$$

En esta ecuación, E es la energía de activación asociada a la transición de relajación, R la constante de los gases ($R = 8.314 \text{ J/mol C}$), T es la temperatura de la medida, T_0 la temperatura de la referencia y a_t el factor de desplazamiento basado en el tiempo. La ecuación de Arrhenius describe los eventos viscoelásticos asociados con las relajaciones de transiciones

β y γ ó para las transiciones vítreas asociadas con polímeros semicristalinos. Frecuentemente, se usa para obtener la energía de activación asociada con la de transición vítrea.

Fijando el factor de cambio, determinado experimentalmente, a un modelo matemático la curva maestra puede ser desplazada a cualquier temperatura. Así, los datos que fueron colectados y referenciados a alta temperatura, pueden desplazarse a baja temperatura o viceversa.

CAPITULO 4.- PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo son presentados y discutidos los resultados correspondientes a la dosimetría e irradiación de las muestras en los dos irradiadores gamma de ^{60}Co y del Dynamitrón para electrones, empleados en este trabajo de investigación, así como la caracterización realizada para las formulaciones en todos sus diferentes tratamientos. La forma de revisar los resultados es la siguiente: primero se revisarán la dosimetría y la irradiación de las muestras, después se revisarán los resultados obtenidos por las diferentes técnicas para cada formulación y al final se obtendrán conclusiones parciales para cada una de ellas.

4.1 Dosimetría e Irradiación en las dos fuentes de Irradiación

4.1.1 Dosimetría en el Irradiador Industrial JS-6500 (tasa de dosis alta)

La irradiación de las muestras se realizó en un irradiador industrial de radiación gamma de ^{60}Co JS-6500 AECL, el cual pertenece al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Antes de irradiar las muestras de PVC, se llevó a cabo un estudio de dosimetría para evaluar la homogeneidad y el tiempo necesario para obtener una dosis específica; dicha dosimetría se realizó mediante dos métodos. El primero fue un cálculo que utiliza un programa computacional, que calcula la tasa de dosis para un punto específico o el promedio de un campo en cualquier posición, dentro de la cámara de irradiación. Este programa requiere del conocimiento de la actividad, características y distribución de los lápices de ^{60}Co , que forman la fuente de radiación, además de la fecha y posición (coordenadas) donde se requiere evaluar la tasa de dosis. Las coordenadas de los dosímetros, se muestran en la Tabla VIII.

Tabla VIII.- Coordenadas de los dosímetros

Coordenadas	Distancia Fuente-Dosímetro (m)			
	Exterior	Frontal	Medio	Posterior
X	-1.15	-1.20	-1.23	-1.26
Y	0	0	-0.028 y 0.028	0
Z	-0.24	-0.24	-0.24	-0.24

Nota: los valores negativos son por estar ubicados en la parte posterior de la fuente

Esta prueba se realizó el 8 de mayo del 2002; tomando en cuenta que la computadora también calcula la actividad de la fuente según el día de la prueba, la cuál para ese día fue de 22,903.934 TBq (619,248.3 Ci). Se debe mencionar que la actividad se atenúa un 30% al pasar por los contenedores de productos industriales, por lo que el valor calculado debe ajustarse en este porcentaje. Los resultados de la rapidez de dosis se muestran en la Tabla IX.

Tabla IX.- Rapidez de dosis calculada

Dosímetro	Rapidez de dosis (kGy/h)
Exterior	3.01
Frontal	2.7
Medio	2.6
Posterior	2.56

En este caso se demuestra que hay diferencias significativas entre los dosímetros exterior y el posterior de 0.45 kGy/h, indicando que la radiación en el contenedor no es muy homogénea, por lo que hace necesario el rotar la cámara de reacción 180° (a la mitad del tiempo de exposición) para homogenizar la dosis en las muestras.

En el caso de la evaluación experimental de la dosimetría, se tuvo que calcular el tiempo de irradiación; utilizando el No. de consola, que se multiplica por el número de contenedores (para irradiación industrial) que pasaron durante la irradiación, por el tiempo del recorrido de los contenedores, que es de 2.6 min., resultando en un tiempo de 8.0825 h. Los resultados que se muestran en la Tabla X indican las lecturas de los dosímetros medidos en dos equipos diferentes (modelos 520 y 524) y la conversión a kGy (mediante tabla de lectura-dosis), además de la rapidez de dosis medida, obtenida al involucrar el tiempo de irradiación.

Tabla X.- Resultados experimentales de dosimetría

Dosímetros	Lecturas		Dosis (kGy)		Promedio (kGy)	Rapidez de dosis (kGy/h)
	1	2	1	2		
Exterior	652	604	28.5	26.1	27.3	3.37
Frontal (interior)	608	556	25.7	23.9	24.8	3.06
Medio	569	520	23.7	22.4	23.1	2.85
Posterior	460	410	18.9	18.5	18.7	2.31

Finalmente, se calculó la rapidez de dosis en el contenedor, utilizando un promedio de los datos obtenidos y que corresponde a 2.8 kGy/h de rapidez de dosis promedio en el contenedor. En el caso del método de cálculo teórico, la rapidez de dosis promedio fue de 2.7 kGy/h, indicando que no hay mucha diferencia entre ambos resultados. Por tanto, la tasa de dosis medida experimentalmente se considera un valor más real para el campo de exposición evaluado, razón por la que se tomó como referencia para calcular el tiempo necesario para aplicar las dosis de interés.

4.1.2 Irradiación de las Muestras en el Irradiador Industrial JS-6500 AECL

Con base en la tasa de dosis medida, se hicieron los cálculos para determinar los tiempos de irradiación de las probetas, necesarios para aplicar las dosis de 50, 75 y 100 kGy. Los tiempos calculados se muestran en la Tabla XI.

Tabla XI.- Tiempo necesario para obtener las dosis requeridas

Dosis (kGy)	Tiempo (horas)
100	36
75	27
50	18

Las probetas irradiadas mostraron cambios de color en tonos grises. La coloración de las muestras se debe a la interacción de la radiación con el PVC y sus aditivos.

4.1.3 Dosimetría del Irradiador de Investigación Gammacell 220 (tasa de dosis baja)

La dosimetría se realizó utilizando el dosímetro de Fricke, el 4 de diciembre del 2002 y para esta fecha la actividad de fuente fue de 10.6232 TBq (287.113 Ci). Las dosis elegidas y el tiempo necesario de irradiación para realizar la dosimetría se muestran en la Tabla XII.

Tabla XII.- Tiempo de irradiación (4 diciembre 2002)

Dosis (kGy)	Tiempo (min:seg)
0.10	24:25
0.15	36:38
0.20	48:52
0.25	61:5
0.30	73:16

Una vez realizadas estas irradiaciones la dosis se calcula a partir de la absorbancia con ambos espectrofotómetros (como se menciona en el capítulo 3), estas dosis se encuentran en la Tabla XIII, los datos están ordenados según se irradió la solución dosimétrica en los tubos correspondientes. También se encuentra la comparación de las dosis, en donde se observa que las dosis obtenidas son menores a las dosis estimadas por decaimiento (calculadas) y su relación en % (variación) fue en todos los casos negativa, por lo que hizo necesario corregirlas por temperatura y geometría.

Tabla XIII.- Comparación (%) de la dosis calculada (D) y las medidas (Dw) en VARIAN 634 y UNICAM UV4-200

Tubo No.	D Gy	Dw(Gy)		D/Dw (%)		Tubo No.	D Gy	Dw(Gy)		D7Dw (%)	
		VAR	UV4	VAR	UV4			VAR	UV4	VAR	UV4
1	100	91	90	-8.54	-9.93	10	250	221	220	-11.48	-11.82
2	100	92	92	-7.70	-7.98	11	250	240	221	-3.70	-11.48
3	100	92	90	-7.98	-9.65	12	250	221	220	-11.60	-11.71
4	150	136	133	-8.81	-10.85	13	300	288	266	-3.90	-11.04
5	150	137	134	-8.26	-10.11	14	300	288	268	-3.72	-10.48
6	150	137	134	-8.45	-10.67	15	300	268	269	-10.39	-10.21
7	200	192	177	-3.54	-11.18	16	100		91		-8.54
8	200	191	179	-4.09	-10.21	17	100		90		-9.65
9	200	192	178	-3.81	-10.63	18	100		90		-9.65

A) Corrección por temperatura

Para corregir por temperatura, en la cual se ven afectados los parámetros (ϵ_t) coeficiente de extinción molar y (G_t) rendimiento radiolítico, se aplicó la fórmula:

$$(\epsilon_t \cdot G_t) = 352 \times 10^{-6} [1 + 0.007(T - 25)] \times [1 + 0.0015(T' - 25)]$$

donde:

T = Temperatura de la solución dosimétrica durante la lectura espectrofotométrica en °C, en la que se afecta (ϵ).

T' = Temperatura de irradiación en °C que afecta al valor (G)

La fórmula es válida para temperaturas de irradiación de 10 a 60 °C y de 15 a 35 °C como temperatura durante la medición de la absorbancia. En nuestro caso la temperatura de irradiación y la de medición de la absorbancia fueron un poco menores ($T \cong 8$ °C y $T' \cong 12$ °C) a las especificadas en el ASTM E 1026-95 [56]; dada la época en que se realizó la dosimetría (diciembre) por lo que se calcularon con la fórmula anterior los factores de corrección, considerando $T = 10$ °C y $T' = 15$ °C.

En la Tabla XIV se indica el cálculo del factor para la misma temperatura, que es el inverso del valor de la fórmula anterior dadas las constantes de la fórmula $D_F = \Delta A / (\rho \cdot \epsilon \cdot G \cdot d) = Gy$ descrita en el Capítulo 3. El factor fue mayor cuando se leyó la absorbancia (C1) que al realizar la irradiación (C2). Al evaluar ambos procesos el factor fue mayor (C3) que los factores individuales C1 y C2 (efecto sinérgico). A medida que la temperatura disminuye el efecto fue más significativo. En la última fila (D) se calcularon los factores para las dos temperaturas antes mencionadas; el factor de corrección por temperatura, por el que debe multiplicarse la dosis obtenida fue 1.100 (10 %).

Tabla XIV.- Factor de corrección

T (°C)	C	SP	IRR	B1	B2	C1	C2	B3	C3
	T-25	A1	A2	1+A1	1+A2	1/B1	1/B2	B1*B2	1/B3
10	-15	-0.105	-0.0225	0.8950	0.9775	1.1173	1.0230	0.8749	1.1430
15	-10	-0.070	-0.0150	0.9300	0.9850	1.0753	1.0152	0.9161	1.0916
D				0.9300	0.9775	1.0753	1.0230	0.9091	1.1000

B) Corrección por geometría

1.- Distribución de dosis: Dado que la altura de la solución dosimétrica en los tubos fue menor a 7 cm, y considerando el gráfico de distribución de dosis [63], el cual se encuentra en la Figura 1 del anexo, se observa que para nuestro caso, no llega a la región en donde

disminuye la dosis en un 5% (95 % del gráfico), por lo que este factor fue aproximadamente del 1 %, es decir, entre el 98 y 100 %).

2.- Blindaje: Ya que se utilizaron tubos de vidrio y el soporte triple de aluminio, ambos con un espesor aproximado de 0.001m, el factor por atenuación (Fa) se calculó de acuerdo a la fórmula:

$$Fa = e^{-\mu x}$$

donde:

μ = Coeficiente de atenuación lineal (cm^{-1})

x = Espesor del material que atraviesa la radiación (cm)

Al – (^{60}Co): $\mu = 0.1502 \text{ cm}^{-1}$, Fa: 0.985 (1.5%)

Vidrio – (^{60}Co): $\mu = 0.1232 \text{ cm}^{-1}$. Fa: 0.988 (1.2%)

$$Fa \cong 0.97307 \cong 2.7 \%$$

El dosímetro de Fricke requiere de un tubo o recipiente de vidrio de al menos 0.008 m de espesor para tener equilibrio electrónico con los fotones gamma del ^{60}Co . El espesor es en la mayoría de estos tubos de 0.001m, el adecuado para cumplir con este requisito (geometría). Este factor podría no ser considerado, siempre y cuando el soporte triple y el tubo de vidrio se empleen para evaluar la dosis con otros dosímetros. Por lo tanto, el factor de corrección por geometría estimado en el centro de la cámara de irradiación fue del 2.5 % (1.025).

En el Figura 2 del anexo se encuentran los resultados de la dosis promedio sin corrección, corregidos por temperatura, corregidos por geometría y por ambos con cada espectrofotómetro. Se consideró conveniente obtener el coeficiente de correlación, y el comportamiento en los dos espectrofotómetros fue de prácticamente 1.00, lo que indica que son rectas las cuales al extrapolarlas pasan por el origen. Por lo anterior, se calculó la pendiente promedio de los 18 valores obtenidos en cada fase de la dosimetría, con cada equipo, dividiendo la dosis entre su tiempo de irradiación correspondiente (tasa de dosis), como se indica en la Tabla XV.

Tabla XV.- Tasa de dosis determinada en ambos espectrofotómetros

Corrección Espectrofotómetro	No corrección		Temperatura		Geometría		Ambas	
	VAR	UV4	VAR	UV4	VAR	UV4	VAR	UV4
Gy/min	3.8048	3.6625	4.1852	4.0288	3.902	3.756	4.2925	4.1320
KGy/h	0.22829	0.21977	0.25111	0.24173	0.23414	0.22539	0.25755	0.24792

Como se observa, al usar la solución de Fricke, aunque está considerado como dosímetro de referencia, su precisión se afecta al no cumplir con los requisitos establecidos de temperatura y geometría o si no se tiene cuidado de tomar estos datos para hacer las correcciones adecuadas. La temperatura de irradiación afecta a los valores de rendimiento radiolítico (G), la medición de la absorbancia y el coeficiente de extinción molar (ϵ), que son de los parámetros más importantes. La geometría también tiene su importancia en esta evaluación, el blindaje producido por el soporte del dosímetro altera en un 1.0 % y la ubicación del dosímetro en la cámara de irradiación del GC-220 en 1.5 %. De estos dos parámetros, el segundo fue el más importante ya que depende del volumen de la solución y el diámetro del tubo utilizados, explicado al observar el gráfico de distribución de dosis del GC-220 (Figura 1 del anexo). La tasa de dosis promedio al 6 de diciembre del 2002, calculada y corregida por temperatura y geometría con el VARIAN fueron respectivamente de 4.0940, 4.2925 y 4.132 Gy/min y para el UNICAM UV4 de 0.2454, 0.25755 y 0.24792 kGy/h.

4.1.4 Irradiación de las muestras en el Irradiador Gammacell 220 (tasa de dosis baja)

Una vez que se obtuvieron estos datos, se hicieron los cálculos para irradiar las muestras a 50, 75 y 100 kGy. Estos cálculos se realizaron de la misma manera que se hizo en la obtención de tiempos de irradiación a tasa de dosis alta utilizando el irradiador industrial JS6500. Los resultados se encuentran en la Tabla XVI.

Tabla XVI.- Tiempo de irradiación en Gammacell

Dosis (kGy)	Tiempo (h)
50	201.05
75	301.5
100	402.1

De esta manera se llega a la conclusión que las muestras irradiadas en el irradiador industrial JS-6500 fueron irradiadas a tasa de dosis alta (2.8 kGy/h) y las muestras irradiadas en el Gammacell 220 son muestras irradiadas a tasa de dosis baja (0.24 kGy/h).

4.2 Caracterización de las Formulaciones Estabilizadas con Aditivos de Plomo

4.2.1 Elongación

Se analizaron las probetas irradiadas para monitorear los cambios de elongación en las dos formulaciones, con y sin entrecruzante, considerando que, según Oproiu [64], es la propiedad más sensible a la irradiación. En la Figura 15 se muestran los resultados de las formulaciones de plomo, irradiadas en ambas atmósferas, argón y aire, a diferente tasa de dosis.

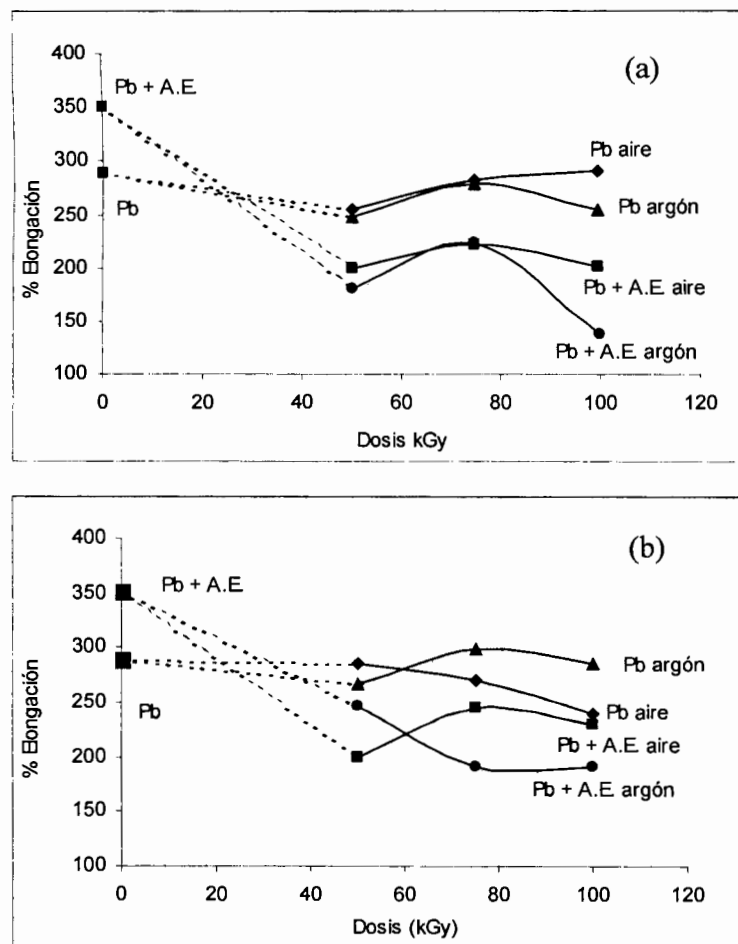
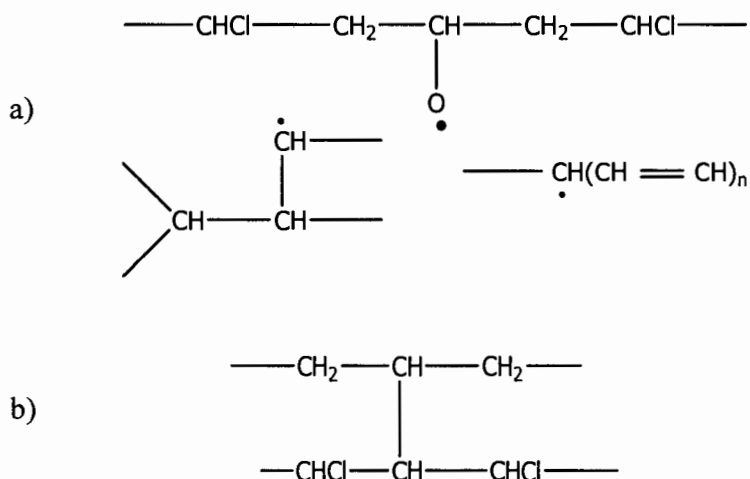


Figura 15.- Elongación de las formulaciones PVC+Pb y PVC+Pb+TMPTMA irradiadas a: (a) tasa de dosis baja y (b) tasa de dosis alta

En las gráficas se observa que las muestras no irradiadas (0 kGy) elongan más que las irradiadas, haciéndose más evidente en las muestras que contienen el TMPTMA, debido a que el agente entrecruzante actúa como plastificante, cuando las muestras aún no han sido irradiadas [6, 65]. Además, la muestra de PVC+Pb irradiada en aire a tasa de dosis baja (TDB) mostrada en la Figura 15(a), tiende a aumentar la elongación con la dosis de irradiación, sin embargo la misma muestra pero irradiada en argón aumenta su elongación hasta los 75 kGy para luego perderla a los 100 kGy. Lo anterior indica que en atmósfera de argón se está propiciando mayor entrecruzamiento, debido a la ausencia de oxígeno que interfiere en el proceso y genera radicales libres [66] como se observa en el Esquema 17. Las formulaciones sin el agente TMPTMA, antes y después de la irradiación, prácticamente no sufren cambios en su elongación.



Esquema 17.- a) Formación de radicales libres cuando se irradia PVC en presencia de aire y b) formación de entrecruzamiento al irradiar PVC en presencia de argón

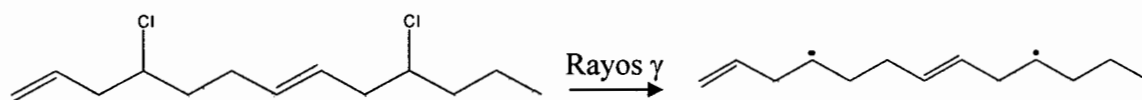
En la gráfica de la Figura 15(b) se encuentran los resultados de las muestras irradiadas a tasa de dosis alta (TDA), mostrando la misma tendencia general, de menor elongación en la formulación que contiene el TMPTMA, igual que en las muestras irradiadas a TDB. Aunque para la atmósfera de argón se observa una tendencia muy particular, diferente a las otras condiciones. También se observa que aún cuando las muestras sin agente entrecruzante presentan mayor elongación, la propiedad tiende a disminuir con la dosis, en aire.

En general, los resultados de elongación para las formulaciones que contienen el estabilizador de Pb, señalan que las muestras que tienen agente entrecruzante elongan menos que las que

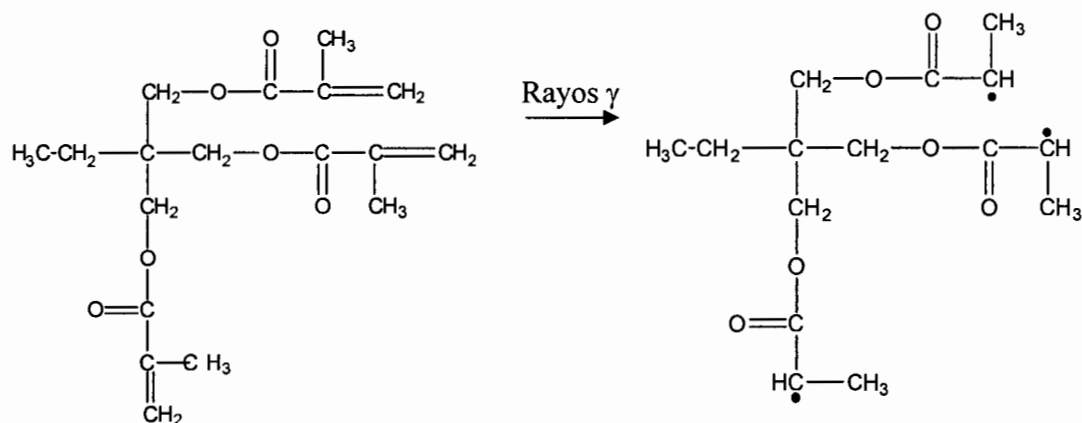
carecen de él, además de que exhiben una particularidad a 75 kGy de dosis. Esto indica que los efectos de entrecruzamiento y degradación se combinan de la mejor manera para no perder elongación (para la mayoría de los casos), además de que la tasa de dosis tiene un efecto considerable en la formulación. La tasa de dosis alta promueve diferencias poco notorias entre las tendencias de las muestras irradiadas a diferentes dosis y ambas atmósferas.

4.2.2 Porcentaje de Gel

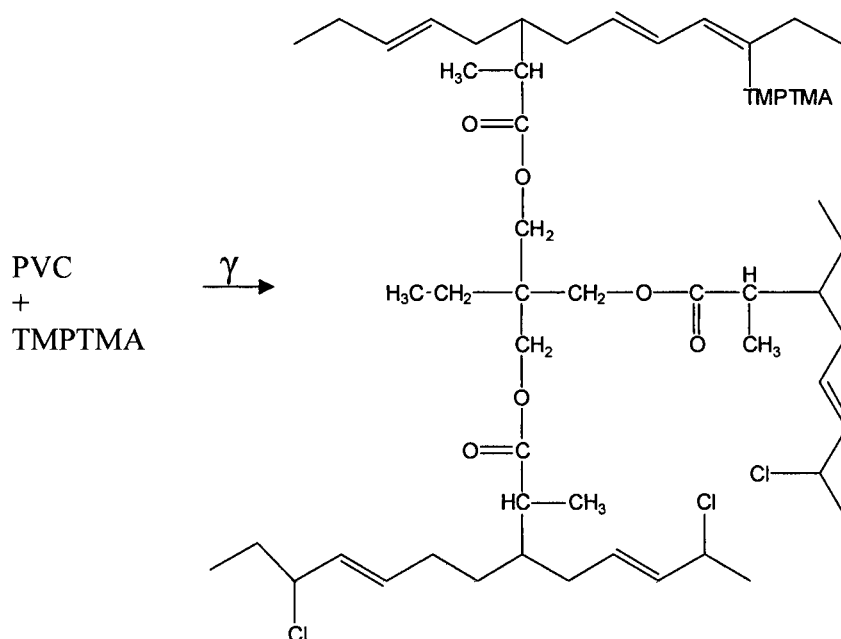
El PVC sometido a radiación gamma produce radicales libres (Esquema 18) y se entrecruza; por otro lado, el agente entrecruzante cuando es irradiado homopolimeriza (Esquema 19) y como resultado de la mezcla del PVC y el TMPTMA irradiados se forman redes interpenetradas con cadenas del polímero (Esquema 20), por lo tanto la solubilidad del polímero se reduce significativamente como se muestra en el Esquema. La fracción insoluble se evalúa como porcentaje de gel y se realizó para observar el entrecruzamiento del polímero con respecto a la dosis de irradiación.



Esquema 18.- Formación de radicales libres durante la irradiación de PVC

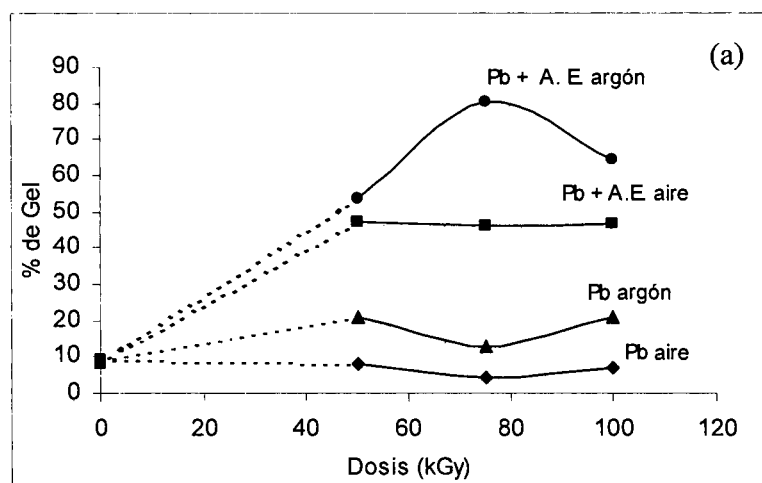


Esquema 19.- Homopolimerización del TMPTMA al irradiarse con fotones gamma.



Esquema 20.- Formación de redes poliméricas durante la irradiación de PVC + TMPTMA

Los resultados de porcentaje de gel para las muestras de PVC + Pb y PVC + Pb + TMPTMA se encuentran en las gráficas de la Figura 16. Se puede observar que los valores de las muestras no irradiadas (0 kGy), tienen entrecruzamiento de entre 0 y 10 % de gel, además también es claro que las muestras que contienen el AE obtienen mayor contenido de gel al ser irradiadas con respecto a su contraparte, confirmando lo observado por Youssef [6] en 2001.



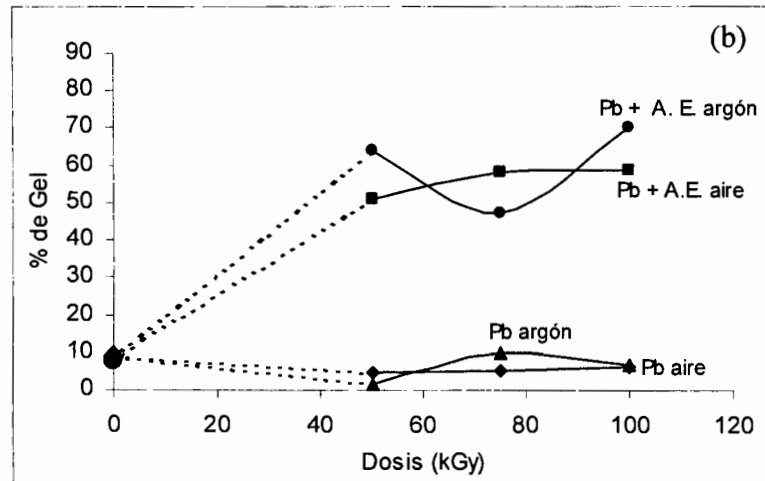


Figura 16.- Porcentaje de Gel de las formulaciones PVC+Pb y PVC+Pb+TMPTMA irradiadas a: (a) tasa de dosis baja y (b) tasa de dosis alta

En la Figura 16(a) se encuentran los porcentajes de gel obtenidos para las muestras irradiadas a TDB, en la cual la formulación de PVC + Pb irradiada en ambas atmósferas presentan una ligera disminución del gel a 75 kGy de dosis. Por otro lado, el % de gel prácticamente no cambia para la formulación con el agente entrecruzante irradiada en aire, en sus tres diferentes dosis, indicando que esta formulación es muy estable e independiente de la dosis de irradiación; sin embargo, la formulación irradiada en argón exhibe un incremento notorio a 75 kGy, dando como resultado un 75 % de gel. Lo anterior indica que la formulación con agente entrecruzante y la atmósfera de argón favorecen al proceso de entrecruzamiento, ya que esto no sucede con la muestra irradiada en aire, donde sólo se obtienen valores máximos de 50 % de gel.

Las muestras irradiadas a TDA (Figura 16(b)), presentan resultados que indican que la formulación que no contiene el agente entrecruzante irradiada en argón, aún a valores bajos de Gel, presenta un ligero incremento a 75 kGy; sin embargo, la muestra irradiada en aire prácticamente se mantiene constante. Por otro lado, la formulación con el agente entrecruzante irradiada en aire, muestra una tendencia congruente ya que el % de gel aumenta conforme aumenta la dosis de irradiación, aunque a partir de los 75 kGy este porcentaje se mantiene estable a un 60 % de gel; sin embargo, la muestra irradiada en argón tiene una disminución de un 60 hasta un 50 % de gel cuando la muestra se irradia a 75 kGy, valor que se recupera al irradiar la muestra a 100 kGy, obteniéndose un 70 % de gel. Es importante mencionar que por lo general la formulación que contiene el TMPTMA irradiada en aire, a ambas tasas de dosis,

40 minutos (tiempo de inducción), mientras que para la muestra irradiada a 100 kGy este tiempo de inducción se reduce, observándose dos etapas en el desprendimiento del HCl.

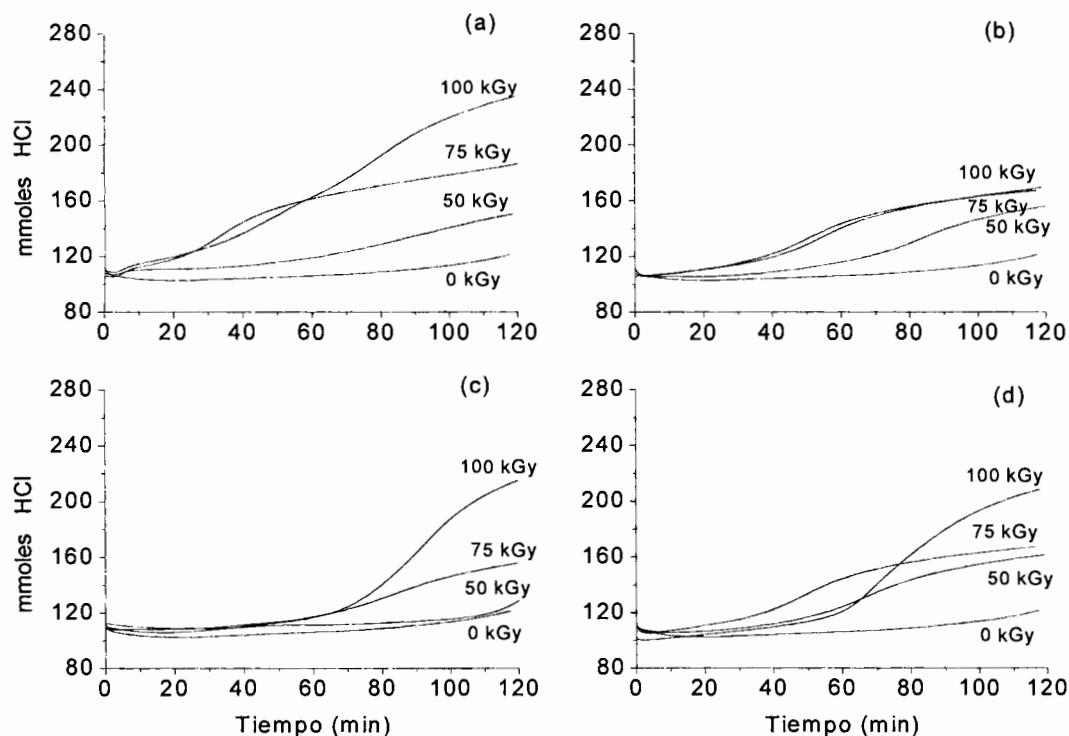


Figura 18.- Evolución de HCl de las muestras PVC+Pb, (a) irradiada en aire a TDB, (b) irradiada en aire a TDA, (c) irradiada en argón a TDB y (d) irradiada en argón a TDA

En la Figura 18(b) se observa la misma formulación pero irradiada a TDA también en aire, en este caso se observa un efecto sinérgico entre la tasa de dosis y el estabilizador de plomo para capturar HCl [69], debido a que el material no queda tan sensible a degradarse y no se observa una evolución considerable de HCl, la cual apenas es notoria cuando la muestra fue irradiada a 100 kGy. Comparando estos dos resultados con respecto a su tasa de dosis, se vuelve a confirmar que la formulación irradiada a TDB exhibe un comportamiento inesperado porque existe mayor desprendimiento de HCl, indicando mayor inestabilidad térmica de la formulación, a estas condiciones de irradiación, por lo tanto la muestra es más sensible a la dehidrocloración.

Con respecto a la muestra irradiada en argón a TDB en la Figura 18(c) se observa que la formulación tiene buena estabilidad y tiempos de inducción largos, con respecto a su contraparte irradiada en aire (Figura 18(a)), ya que la muestra tratada a 50 kGy, desprende HCl hasta los 100 minutos, la irradiada a 75 kGy tiene su tiempo de inducción hasta los 70 min., al igual que para la muestra irradiada a 100 kGy, señalando que la muestra se vuelve mas sensible a altas dosis de irradiación. Para este caso, la formulación irradiada en argón desprende menor cantidad de HCl que la formulación irradiada en aire, corroborando que la atmósfera de irradiación es un factor importante, considerando que la presencia de oxígeno incrementa la dehidrocloración [69] y al revés en atmósfera inerte, reduciendo este efecto por la ausencia de oxígeno. La muestra irradiada en atmósfera inerte a TDA (Figura 18(d)), tiene menor estabilidad que las muestras irradiadas a TDB y como se puede observar a 75 y 100 kGy tienen los tiempos de inducción cortos de 30 y 60 minutos respectivamente y desprenden mayor cantidad de HCl. La muestra irradiada a TDA tiene mayor desprendimiento de HCl que la irradiada a TDB, caso contrario a lo que sucede en las muestras irradiadas en aire.

La formulación de PVC + Pb + TMPTMA irradiada en ambas atmósferas y tasas de dosis se muestra en la Figura 19. Se observa el mismo efecto que mencionamos anteriormente en las muestras no irradiadas, donde no se observa sensibilidad a la degradación, sin embargo, para la muestra irradiada en aire y rapidez de dosis baja (Figura 19(a)) se puede apreciar que las muestras prácticamente tienen 50 y 70 minutos de tiempo de inducción y desprenden gran cantidad de HCl, especialmente con la dosis alta de irradiación. Por otro lado, en la muestra irradiada a TDA (Figura 19(b)) se obtiene menor evolución de HCl y tiempos de inducción ligeramente más altos (apenas perceptible) que las muestras irradiadas a TDB.

En la muestra irradiada en argón a TDB (Figura 19(c)) hay mayor estabilidad con respecto a las anteriores, en todas las dosis de irradiación, debido a que presentan tiempos de inducción largos y el valor de mmoles de HCl liberado se incrementa con la dosis de irradiación. Por otro lado, la muestra irradiada a RDA (Figura 19(d)) presenta una liberación moderada para las muestras irradiadas a altas dosis (75 y 100 kGy). Es claro que se obtiene menor liberación de HCl en las muestras que contienen el agente entrecruzante, señalando que el TMPTMA provee de mayor estabilidad a la formulación. También es notorio que para TDB en atmósfera de aire, durante la irradiación se propicia que el PVC sea más sensible a la degradación, mientras que en TDA el argón perjudica la estabilidad posterior al proceso de entrecruzamiento.

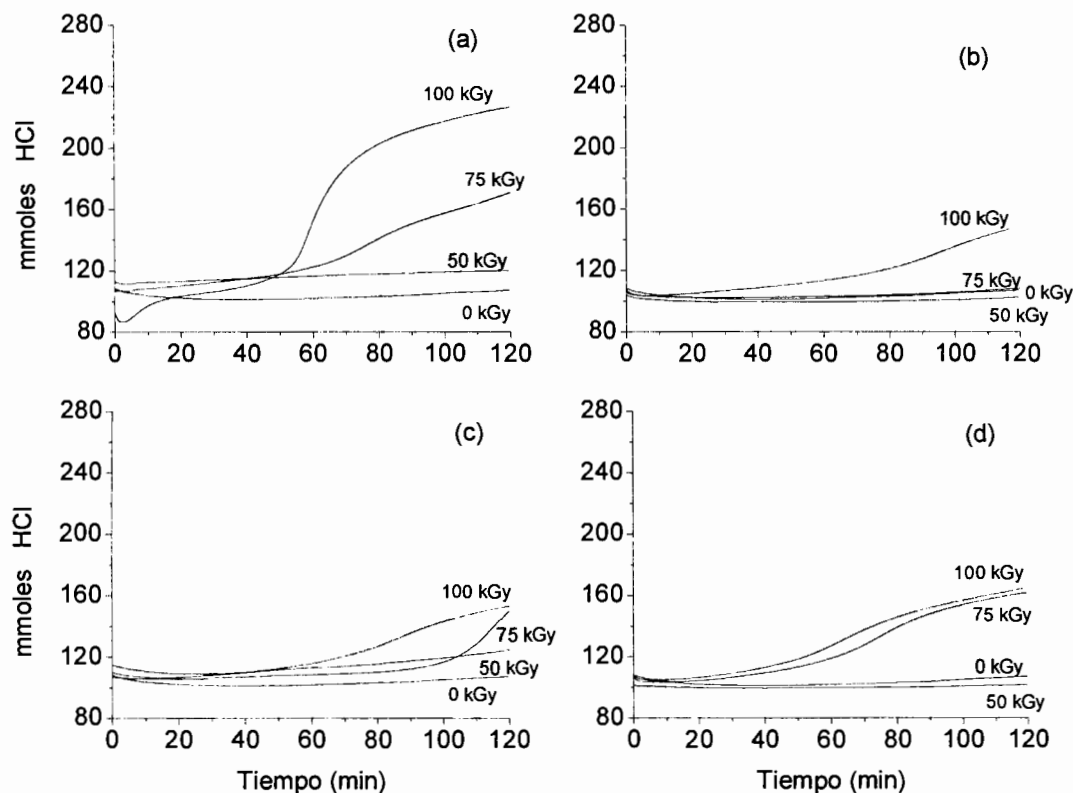


Figura 19.- Evolución de HCl de las muestras PVC + Pb + TMPTMA, (a) irradiada en aire a TDB, (b) irradiada en aire a TDA, (c) irradiada en argón a TDB y (d) irradiada en argón a TDA

4.2.5 Luminiscencia

La irradiación del PVC resulta en cambios estructurales debido a los procesos químicos y físicos, induciendo a la degradación o entrecruzamiento y el dominio de un proceso sobre otro es controlado por los defectos estructurales en el polímero o por las condiciones de irradiación. La competencia entre estos procesos depende de la dosis de irradiación, la tasa de dosis, el espesor de la muestra, antioxidantes, estabilizadores etc.

Dichos cambios estructurales son la formación de dobles enlaces o polienos durante la irradiación que dan como resultado una estructura con posibilidad de emisión de fluorescencia [70]. Para este estudio, las muestras fueron excitadas a 280 nm que provoca la excitación de polienos cortos y 360 nm que provoca la excitación de polienos largos, para posteriormente detectar la emisión de estas especies químicas. La evaluación se realizó con las muestras en

polvo y considerando que la respuesta del espectrofotómetro esta en función de la morfología de las muestras, el resultado no depende de la concentración. Por lo anterior, el eje de la abcisa, no es útil en este caso, por lo tanto las gráficas no son cuantitativas y solo son útiles para comparar los máximos de las bandas entre los mismos materiales.

En la Figura 20 se presentan los espectros de fluorescencia con las dos excitaciones (280 y 360 nm), en cada gráfica, para las muestras de PVC + Pb irradiadas en sus diferentes atmósferas y tasas de dosis.

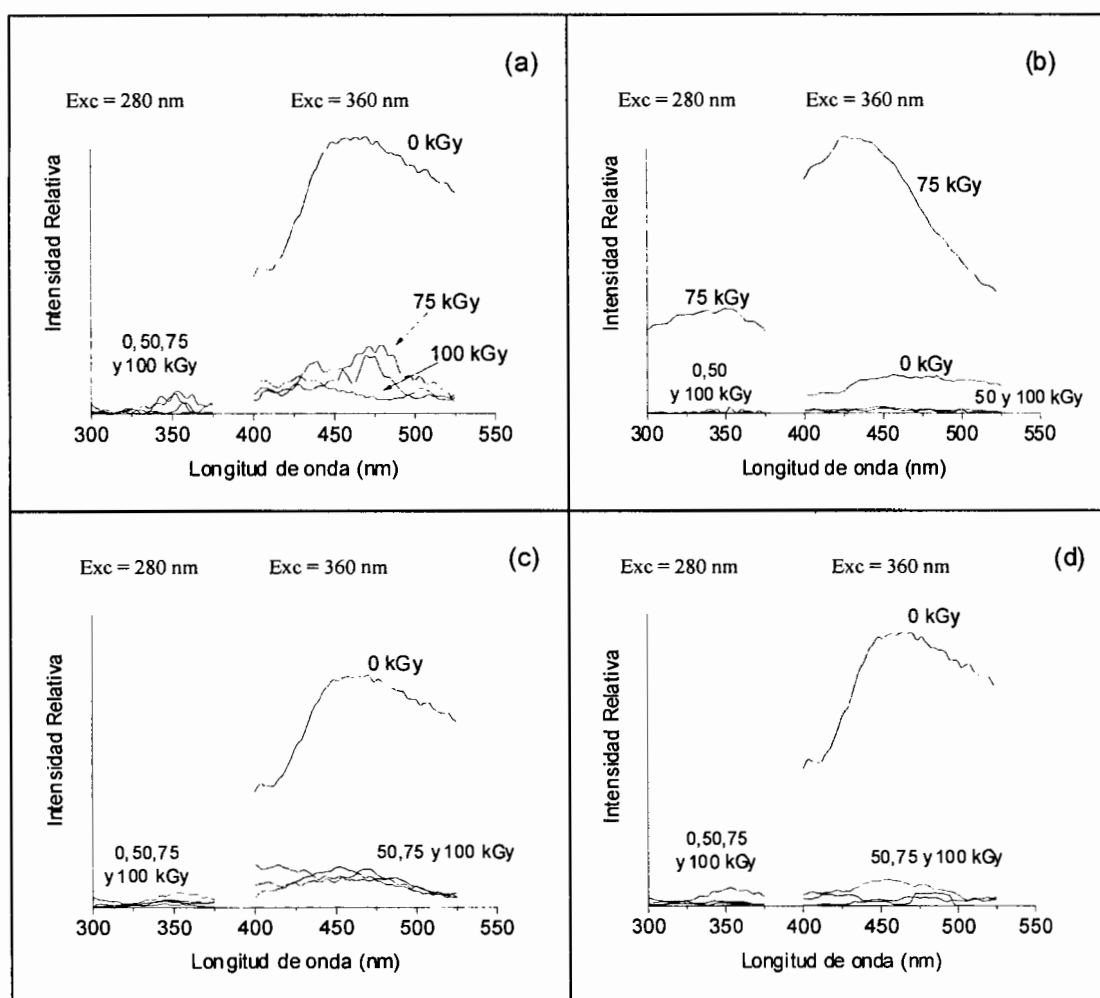


Figura 20.- Espectros de fluorescencia a 280 y 360 nm de excitación, para la formulación PVC+Pb, (a) irradiado en aire a TDB, (b) irradiado en aire a TDA, (c) irradiado en argón a TDB y (d) irradiado en argón a TDA

Los espectros de emisión de la formulación irradiada en aire a TDB, se encuentran en la Figura 20(a) y se observa que prácticamente no existe emisión para ninguna de las dosis de

irradiación, cuando la muestra fue excitada a 280 nm, señalando que no hay presencia de polienos cortos. Sin embargo, la muestra no irradiada (0kGy) y excitada a 360 nm tiene una banda de absorción emitida alrededor de 450 nm que pertenece a polienos de más de 9 dobles enlaces conjugados [71], mientras que las muestras irradiadas presentan en general dos máximos de emisión en 440 y 480 nm. En este caso, se muestra claramente la presencia de polienos largos formados durante el procesado de las muestras, que tienden a desaparecer con la dosis de irradiación. Lo anterior no se explica solamente con el rompimiento de cadenas, sino además por las reacciones de ciclización intramolecular de los polienos, que propician la formación de aromáticos como benceno, tolueno, antracenos y naftalenos [46, 72].

La misma formulación pero irradiada a TDA, se encuentra en la Figura 20(b). El espectro de emisión a 280 nm tiene una sola banda ubicada alrededor de 350 nm indicando la presencia de 3 a 6 dobles enlaces conjugados [73], que pertenece a la muestra irradiada a 75 kGy, mientras que el espectro de emisión obtenido por la excitación a 360 nm resulta en una banda bien definida a 425 nm, mostrando la formación de polienos largos. Antes de irradiar (0kGy) se tiene el mismo nivel de dobles enlaces conjugados largos, pero al irradiar a 75 kGy y TDA la formación de dobles enlaces conjugados se incrementa notoriamente, efecto que no sucede cuando la muestra se irradió a TDB.

La Figura 20(c) muestra el espectro de emisión de la formulación PVC+Pb irradiada en argón a TDB, las muestras excitadas a 280 nm no presentan bandas de emisión, en cambio el espectro de emisión a 360 nm tiene una banda alrededor de 450 nm, perteneciente a la muestra sin irradiar. Los dobles enlaces presentes en la muestra desaparecen cuando esta se irradia, como puede verse con la ausencia de las bandas de emisión. La Figura 20(d), que pertenece a la formulación irradiada en argón a TDA, tiene un comportamiento similar al caso anterior, demostrando que la atmósfera de irradiación le da cierta estabilidad a que se formen especies cromóforas durante el procedimiento, que muy seguramente contienen grupos oxidados.

Las gráficas de la formulación de PVC + Pb + TMPTMA, en todas sus condiciones de irradiación y sus dos espectros de emisión, se encuentran en la Figura 21. La muestra irradiada en aire a TDB se encuentra en la Figura 21(a), donde no se observan señales de emisión para las muestras excitadas a 280nm, pero en las muestras excitadas a 360nm si se presentan bandas amplias de emisión en las muestras a todas las dosis, indicando que la adición del AE permite con mayor facilidad la formación de polienos, además de que su longitud es larga. La

muestra no irradiada tiene un máximo de emisión a 475 nm, sin embargo, en las muestras irradiadas esta banda se amplía lo suficiente como para señalar la presencia de polienos con longitudes entre 10 y 14 conjugaciones [73].

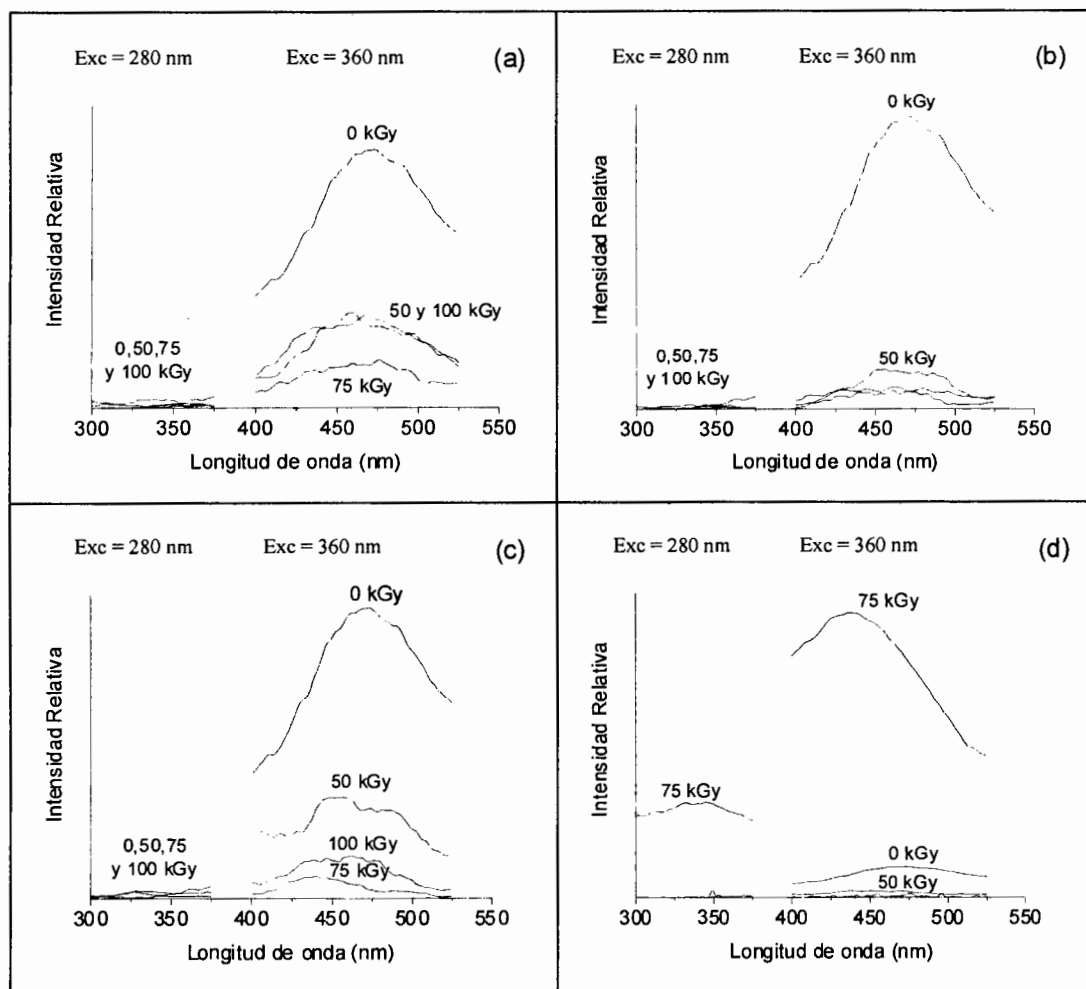


Figura 21.- Espectros de fluorescencia a 280 y 360 nm de excitación, para la formulación PVC+Pb+TMPTMA irradiada en: (a) aire a TDB, (b) aire a TDA, (c) argón a TDB y (d) argón a TDA

La Figura 21(b) muestra los resultados de la formulación PVC + TMPTMA irradiada en aire a TDA, el comportamiento es muy similar al anterior en el cual las muestras excitadas a 280 nm no presentan bandas de emisión, debido a que no existen polienos cortos, pero al excitar a 360 nm la muestra que no fue irradiada presenta una banda de absorción a 475 nm y en el caso de las muestras irradiadas esta banda, aunque menos notoria, se amplía en un rango de 450-500

nm. Según estos resultados, para la formulación con agente entrecruzante irradiada en aire, la tasa de dosis no tiene efecto sobre la formación de polienos.

La formulación irradiada en argón a TDB se encuentra en la Figura 21(c) y se vuelve a demostrar la ausencia de bandas de emisión cuando la muestra se excita a 280 nm, aunque al excitar a 360 nm aparecen bandas de absorción bien definidas. En el caso de la muestra no irradiada se presenta la ya característica, para nuestro caso, banda de emisión a 475 nm, en cambio la muestra irradiada a 50 kGy presenta dos bandas de emisión a 450 y 475 nm, dejando claro la formación de dos especies cromóforas de diferente longitud. En cambio, la muestra irradiada a 75 kGy presenta un solo máximo de emisión a 430 nm y la muestra irradiada a 100 kGy tiene 3 bandas de emisión a 440, 460 y 475 nm.

La formulación irradiada en argón a TDA se encuentra en la Figura 21(d), en este caso la muestra irradiada a 75 kGy presenta una banda de emisión a 350 nm, cuando fue excitada a 280 nm, señalando que a esta dosis hay presencia de polienos cortos. Para las muestras excitadas a 360 nm se observa que a 0 kGy se presenta una banda amplia alrededor de los 475 nm, a 75 kGy una banda de emisión a 430 nm y para el caso de las muestras irradiadas a 50 y 100 kGy no hay presencia de polienos largos.

La formulación con el agente entrecruzante tiende a formar polienos largos, debido a que la presencia del TMPTMA promueve el entrecruzamiento, a diferencia de la formulación que no lo tiene. Además, cuando las muestras fueron irradiadas en aire no hay efecto de la tasa de dosis, el caso contrario se presenta en las muestras irradiadas en argón, ya que cuando se irradió a TDA (Figura 21(d)) la presencia de polienos es mayor. En general se puede definir que la muestra irradiada a 75 kGy en argón a TDA tiene mayor presencia de polienos además de que las tendencias son mas claras al irradiar en esta atmósfera.

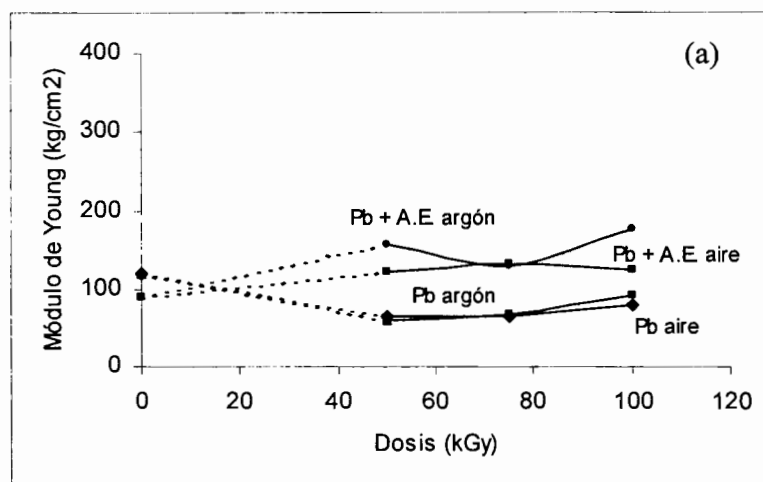
4.2.6 Análisis Termomecánico

La radiación ionizante induce reacciones químicas en el PVC, generalmente entrecruzamiento, rompimientos de cadena, eliminación de moléculas pequeñas y formación de dobles enlaces [5], dichos cambios se pueden visualizar en términos de cambios en propiedades mecánicas o módulo de los materiales. Este análisis se realizó a las muestras mediante TMA, con la

intención de conocer el módulo de Young y corroborar si la formación de gel se debe a entrecruzamiento efectivo, que beneficie las propiedades mecánicas.

La Figura 22 muestra los resultados de Módulo de Young de las formulaciones PVC + Pb y PVC + Pb + TMPTMA irradiadas a diferente tasa de dosis. Estos resultados indican que en la formulación sin AE irradiada a TDB (Figura 22(a)) y en general, para ambas atmósferas el módulo se incrementa con la dosis de irradiación. Por otro lado, la muestra con el agente entrecruzante irradiada en aire se mantiene constante a lo largo de las dosis de irradiación, diferente a lo que ocurre con la muestra que se irradió en argón, ya que se observa una ligera disminución en su módulo a 75 kGy. Comparando con los resultados obtenidos de % de gel (Figura 16(a)) se puede decir que la mayoría de las muestras, excepto la muestra con el agente entrecruzante irradiada en argón tienen la misma tendencia, indicando que el entrecruzamiento obtenido por gravimetría es real; sin embargo, la muestra irradiada en argón tiene diferencias en la dosis de 75 kGy, donde el módulo disminuye, mientras que en el porcentaje de gel el valor es alto. Lo anterior indica que el gel producido no es efectivo para cambiar las propiedades mecánicas de la formulación.

La Figura 22(b) muestra los resultados obtenidos para las muestras irradiadas a TDA. En este caso, las muestras que no contienen el agente entrecruzante presentan un incremento de módulo a 75 kGy, lo cual sugiere que 50 kGy no es dosis suficiente para obtener un buen grado de entrecruzamiento y a 100 kGy el material se está degradando. Sin embargo, las muestras con el agente entrecruzante tienen tendencias diferentes, ya que mientras que en la muestra irradiada en aire aumenta el módulo conforme aumenta la dosis, para la muestra irradiada en argón sucede lo contrario.



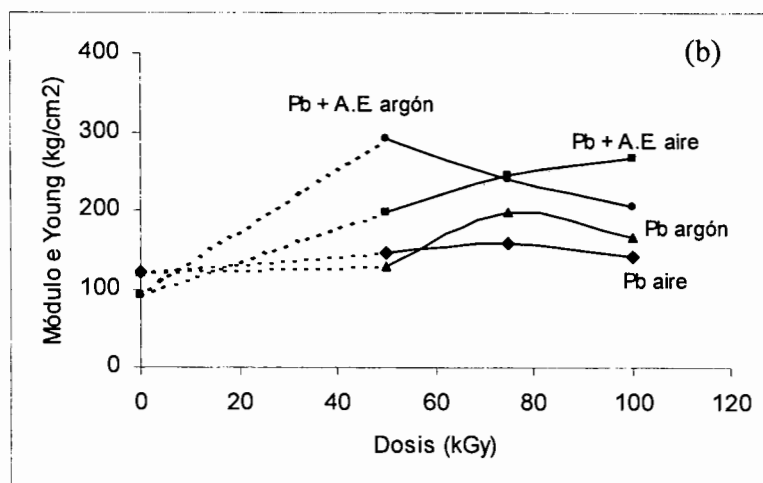


Figura 22.- Módulo de Young de las formulaciones PVC + Pb y PVC + Pb + TMPTMA irradiadas a, (a) TDB y (b) TDA

Comparando estos resultados con los de gel, se observa que las muestras sin agente entrecruzante tienen la misma tendencia, la formulación PVC + Pb + TMPTMA irradiada en aire también es congruente con los resultados de gel, pero la muestra irradiada en argón indica que el gel a 100 kGy se debe a degradación (rompimientos de cadenas) y no a entrecruzamiento efectivo.

Como tendencia general, se observa que las muestras con el agente entrecruzante tienen mayor módulo que las que no lo tienen y con respecto a la tasa de dosis, las muestras irradiadas a TDA tienen módulos más altos que las irradiadas a TDB, dejando claro que las muestras al permanecer más tiempo bajo radiación gamma permite que el oxígeno presente durante la irradiación tenga mayor oportunidad de formar radicales peroxídicos que son altamente reactivos y de esta manera obtener bajos grados de entrecruzamiento [4, 52]. Comparando tendencias entre los resultados de porcentaje de gel y el módulo de Young, se observa que las muestras con el agente entrecruzante y atmósfera de argón son las que presentan incongruencias.

La adición de plastificante influye en las propiedades reológicas de los materiales, lo cual resulta en una mayor movilidad del sistema, mejorando la velocidad de recombinación de los radicales formados durante la irradiación del PVC [12].

4.2.7 Estabilidad Térmica

La estabilidad térmica del PVC es muy importante de considerar, ya que con base en ésta y a su fotodegradación se encuentra determinado el tiempo de vida del material, durante su uso. Muchos factores internos, tales como tacticidad, morfología del polímero, estabilizadores, lubricantes, modificadores de impacto y algunos externos como radiación UV, solar, contaminantes y temperatura, afectan sus propiedades. En cuanto a los cables eléctricos, el oxígeno atmosférico, la radiación UV y la temperatura son los principales factores del ambiente que producen el envejecimiento de los cables [13], que además afectan la estructura del polímero.

Por lo tanto, la sensibilidad de un polímero a degradarse está basada en la evolución de HCl, la formación de color, el cambio en sus propiedades y en el aumento o disminución del peso molecular como resultado de la degradación o entrecruzamiento. Esta sensibilidad se atribuye al hecho de que mientras la mayoría de los átomos de cloro tienen una reactividad normal, algunos son más reactivos (cloros lábiles), siendo éstos los responsables de la dehidrocloración.

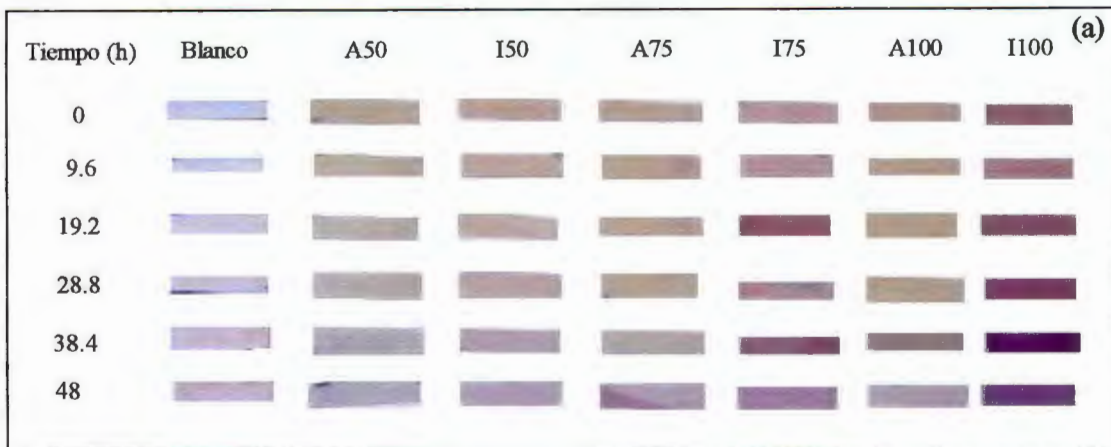
En la degradación térmica del PVC, la formación de dobles enlaces conjugados es la responsable del color amarillento o rosa del polímero degradado, a través del mecanismo de eliminación en zipper [74, 75], reacción que ocurre por la activación alilíca del cloro, gracias al doble enlace formado en el polímero. Se ha postulado el mismo mecanismo de degradación cuando el polímero es sometido a radiación ionizante [76], por lo que es necesario la estabilización del mismo. Se conoce que la presencia de estabilizadores, tales como aceites epóxidados y estabilizadores metálicos inhiben eficazmente el desprendimiento de HCl en el PVC, cuando se irradia por debajo de los 200 kGy [21]. Este efecto se ha observado con radiación emitida por Synroton, donde los cambios de color son muy similares debido a la formación de polienos [77].

Debido a la importancia de la estabilidad térmica en el PVC para nuestra aplicación, la degradación de las muestras irradiadas se llevó a cabo a temperatura constante de 120 °C y con el tiempo como variable. La aparición de color en las muestras de PVC + Pb irradiada a TDB y TDA se muestran en la Figura 23, donde se encuentran los 6 tiempos de degradación térmica, las atmósferas de irradiación, siendo A para las muestras irradiadas en aire e I para

las muestras irradiadas en atmósfera inerte, además de las 3 dosis de irradiación (50, 75 y 100 kGy) y sus respectivos blancos.

En este caso, la formulación irradiada a TDB (Figura 23(a)) y comparando con las muestras que no fueron irradiadas, presentan una cierta estabilidad, debido a que no hay cambio importante de color durante la degradación. La mayoría de las muestras al ser irradiadas presentan formación de color en tonos grisáceos, excepto para las muestras irradiadas a 75 y 100 kGy en argón ya que estas muestras toman un color púrpura, indicando formación de estructuras carotenoides [73]. Sin embargo, al someter a degradación las muestras irradiadas a 50 kGy, tienden a perder el color gris, para dar paso al amarillamiento, sin importar la atmósfera de irradiación. Para las irradiaciones a 75 y 100 kGy, la atmósfera tiene efecto sobre los materiales, tanto irradiados como degradados, debido a que en aire presentan colores típicos de la degradación del PVC, sin embargo las muestras irradiadas en atmósfera inerte presentan colores púrpuras que se intensifican con el tiempo de degradación.

La misma formulación, pero irradiada a TDA se encuentra en la Figura 23(b), donde también se observa el cambio de color en las muestras al irradiarse y el mismo efecto de la atmósfera de irradiación, porque las muestras irradiadas a 50 y 100 kGy en argón son las que tienen la formación del color púrpura, sin embargo el color se pierde con el tiempo de tratamiento por efecto de la temperatura. En cambio, las muestras irradiadas en aire parecen ser más sensibles a la degradación debido a que el color se intensifica con el tiempo de tratamiento.



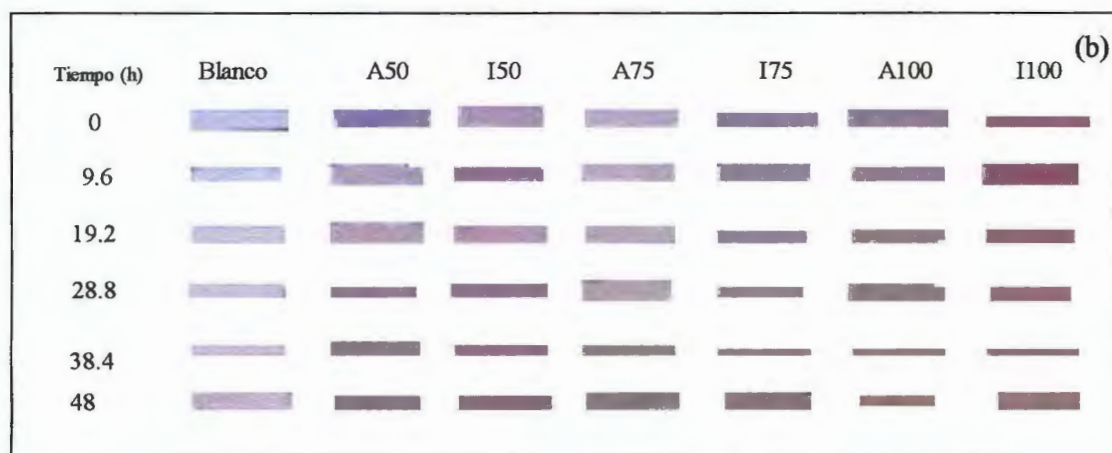


Figura 23.- Formación de color en la formulación PVC + Pb irradiada: (a) TDB y (b) TDA y degradadas térmicamente a 5 diferentes tiempos

Comparando estos resultados con los obtenidos para las muestras irradiadas a TDB, se encuentra que las muestras irradiadas en atmósfera inerte a TDA tienen un color púrpura intenso, a diferencia de las muestras irradiadas a TDB, indicando que este color se debe a la presencia de especies conjugadas, además que el oxígeno no interacciona entre las moléculas, provocando rompimiento de cadenas. Para las muestras que fueron degradadas, la tasa de dosis alta tiene un efecto positivo, ya que presentan mayor estabilidad a la degradación que las muestras irradiadas a TDB. Algo similar observó Plačec [78], al irradiar PVC a diferente tasa de dosis, encontrando que a tasa de dosis baja, los materiales presentan mayor degradación que los materiales irradiados a tasa de dosis alta.

Los cambios de color de la misma formulación, pero adicionada con el AE e irradiada a TDB se muestra en la Figura 24(a) y se observa que en las muestras irradiadas en atmósfera inerte se acentúa el color púrpura indicando entrecruzamiento en ellas. En las muestras irradiadas en aire y degradadas, el color tiende a atenuarse conforme aumenta el tiempo de degradación, esto también ocurre con las muestras irradiadas a 50 y 75 kGy en argón, sin embargo, en la muestra irradiada a 100 kGy, también en argón, se incrementa con el tiempo de degradación.

En la Figura 24(b) se encuentran los resultados obtenidos para la formulación PVC + Pb + TMPTMA irradiada a TDA, las muestras irradiadas a 50 y 100 kGy en argón son las que presentan colores mas intensos al ser sometidas a la degradación, aunque este color púrpura se

pierde con el tiempo de tratamiento para dar lugar a colores amarillentos, indicando degradación, en los demás casos el color se va intensificando con el tiempo de tratamiento.

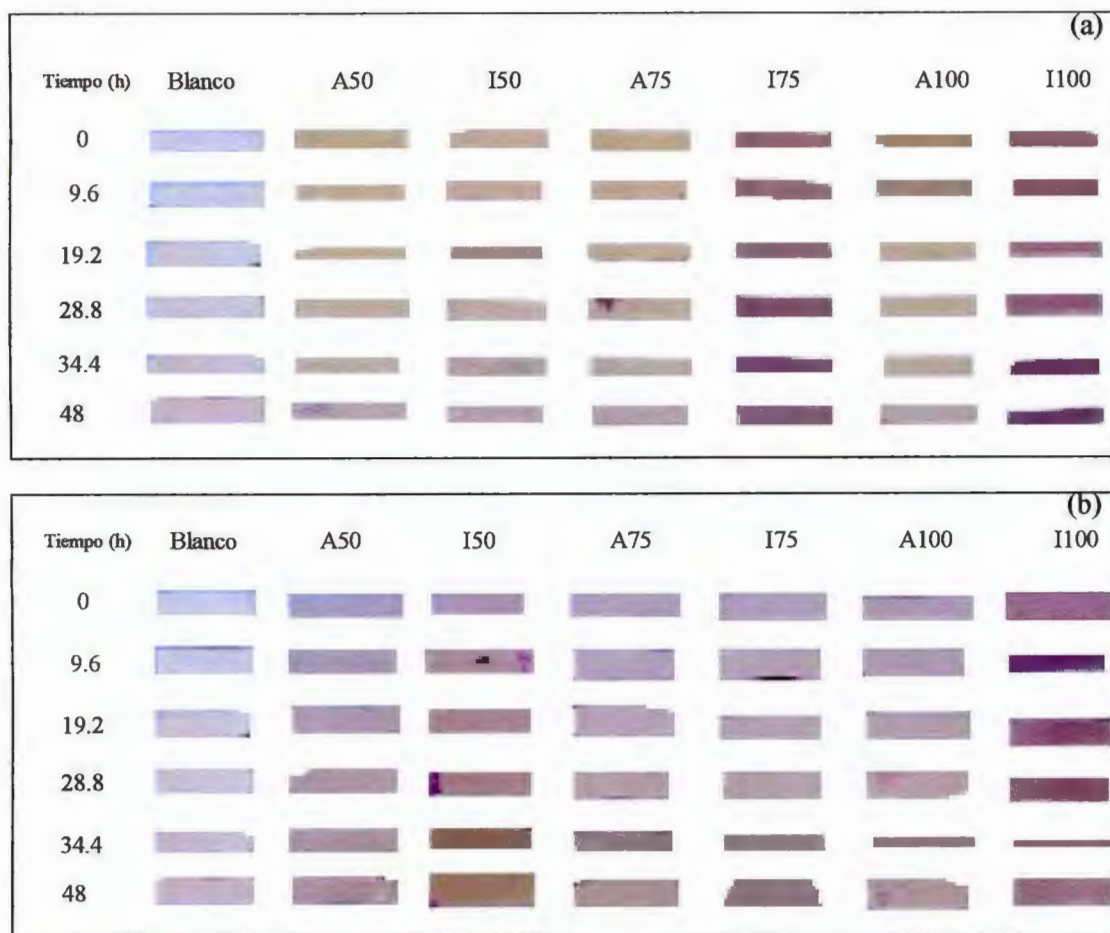


Figura 24.- Formación de color en la formulación PVC + Pb + TMPTMA irradiada: (a) TDB y (b) TDA y degradadas térmicamente a 5 diferentes tiempos

Estos resultados indican que la tasa de dosis tiene efecto significativo en las muestras, ya que en las muestras irradiadas a TDA hay menor formación de color, como sucede en el caso de la formulación de PVC + Pb irradiada a TDA, dejando claro que las muestras irradiadas a esta velocidad y en argón, presentan mayor estabilidad a la degradación. Sin embargo, mediante esta técnica de color no se puede concluir sobre las diferencias entre las dos formulaciones (sin y con agente entrecruzante) ya que la formación del color púrpura se presentó en las muestras irradiadas en argón para ambos casos.

4.2.7.1 Análisis Termomecánico de las muestras Termo-Degradadas

Las muestras degradadas en el horno Metrastat, además del color, también fueron evaluadas en su módulo de Young, mediante análisis termomecánico. En la Figura 25 se encuentran los valores de módulo para la formulación de PVC + Pb degradada a 5 diferentes tiempos. Las muestras irradiadas en aire a TDB, de la Figura 25(a) mantienen el módulo con el tiempo de degradación, esto mismo sucede en las muestras irradiadas en argón a TDB (ver Figura 4(a) del anexo).

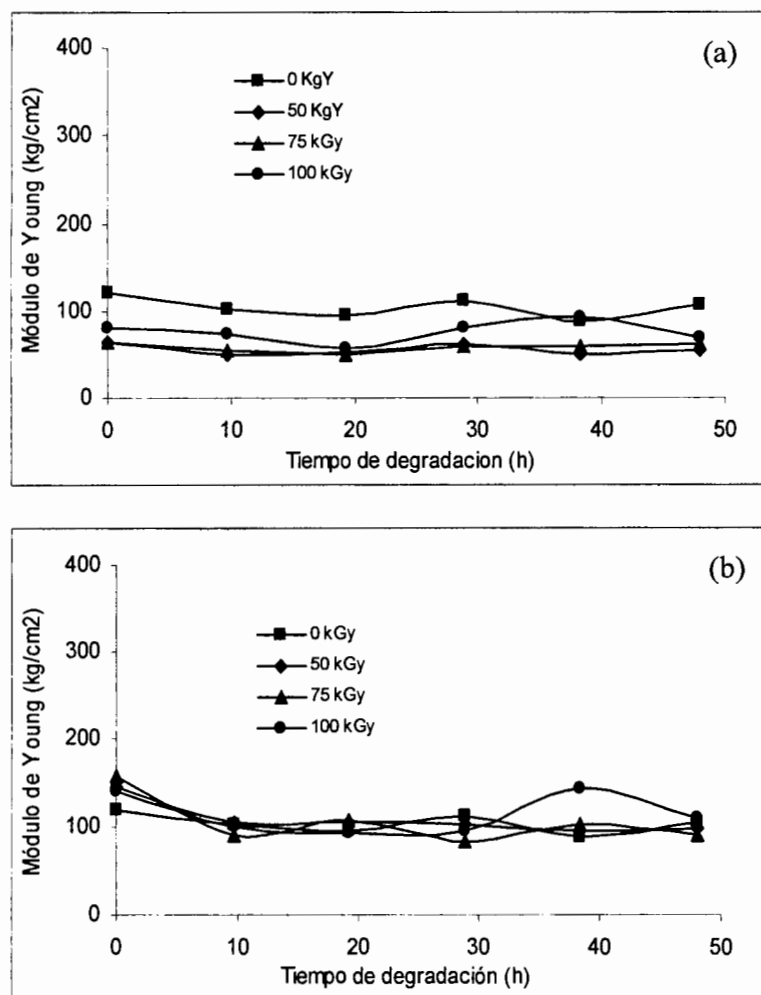


Figura 25.- Módulo de Young de la formulación PVC + Pb irradiada en aire a, (a) TDB y (b) TDA

Las muestras irradiadas en aire a TDA se encuentran en la Figura 25(b), donde se observa una pequeña pérdida de módulo en las muestras al ser tratadas con 10 h de calentamiento, para

luego mantenerse constante, aunque hay una pequeña fluctuación en la muestra irradiada a 100 kGy degradada por 34 h. Este comportamiento es muy similar al que se obtuvo para la muestra irradiada en argón a TDA de la (Figura 4(b) del anexo) aunque la fluctuación ocurre en la muestra irradiada a 75 kGy degradada durante 38.4 h.

En la Figura 26(a) se muestran los resultados de la misma formulación adicionada con el TMPTMA, irradiada en aire a TDB, donde igual que la formulación sin entrecruzante, el módulo permanece constante a lo largo de todo el tratamiento térmico, este comportamiento es el mismo para la muestra irradiada en argón, que se encuentra en la Figura 5(a) del anexo.

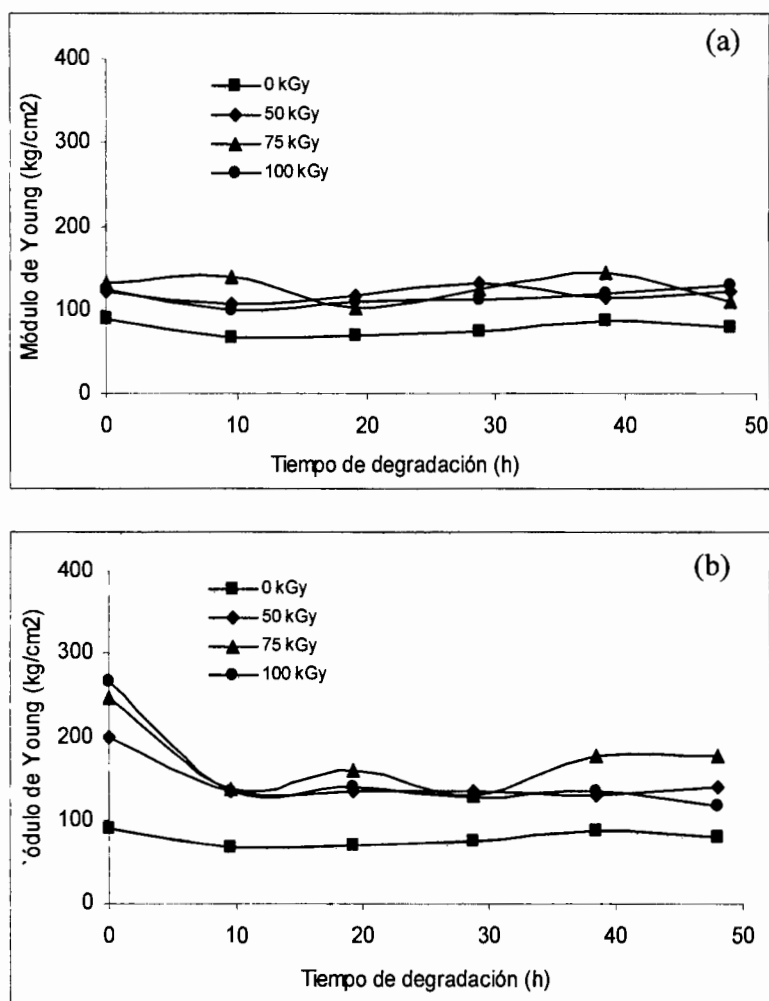


Figura 26.- Módulo de Young de la formulación PVC + Pb + TMPTMA irradiada en aire a, (a) TDB y (b) TDA

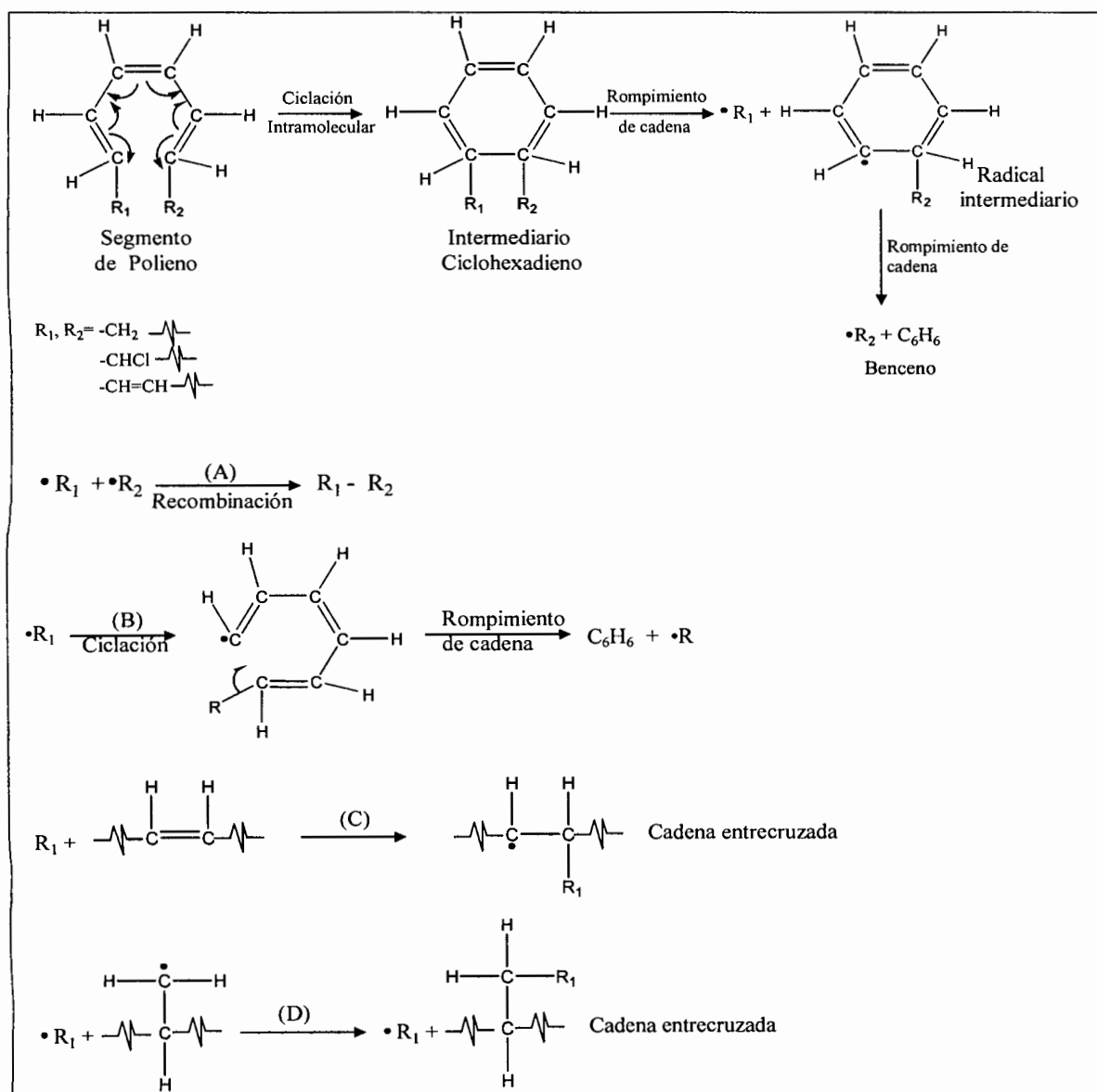
Por otro lado la misma muestra pero irradiada en aire a TDA de la Figura 26(b), indica que la muestra no irradiada presenta menor módulo que las muestras irradiadas y estas últimas presentan pérdida de módulo a las 10 h de tratamiento, para mantenerse estable el resto del tiempo de degradación, excepto para la muestra irradiada a 75 kGy, donde el módulo aumenta ligeramente con la dosis de irradiación. Las muestras irradiadas en argón mantienen el módulo prácticamente durante todo el tiempo de degradación (Figura 5(b) del anexo), pero en este caso la muestra irradiada a 100 kGy es la que presenta mayor módulo.

En general, se puede decir que en la formulación de PVC estabilizada con plomo, no existe efecto importante entre la razón de dosis y la atmósfera de irradiación, ya que el comportamiento es muy similar en todos los casos. En la formulación de PVC + Pb + TMPTMA el módulo es mayor que el obtenido en las muestras que no contienen el agente entrecruzante, además la tasa de dosis tiene efecto sobre las muestras termo-degradadas, ya que cuando se irradiaron a TDA el módulo se beneficia más, a diferencia de las muestras irradiadas a TDB. El inconveniente de este beneficio es la pérdida de módulo al someterse a la termo degradación, ya que éste es más drástico al inicio del tratamiento y aparecen fluctuaciones en los valores. Al parecer las muestras irradiadas a TDB son más estables térmicamente que las muestras irradiadas a TDA.

En resumen; las formulaciones aditivadas con el estabilizador de Pb, cuando se irradiaron a TDB, no presentaron formación de polienos según FTIR, en incongruencia con lo obtenido en fluorescencia, ya que hay bandas de emisión indicando la presencia de polienos largos. Aparentemente los dobles enlaces están sufriendo ciclizaciones o se están formando especies cromóforas en las cadenas por efecto de la radiación. Estos son detectados en fluorescencia y emiten a una longitud de onda específica, pero no son detectadas, o al menos no en la banda de 1599 cm^{-1} mediante espectroscopia infrarroja.

En este caso, la formación del benceno ocurre vía un intermediario ciclohexadieno (Esquema 21). La ruptura del ciclohexadieno da paso a la formación del radical benceno como terminación de cadena ($\bullet R_1$ y $\bullet R_2$) y se lleva a cabo en un proceso de dos pasos. El Esquema 21 supone varias posibles rutas para la terminación de cadena radical. Dos radicales de la misma o de diferente cadena polimérica se pueden recombinar para dar origen a una nueva cadena polimérica (A). Si el radical contiene un segmento poliénico, puede ciclarse y liberar benceno (B), formando una nueva terminación de cadena radical ($\bullet R$). Los radicales reaccionan con las

cadena vecinas para entrecruzarse (C y D). En la reacción D, se involucra un lado de la cadena radical. Esto se puede formar de un grupo clorometilo, conocido como defecto estructural en el PVC [35].



Esquema 21.- Formación de benceno en la irradiación del PVC

Siguiendo con los resultados obtenidos, en cuanto a espectroscopia infrarroja y luminiscencia, y respecto a las muestras que fueron irradiadas a TDA, según espectroscopia infrarroja, hay

formación de polienos y estos tienen una longitud considerable, ya que en este caso las bandas luminiscentes de emisión se encuentran alrededor de los 425 a 450 nm (longitudes de onda que pertenecen a polienos largos).

En cuanto a la evolución de HCl la formulación PVC + Pb + TMPTMA es la muestra con menor desprendimiento de HCl, además de tiempos de inducción más largos, debido a la eficiencia del agente entrecruzante para detener la eliminación zipper.

Los resultados obtenidos de elongación son congruentes con los obtenidos en porcentaje de Gel, ya que la formulación con el agente entrecruzante elonga menos que la formulación que no lo tiene y por consiguiente presenta mayor porcentaje de gel. En esta última técnica es más evidente el efecto del TMPTMA, sin embargo al comparar los resultados de porcentaje de gel con los obtenidos de módulo se demuestra el entrecruzamiento efectivo en las muestras irradiadas, ya que en algunos casos el porcentaje de gel es alto mientras que su módulo no lo es tanto. Los valores de módulo fueron más altos en las muestras irradiadas a RDA.

Los resultados de color en estabilidad térmica sugieren pérdida de propiedades, debido a la formación de color intenso en las muestras degradadas, aunque las muestras irradiadas a TDA presentan menor intensidad de color. Sin embargo, al evaluar su módulo, este prácticamente se mantiene a lo largo del tratamiento, excepto en las muestras irradiadas a TDA, ya que al inicio del tratamiento sufren una pérdida de módulo, para luego mantenerse constante.

Por lo tanto, considerando los resultados se puede mencionar que la muestra de PVC estabilizada con el aditivo de plomo, tiene buen comportamiento ante la radiación ionizante, ya que se mantiene estable a las dosis evaluadas.

4.3 Caracterización de las Formulaciones Estabilizadas con Aditivos de CaZn(2-1)

4.3.1 Elongación

En la Figura 27 se encuentran los resultados de la formulación de PVC + CaZn (2-1) con y sin agente entrecruzante, irradiada a tasas de dosis baja y alta. A tasa alta (a), se observa que las muestras irradiadas en atmósfera de aire tienen su valor máximo de elongación a 75 kGy; sin embargo, la formulación de CaZn (2-1) irradiada en argón incrementa su elongación con respecto a la dosis de irradiación, indicando que bajo estas condiciones de irradiación la

muestra no se refuerza molecularmente. Por otro lado, para la formulación que contiene el agente entrecruzante, irradiada en argón, disminuye su elongación con la dosis, por efecto del TMPTMA. Lo anterior deja claro que la atmósfera de irradiación es quien marca la diferencia en la elongación [79], además nos muestra que las formulaciones irradiadas en argón tienen una tendencia lineal, contrario a las tratadas en aire, que muestran un máximo a 75 kGy. En este caso, la formulación de PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA irradiada en argón es la que elonga menos, señalando que hay más entrecruzamiento a estas condiciones de irradiación.

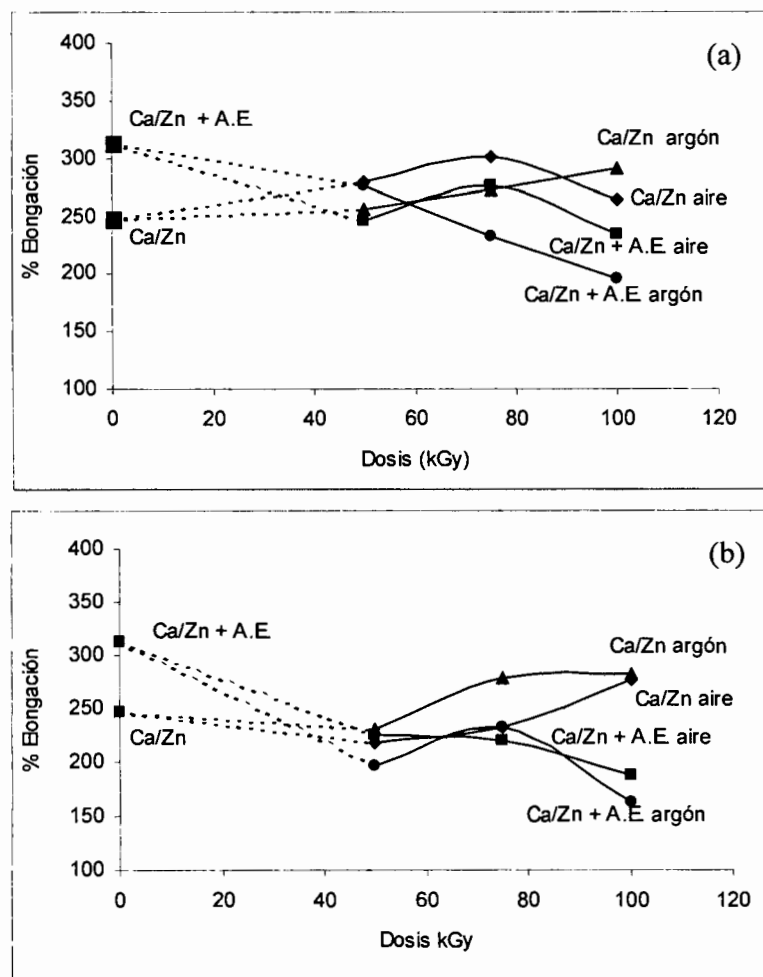


Figura 27.- Elongación de las formulaciones PVC + CaZn (2-1) y PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA irradiada: (a) TDB y (b) TDA

En la Figura 27(b) se encuentran los resultados de las formulación de PVC + CaZn (2-1) con y sin agente entrecruzante, irradiadas en ambas atmósferas a tasa de dosis alta. Aquí la

diferencia entre las formulaciones con y sin TMPTMA son mas claras, debido a que las muestras que no contienen el agente entrecruzante incrementan su elongación con la dosis de irradiación, independientemente de la atmósfera de irradiación; en cambio, las muestras adicionadas con el agente entrecruzante tienden a disminuir con la dosis, aunque también se presenta el efecto observado anteriormente, donde a 75 kGy la elongación se incrementa ligeramente, saliéndose de la tendencia lineal.

En general, se puede resumir que las formulaciones tienden a reducir la elongación con el incremento de la dosis, lo cual se atribuye al impedimento de las cadenas a moverse, debido a la formación de la red estructural y/o degradación [6]. Es notorio que a 75 kGy hay un incremento en la elongación, indicando que a esta dosis se combinan los efectos de entrecruzamiento-degradación de la mejor manera y que en general, las formulaciones con agente entrecruzante tienen valores mas bajos de elongación.

Al parecer, la tasa de dosis no tiene un efecto considerable en los valores de elongación para las formulaciones estabilizadas con estos estearatos de calcio y zinc; el único efecto importante que se observa en las muestras irradiadas a TDA, es que hay una diferencia bien marcada, en cuanto al comportamiento entre las formulaciones con y sin agente entrecruzante.

4.3.2 Porcentaje de Gel

Los resultados del contenido de gel encontrado en la formulación PVC + CaZn (2-1) con y sin agente entrecruzante e irradiada en sus dos tasas de dosis, se encuentran en la Figura 28.

Con respecto a la formulación irradiada a TDB mostrada en la Figura 28(a), las curvas indican que la formulación que contiene el agente entrecruzante tiene mayor contenido de gel y que la muestra irradiada en argón tiende a aumentarlo con la dosis de irradiación [80]. Para la formulación irradiada en aire, el porcentaje se disminuye ligeramente a 100 kGy de dosis, por efecto del rompimiento de las cadenas proporcionado por la oxidación. Las muestras que no contienen el agente entrecruzante presentan valores de gel de entre el 10 y 20 %, nada comparable con las que si lo tienen, que exhiben valores entre 50 y 70 %, aunque si presentan el mismo comportamiento de aumentar este valor con la dosis, independientemente de la atmósfera

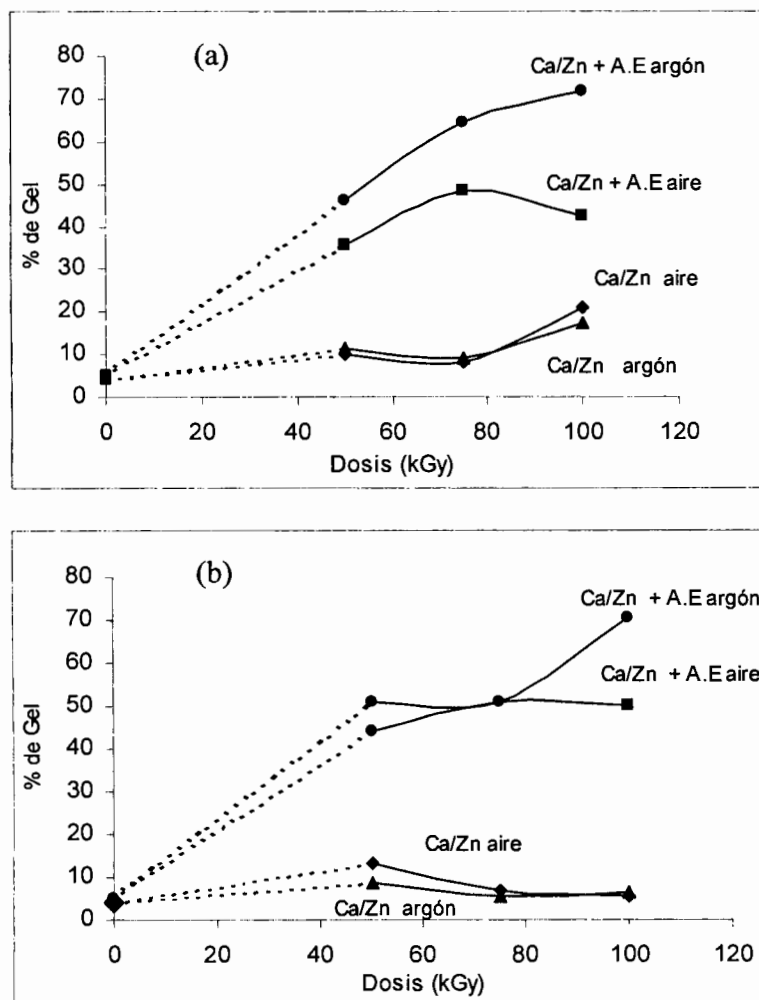


Figura 28.- Porcentaje de Gel de las formulaciones PVC + CaZn (2-1) y PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA irradiada: (a) TDB y (b) TDA

En la Figura 28(b) se muestran los valores de porcentaje de gel para la formulación irradiada a tasa de dosis alta, donde las muestras que no contienen el agente entrecruzante al ser tratadas a 50 kGy presentan su valor de gel mas alto, para luego perderlo a mayores dosis. Sin embargo, las muestras con el TMPTMA presentan la misma tendencia de las muestras irradiadas a TDB, donde notoriamente la muestra irradiada en argón aumenta su valor de gel con el incremento de la dosis.

El efecto de la tasa de dosis se hace evidente en la formulación PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA irradiada en argón, debido a que el valor de gel a 75 kGy es mayor al irradiar a razón de dosis baja. En este caso, el depósito de energía, que se utiliza para generar los

radicales y promover el entrecruzamiento, se optimiza al hacerlo lentamente, mecanismo que se revierte al irradiar más rápido (TDA).

La diferencia entre las formulaciones con respecto al efecto del agente entrecruzante, se hace mas evidente en los resultados de gel, con respecto a los obtenidos por elongación, donde también se observan máximos a 75 kGy. Este comportamiento también se observó en las formulaciones que contienen el estabilizador de plomo y nos indica que no todo el contenido de gel es efectivo para alterar las propiedades mecánicas, además de mostrar que no todas las técnicas tienen la misma resolución al mostrar los efectos que se presentan en las muestras.

4.3.3 Formación de Dobles Enlaces (FTIR)

La Figura 3 del anexo nos muestra un espectro infrarrojo de una formulación con CaZn, de los cuales se obtuvieron los valores de absorbancia, que a su vez sirvieron para construir la Figura 29, donde se muestra los resultados obtenidos en cuanto a la formación de polienos para las formulaciones PVC + CaZn (2-1) con y sin agente entrecruzante.

En la Figura 29(a) se encuentran los resultados de las muestras irradiadas a tasa de dosis baja, donde se observa que las muestras no irradiadas tienen mayor absorbancia de la banda de polienos que las muestras irradiadas, indicando que los polienos que existían antes de la irradiación y los dobles enlaces del TMPTMA desaparecen al momento de someterse a la radiación gamma. La formulación sin agente entrecruzante incrementa su formación de polienos al irradiar las muestras a 100 kGy [21]. Este comportamiento es contrario a lo que ocurrió en la formulación que contiene plomo como estabilizador Figura 17(a), donde la absorbancia de polienos disminuye cuando aumenta la dosis de irradiación, como consecuencia de las diferentes rutas de estabilización de cada uno de los aditivos.

Al parecer, los estabilizadores de CaZn sin agente entrecruzante son menos eficaces a dosis altas, pero cuando la formulación es adicionada con el agente entrecruzante, permanece constante.

En cuanto a las muestras irradiadas a tasa de dosis alta que se encuentran en la Figura 29(b), se observa que las muestras con mayor presencia de polienos son las irradiadas en aire. En este caso, el irradiar a razón de dosis alta beneficia su formación, por lo tanto la tasa de dosis tiene efecto en la formación de dobles enlaces.

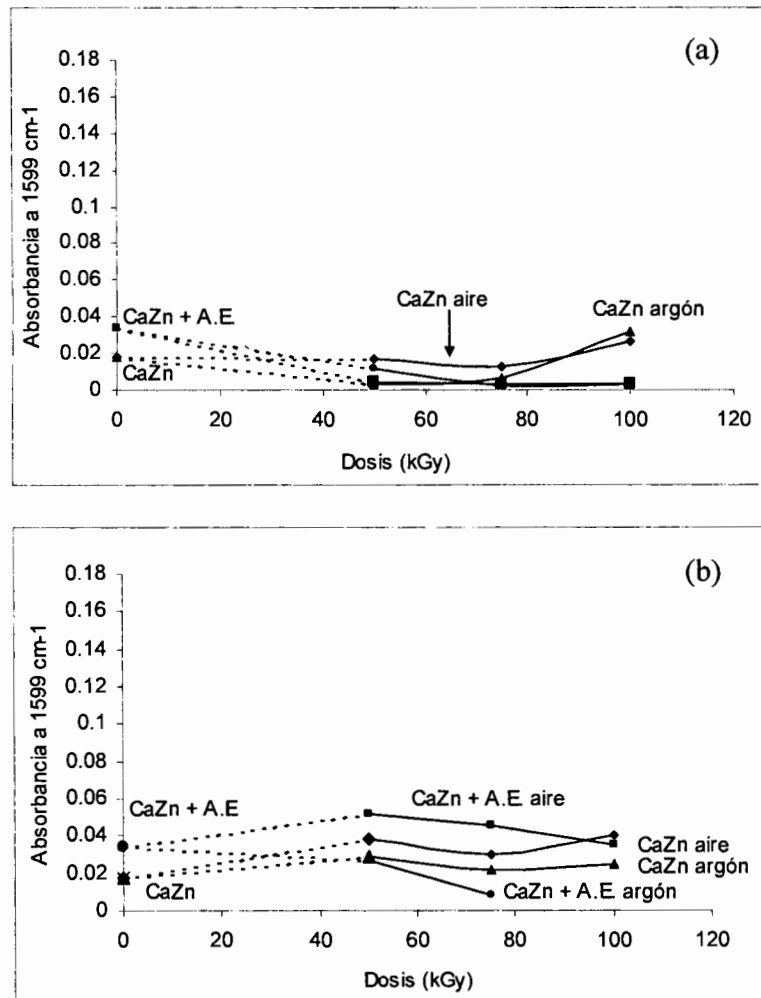


Figura 29.- Absorbancia de polienos en las formulaciones PVC + CaZn (2-1) y PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA irradiadas: (a) TDB y (b) TDA

Sin embargo, comparando estos resultados con los obtenidos en la formulación a base de plomo (Figura 17(b)), se encuentra que a la misma razón de dosis se obtiene mayor absorbancia de polienos, señalando que el Pb solo actúa como capturador de HCl en estas condiciones.

Es bastante notorio que, en las formulaciones estabilizadas con plomo, se genera mayor cantidad de dobles enlaces con la irradiación, con respecto a las de CaZn (2-1), razón por la que la escala de estas gráficas es tan amplia en el eje de las ordenadas, lo cuál es una consecuencia de la ineficiencia del estabilizador de plomo para detener la reacción zipper de eliminación del HCl.

4.3.4 Evolución de HCl

En la Figura 30 se encuentran las gráficas de la formulación PVC + CaZn (2-1) irradiada en sus diferentes atmósferas y tasas de dosis y en el inciso (a) se presentan los resultados de la muestra irradiada en aire a tasa de dosis baja, donde se observa la menor capacidad de esta mezcla de estearatos metálicos, para absorber el HCl liberado, en comparación a los resultados obtenidos para las muestras que contienen plomo como estabilizador. Sin embargo, se observan tiempos de inducción a la degradación bien definidos, los cuales son mas cortos conforme se utilizó mayor dosis para el entrecruzamiento; también es muy claro que cuando no se irradió (0 kGy), no existe prácticamente liberación de HCl a las condiciones evaluadas.

La muestra irradiada en aire a TDA (Figura 30(b)) muestra que los tiempos de inducción son más largos que los de la formulación de plomo, además de estar más definidos; la liberación de HCl es importante y se observa una terminación del proceso, sugerida cuando las curvas ya no tienden a incrementar su valor de mmoles de HCl liberado. En la Figura 30(c) se muestran los resultados de la misma formulación irradiada en argón a TDB, donde se vuelven a hacer cortos los tiempos de inducción, recuperándose un poco para las muestras irradiadas a TDA de la Figura 30(d).

La tasa de dosis alta tiene un efecto positivo en las muestras, ya que presentan tiempos de inducción largos, indicando mayor estabilidad que las muestras irradiadas a TDB. Al mismo tiempo, se observa que las muestras irradiadas a TDA presentan ligeramente menos desprendimiento de HCl que su contraparte, sugiriendo que a esta condición existe entrecruzamiento que deja menos cloro disponible para liberarse.

La formulación PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA irradiada en ambas atmósferas y tasas de dosis se muestra en la Figura 31, donde se observa que las curvas que pertenecen a las muestras que no ha sido irradiadas, liberan HCl, no en la forma y cantidad que las de otras dosis mayores, pero incluso se observan sus 3 etapas (inducción, liberación repentina y terminación). Estos resultados indican que cuando existe entrecruzamiento también hay mayor sensibilidad a la degradación térmica, al menos para las formulaciones con CaZn.

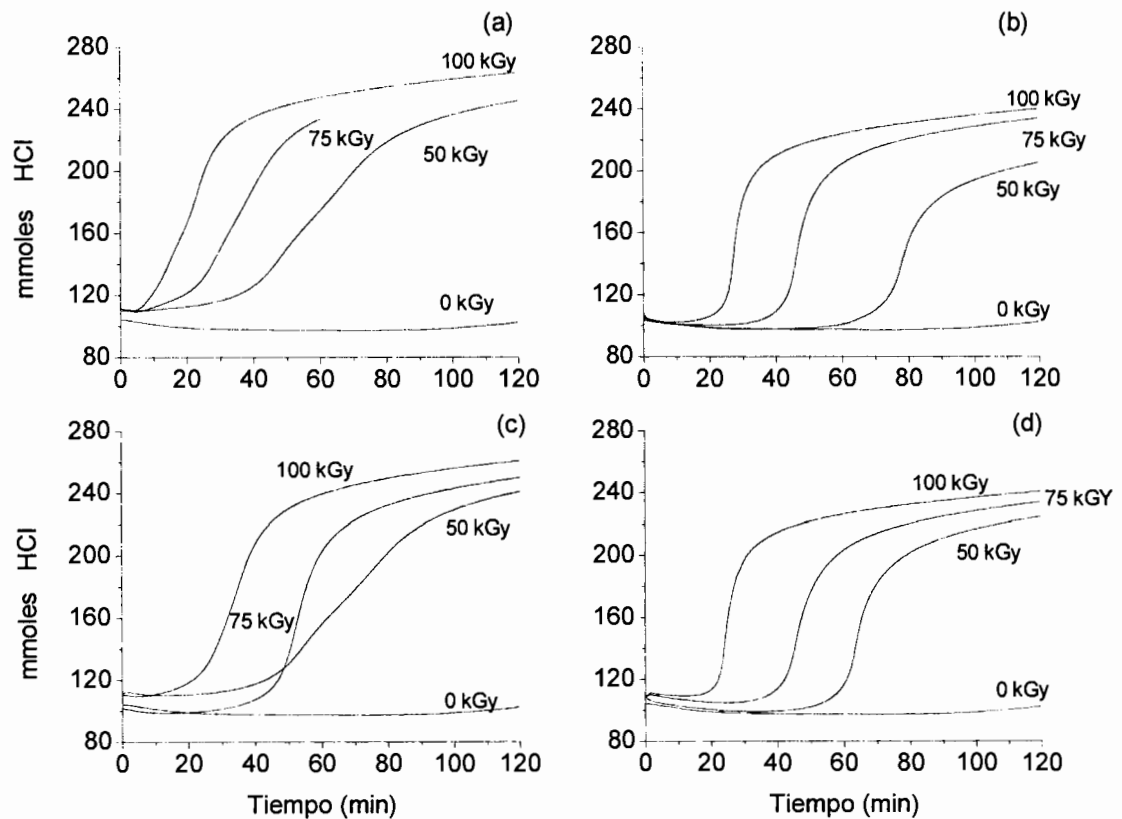


Figura 30.- Evolución de HCl de la formulación PVC + CaZn (2-1), irradiada en: (a) aire a TDB, (b) aire a TDA, (c) argón a TDB y (d) argón a TDA

Por otra parte, en la Figura 31(a) y 31(b) se encuentran los resultados de las muestras irradiadas en aire y tasa de dosis baja y alta respectivamente, donde las curvas dejan claro que la muestra irradiada a TDB presenta mayor sensibilidad a desprender HCl, ya que empieza a liberar casi desde el inicio del tratamiento; por otro lado, la muestra irradiada a TDA presenta tiempos de inducción bien definidos, con una velocidad de liberación de HCl rápida. En este caso, es claro que el comportamiento de la formulación a estas condiciones de irradiación se debe a la tasa de dosis, ya que al irradiar a TDB el material es más sensible a la liberación de HCl, como consecuencia de aplicar la misma energía en un tiempo mas largo.

En la Figura 31(c) y (d) se encuentran los resultados de las muestras irradiadas en argón a TDA y TDB, y se vuelve a presentar el efecto que se observó en la formulación sin agente entrecruzante de la Figura 30, donde las muestras irradiadas a TDB tienen menor tiempo de

inducción que las muestras irradiadas a TDA, además de que el desprendimiento máximo de HCl es menor en estas últimas.

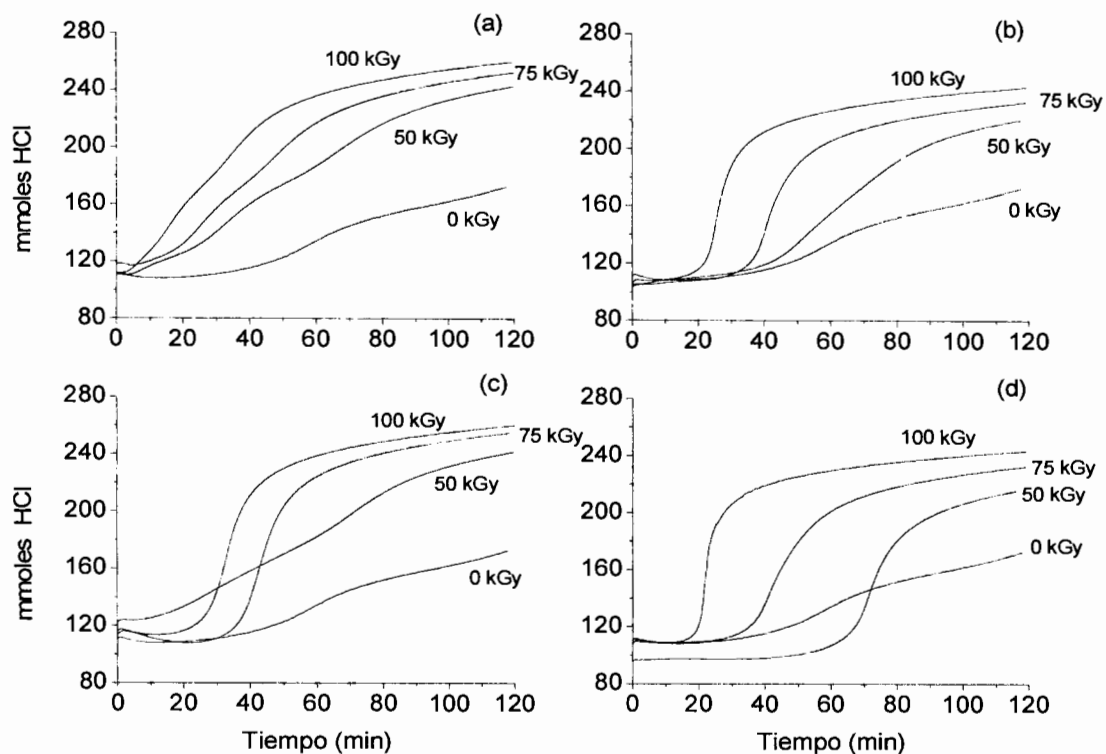


Figura 31.- Evolución de HCl de la formulación PVC + CaZn (2-1)+TMPTMA, irradiada en: (a) aire a TDB, (b) aire a TDA, (c) argón a TDB y (d) argón a TDA

Como se aprecia de estos resultados y su contraparte, las formulaciones de plomo mostradas en las Figura 18 y 19 se degradaron térmicamente a mayor tiempo y producen muy poco HCl, aunque este efecto puede estar enmascarado por la alta capacidad de los aditivos de plomo para capturar HCl, con respecto a las de CaZn. Por otro lado, queda muy claro que las formulaciones de CaZn se degradan rápidamente, con tiempos de inducción dependientes de sus tratamientos y como consecuencia de la irradiación [81].

4.3.5 Luminiscencia

En la Figura 32 se presentan los espectros de fluorescencia a las dos excitaciones (280 y 360 nm) en cada gráfica, para la formulación PVC + CaZn (2-1) irradiadas en aire y argón y sus dos tasas de dosis.

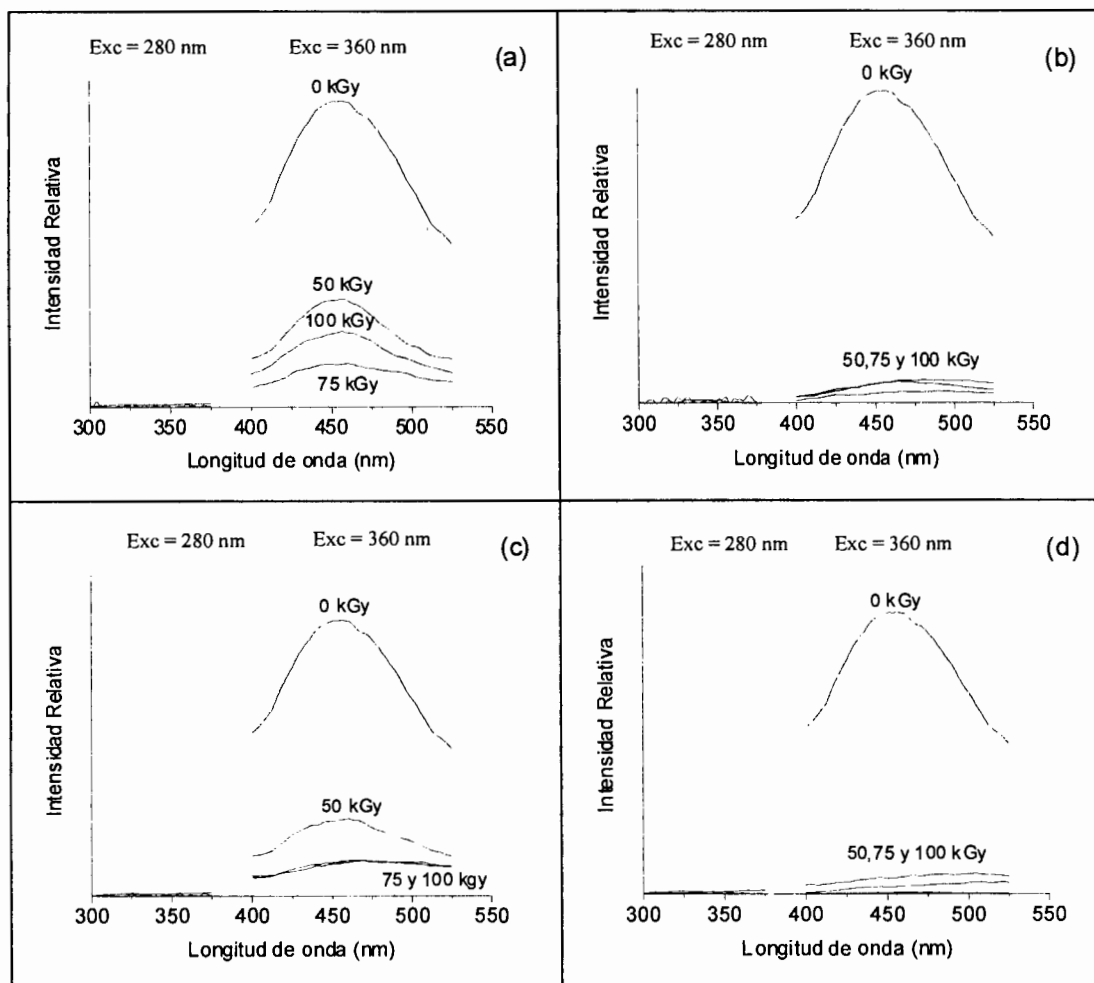


Figura 32.- Espectros de fluorescencia a 280 y 360 nm de excitación, para la formulación PVC + CaZn (2-1) irradiada en: (a) aire a TDB, (b) aire a TDA, (c) argón a TDB y (d) argón a TDA

En estas gráficas se observa claramente que no existen bandas de emisión para la excitación de 280 nm, señalando que no hay presencia de polienos cortos, sin embargo la formulación irradiada en aire a TDB (Figura 32 (a)) tiene sus espectros de emisión muy claros para las muestras excitadas a 360nm, indicando la presencia de polienos largos. La muestra no

irradiada tiene un máximo de emisión alrededor de los 450 nm, que como ya se mencionó, pertenece a 8-10 dobles enlaces conjugados; al mismo tiempo, cuando las muestras fueron irradiadas, el máximo de la banda de emisión aparece en la misma longitud, aunque al parecer se amplía un poco más, señalando que existen polienos de diferentes longitudes.

En la gráfica de la Figura 32(b) se encuentran los resultados de esta misma formulación pero irradiada a TDA, donde se vuelve a encontrar que la muestra no irradiada tiene un máximo de emisión muy claro en 450 nm (Exc.=360 nm), sin embargo, en este caso las muestras irradiadas no presentan bandas de emisión bien definidas, indicando que los polienos iniciales desaparecen durante la irradiación de los materiales.

La muestra irradiada en argón a TDB se encuentra en la Figura 32(c) y se observa que la muestra no irradiada y la de 50 kGy son las que presentan formación notoria de dobles enlaces conjugados, pero al irradiar a TDA (Figura 32 (d)) en argón tampoco hay bandas de emisión. Sin duda, esto sucede como efecto de la tasa de dosis, ya que al parecer, el irradiar lento produce mayor cantidad de radicales libres y por lo tanto más dobles enlaces.

En la Figura 33 se encuentran los espectros de la formulación PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA irradiada en sus diferentes condiciones, donde las muestras no tratadas presentan una banda de emisión cuando se excitaron a 280 nm, formando un, apenas notorio máximo, a 350 nm, indicando la presencia de 3 a 6 dobles enlaces conjugados.

Específicamente, en los espectros de la Figura 33(a), que pertenece a la muestra irradiada en aire a tasa de dosis baja, se presentan bandas de emisión alrededor de 450 nm. Esta misma formulación, pero irradiada a tasa de dosis alta (Figura 33(b)) también presenta bandas de emisión, pero con su máximo alrededor de 475 para las 3 dosis.

La muestra irradiada en argón a tasa de dosis baja (Figura 33(c)) presenta el mismo comportamiento, sin embargo, cuando esta fue irradiada a 100 kGy se encuentran dos máximos de absorción a 450 y 500 nm, indicando la presencia de polienos de dos longitudes diferentes. Esta misma muestra, pero irradiada a TDA se encuentra en la Figura 33(d) y presenta formación de este tipo de especies en la muestra no irradiada y las irradiadas a 50 y 100 kGy, ya que al parecer al irradiar a 75 kGy estas desaparecen.

En resumen, se deduce que la formulación con el agente entrecruzante está formando más especies cromóforas que la que no lo tiene; además la presencia de las especies es más

evidente al irradiar a TDB. Esto mismo sucede con las formulaciones que contienen plomo como estabilizador, que se muestran en las Figura 20 y 21.

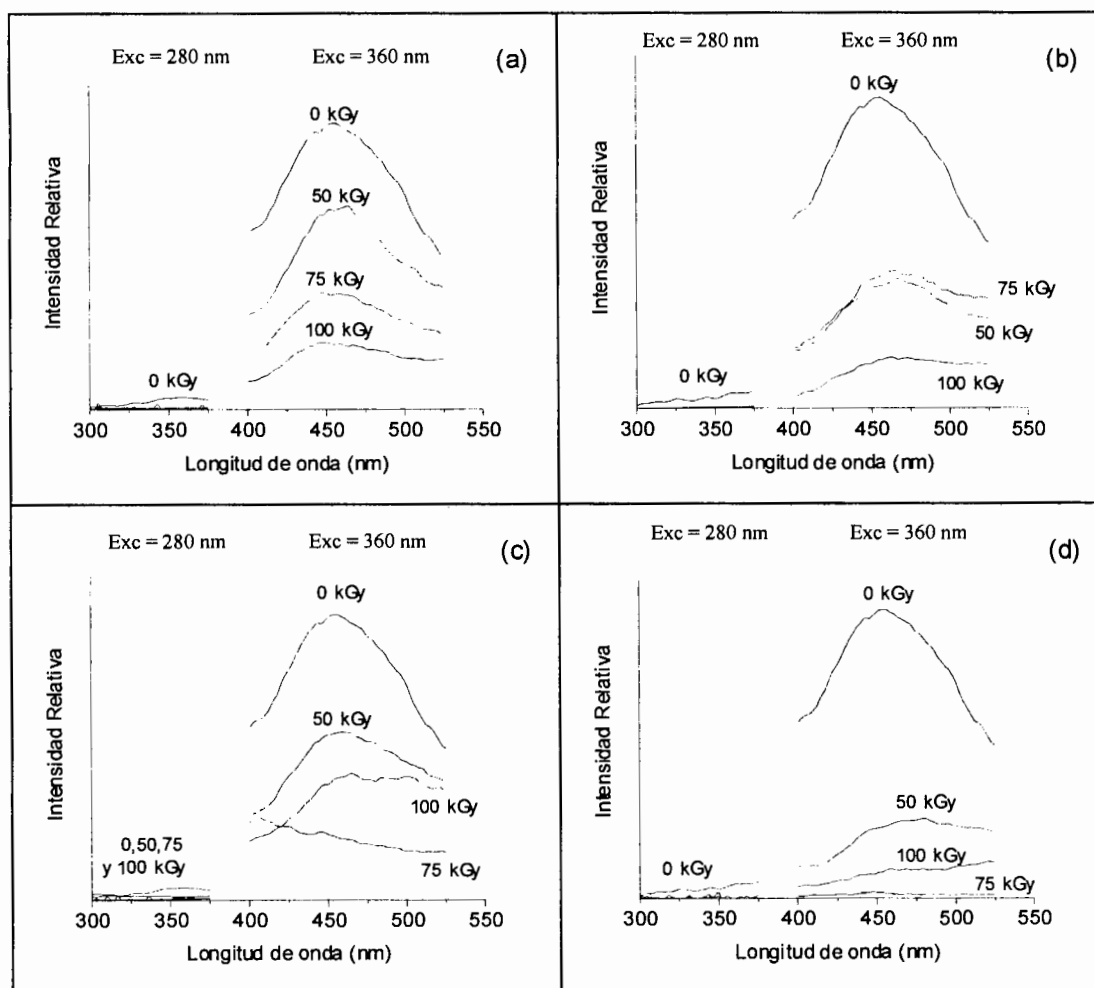


Figura 33.- Espectros de fluorescencia a 280 y 360 nm de excitación, para la formulación PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA: (a) irradiado en aire a TDB, (b) aire a TDA, (c) argón a TDB, (d) argón a TDA

4.3.6 Análisis Termomecánico

La gráfica de la Figura 34(a) muestra los resultados de módulo de Young de la formulación PVC + CaZn (2-1) con y sin agente entrecruzante, irradiada a tasa de dosis baja en ambas atmósferas. Se observa claramente la diferencia que existe entre las formulaciones que contienen y no el agente entrecruzante, ya que la primera irradiada en argón es la que presenta

mayor módulo, seguida por la misma muestra pero irradiada en aire, con una clara tendencia a incrementar el módulo a 75 kGy, mientras que las que no contienen TMPTMA presentan módulos bajos pero con tendencia a aumentar con la dosis de irradiación, independientemente de la atmósfera. Como se observa los módulos obtenidos en estas muestras son mucho mas altos a los obtenidos en las formulaciones de plomo, señalando que este tipo de estabilizadores no tóxicos pueden propiciar módulos altos debido a que este tipo de estabilizadores detiene la degradación y de esta manera se promueve el entrecruzamiento; efecto que hasta el momento solo se ha reportado abiertamente en la literatura por este grupo de trabajo [46].

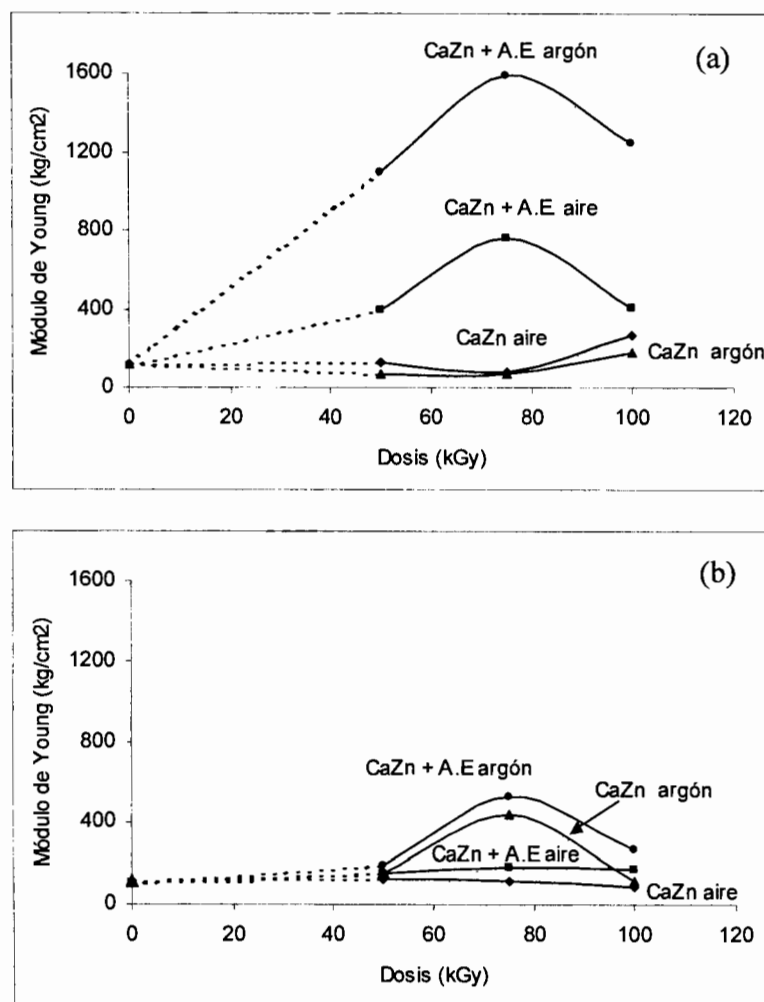


Figura 34.- Módulo de Young de las formulaciones PVC + CaZn (2-1) y PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA irradiada a, (a) TDB y (b) TDA

En la Figura 34(b) se encuentran los resultados de las mismas formulaciones pero irradiadas a tasa de dosis alta. En este caso se observa que el módulo de las muestras sin irradiar es bajo y permanece así al irradiar las muestras a 50 kGy en todas sus condiciones de irradiación.

Sin embargo, para las formulaciones irradiadas en argón el módulo se incrementa a los 75 kGy de dosis para luego perderlo a 100 kGy, debido a la degradación a altas dosis de irradiación. En el caso de las muestras irradiadas en aire no hay cambios considerables durante la irradiación, ya que prácticamente el módulo permanece constante. Para estas formulaciones y condiciones de irradiación, la atmósfera es un factor importante para obtener entrecruzamiento efectivo [79]. Además, se corrobora que a altas dosis de irradiación el rompimiento de cadenas comienza a ser más importante que el entrecruzamiento.

De manera general, la tasa de dosis es muy importante para obtener módulo alto en las muestras irradiadas, ya que al irradiar a tasa de dosis baja, el tiempo largo permite tener mayor entrecruzamiento, especialmente a 75 kGy. Los módulos obtenidos con este aditivo como estabilizador son mayores que los obtenidos para las formulaciones de plomo. Por otro lado, esta técnica nos permite mostrar que aun cuando los valores de porcentaje de gel son altos, solo bajo evaluaciones mecánicas podemos asegurar que el entrecruzamiento es efectivo.

4.3.7 Estabilidad Térmica

La aparición de color en la muestra de PVC + CaZn (2-1), irradiada a ambas tasas de dosis se encuentra en la Figura 35, y para la tasa baja (a) se observa que la muestra no irradiada (blanco), presenta una ligera coloración durante el tiempo de degradación hasta llegar a un rosa tenue. Las muestras irradiadas y no degradadas presentan los colores típicos (en nuestro caso) de tonos grises y púrpuras que observamos en las formulaciones de plomo. El color púrpura se presentó en las muestras irradiadas a 75 y 100 kGy en atmósfera de argón, mientras que estas mismas sometidas al tratamiento térmico, cambian totalmente de color inicial, para dar lugar a los colores característicos de la degradación, que van del amarillo al café [80].

La coloración formada durante la irradiación se debe a los productos de la radiólisis, tales como cetonas y aldehídos, grupos funcionales derivados de la oxidación [20]. Por otro lado, las muestras irradiadas a 50 kGy no tienen cambios tan drásticos de color, por lo que se puede inferir que no existe degradación térmica en ellas. Otro efecto interesante es que las muestras

irradiadas a 100 kGy en atmósferas de aire y argón presentan mayor formación de color en los tiempos mas largos de tratamiento indicando aumento en la sensibilidad a la degradación.



Figura 35.- Formación de color en la formulación PVC + CaZn (2-1) irradiada: (a) TDB y (b) TDA y degradadas térmicamente a 5 diferentes tiempos

La formulación PVC + CaZn (2-1) irradiada a tasa de dosis alta (Figura 35(b)) también observa el mismo efecto en los blancos, como en el mismo caso de las muestras irradiadas a tasa de dosis baja. Las muestras irradiadas pero no degradadas presentan el mismo color en todas sus condiciones de irradiación, pero en el caso de las muestras tratadas presentan colores típicos de degradación en todos los casos, haciéndose más intensos en tiempos mas largos de tratamiento térmico. Sin embargo, en este caso las muestras que presentan más estabilidad a la degradación, medida por cambios de color, son las irradiadas a 75 kGy en ambas atmósferas.

En esta formulación, la tasa de dosis es importante, ya que las muestras irradiadas a tasa de dosis alta presentan menor formación de color o mayor estabilidad a la degradación, contrario a lo que ocurre en las muestras irradiadas a tasa de dosis baja, ya que en ellas el cambio de color es más drástico. También es claro que las muestras irradiadas a 75 kGy a TDA presentan aún mayor estabilidad a la termo-degradación.

En la Figura 36 se presentan los colores formados en la misma formulación, pero adicionada con el TMPTMA e irradiada. A tasa de dosis baja (a), los colores formados durante la irradiación en argón en las muestras, suelen ser en tonos púrpura; el cuál, aunque como ya hemos estado analizando, este se altera al someter las muestras al tratamiento térmico, para dar lugar a los tonos cafés. Sin embargo, en las muestras irradiadas a 50 y 75 kGy en argón el efecto es diferente, ya que el color se pierde con el tiempo de tratamiento térmico, indicando que las estructuras que se forman durante la degradación no son estables y tienden a desaparecer con el tiempo sin llegar a una degradación total.

La misma formulación pero irradiada a tasa de dosis alta se encuentra en la Figura 36(b) y se aprecia que los colores formados durante el tratamiento térmico son más claros que los obtenidos en las muestras irradiadas a TDB, además de que la muestra irradiada a 75 kGy es la que presenta aún mayor estabilidad a la degradación.

En resumen, las formulaciones con estos estabilizadores no tóxicos son más sensibles a la degradación en comparación con las que tienen el plomo, que mostraron mayor estabilidad a la termodegradación. Este efecto se observa en los blancos, ya que las formulaciones de plomo no presentan cambio de color y para las estabilizadas con CaZn si los hay.

Sin embargo, Hutzler obtuvo buena estabilidad de color, en formulaciones similares irradiadas con radiación gamma [75], lo que sugiere que es factible de optimizar. Además a tasa de dosis baja se presenta mayor estabilidad a la degradación, especialmente cuando se irradia a 75 kGy. Por otro lado, no se observó diferencias en color entre las muestras con y sin el agente entrecruzante.

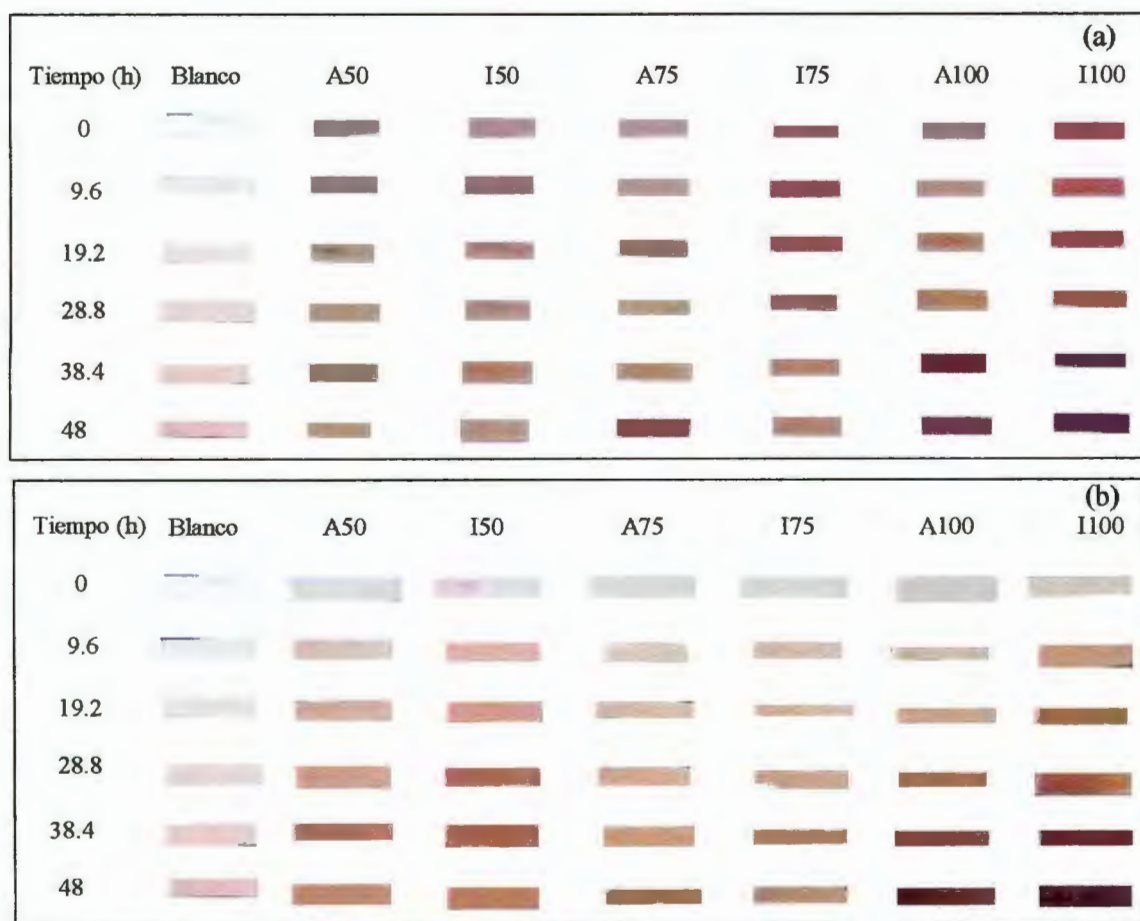


Figura 36.- Formación de color en la formulación PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA irradiada: (a) TDB y (b) TDA y degradadas térmicamente a 5 diferentes tiempos

4.3.7.1 Análisis Termomecánico de las muestras Termo-Degradadas

En las Figura 37(a) y (b) se encuentran los resultados de las muestras irradiadas en aire a tasa de dosis baja y alta, respectivamente, y se observa que el módulo se mantiene constante a lo largo de todo el tratamiento térmico, a pesar de que en la formación de color si se observan cambios importantes. Solo en la muestra irradiada a 100 kGy y tasa de dosis baja se presenta una ligera tendencia hacia valores bajos y una pequeña fluctuación a los 10 minutos de tratamiento térmico, ya que en este punto el módulo aumentó ligeramente.

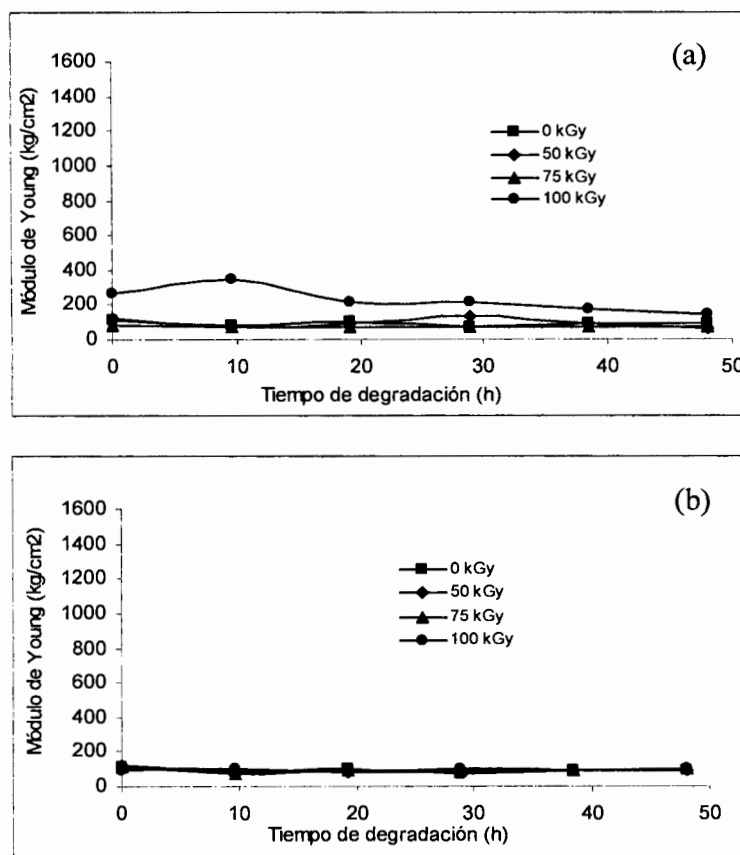


Figura 37.- Módulo de Young de la formulación PVC + CaZn (2-1) irradiada en aire: (a) TDB y (b) TDA, degradada térmicamente

Las muestras irradiadas en argón a TDB se encuentran en la Figura 38(a) donde se observa que el módulo no se pierde con el tiempo de degradación, al contrario, cuando la muestra se irradió a 75 kGy pareciera que el tratamiento beneficia al entrecruzamiento, ya que este tiende a incrementarse a partir de los 30 horas de calentamiento. Para las muestras irradiadas a tasa de dosis alta (Figura 38(b)) se observa una pérdida de módulo para la muestra irradiada a 75 kGy, al someterla a degradación, aunque después no hay cambios importantes. Este efecto es interesante, ya que la muestra irradiada a 75 kGy es la que obtuvo el módulo más alto, después de la irradiación, pero solamente 10 horas de tratamiento térmico fueron suficientes para que se perdiera esa propiedad mecánica. Se considera que no hay efecto del tipo de estabilizador ni de la tasa de dosis, solamente el efecto de la temperatura, que incrementa ligeramente el módulo, a tiempos largos, cuando se irradió a TDB.

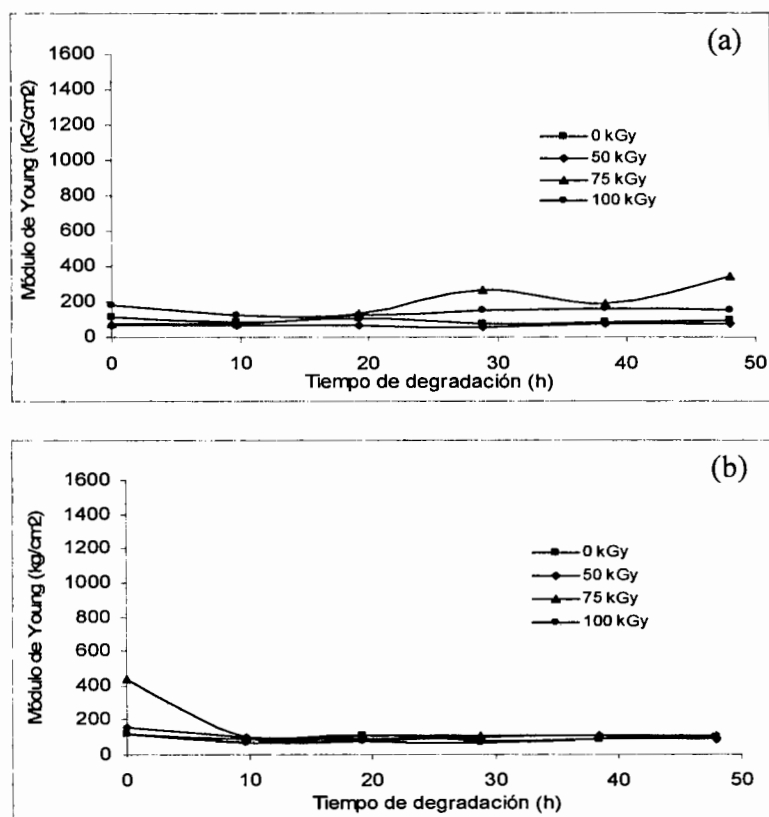


Figura 38.- Módulo de Young de la Formulación PVC + CaZn (2-1) irradiada en argón: (a) TDB y (b) TDA, degradada térmicamente

Los resultados de la formulación irradiada con el agente entrecruzante, con respecto a la que no lo tiene, presentan un módulo mayor debido al efecto del TMPTMA. Las muestras irradiadas en aire a tasa de dosis baja y alta se encuentran en la Figura 39(a) y (b) respectivamente y muestran valores de módulo altos a TDB, especialmente a 75 kGy, con una ligera tendencia a disminuir con el tiempo de degradación térmica; mientras que a TDA los valores de módulo son bajos y estables durante el tratamiento térmico.

Por otro lado, las muestras irradiadas en argón y a diferente tasa de dosis se muestran en la Figura 40, en este caso las irradiadas, específicamente a 75 kGy y tasa de dosis baja (Figura 40(a)) presentan un módulo muy alto, a diferencia de todos los anteriores, sin embargo este tiende a perderse con tiempo de degradación, aunque hasta las 48 h de tratamiento la pérdida no es tan importante.

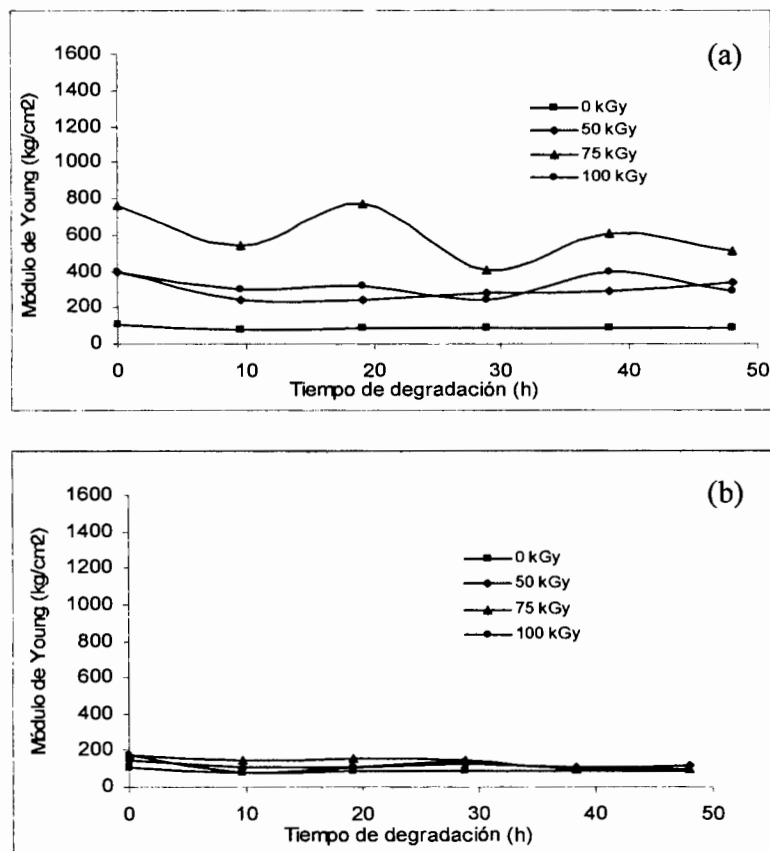


Figura 39.- Módulo de Young de la Formulación PVC + caZn (2-1) + TMPTMA irradiada en aire: (a) TDB y (b) TDA, degradada térmicamente

En el caso de la muestra irradiada a 100 kGy se observan fluctuaciones, pero el módulo aun así permanece alto, seguido por la muestra irradiada a 50 kGy donde se obtiene la pérdida de módulo más importante. Por último, la muestra que no fue irradiada (0 kGy) se mantiene constante aunque con un módulo bajo con respecto a las muestras irradiadas.

Las muestras irradiadas a tasa de dosis alta (Figura 40(b)) mantienen el módulo relativamente bajo durante todo el tiempo de tratamiento. En este caso, se observa una clara diferencia entre las muestras irradiadas en aire y argón, ya que estas últimas presentan mayor valor en su módulo, mas notoriamente a 75 kGy. Lo anterior no se observa para esta misma formulación irradiada en aire. El agente entrecruzante también esta favoreciendo el incremento del módulo y el tratamiento no reduce los valores altos, indicando estabilidad térmica del material.

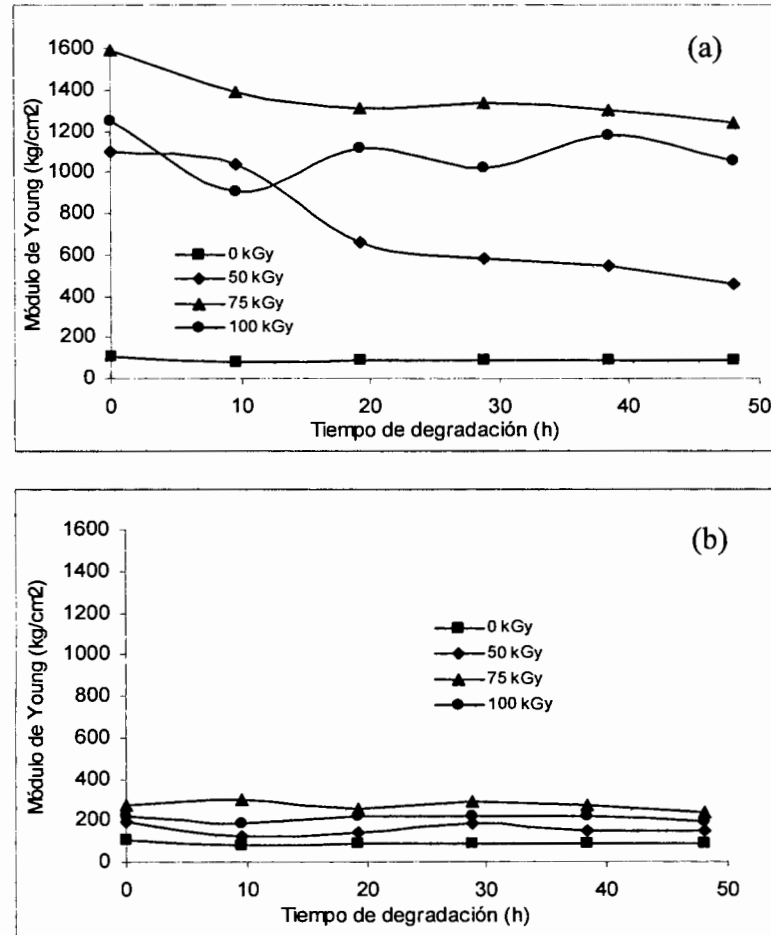


Figura 40.-Módulo de Young de la formulación PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA irradiada en argón a, (a) TDB y (b) TDA

En general, de estas pruebas se puede resumir que el módulo de Young se mantiene durante el tiempo de degradación térmica y los valores mas altos de módulo se obtienen a 75 kGy irradiando en atmósfera de argón, indicando que aun cuando los valores de porcentaje de gel son altos solo bajo estas condiciones, el entrecruzamiento se convierte en un módulo efectivo, que beneficia la propiedad mecánica. También se considera que a altas dosis de irradiación el rompimiento de cadenas comienza a ser más importante que el entrecruzamiento. Comparando los resultados de las dos formulaciones, se encuentra que solo en la formulación con el TMPTMA la tasa de dosis y la atmósfera de irradiación juegan un papel muy importante, ya que solo bajo ciertas condiciones se obtienen módulos altos, además de que estos valores son mucho mayores que los obtenidos en las formulaciones que contienen plomo.

En resumen, en esta sección encontramos que los resultados obtenidos en elongación y porcentaje de gel son congruentes, ya que en la mayoría de las muestras, a medida que aumenta la dosis aumenta el porcentaje de gel por lo que las muestras pierden elongación. Sin embargo, los resultados del Módulo de Young indican que las muestras irradiadas a 75 kGy son las que tienen mayor entrecruzamiento, contradiciendo lo obtenido por elongación y gel, además de que a 100 kGy se pierden estas propiedades. Por lo tanto, esto corrobora lo se había mencionado, de que a altas dosis predomina el efecto de rompimientos de cadena sobre el entrecruzamiento. En cuanto a la estabilidad térmica de las muestras irradiadas, se encontró que el módulo se mantiene durante todo el tratamiento térmico, para prácticamente todas las formulaciones.

Respecto a la formación de polienos, se encontró que sus valores de absorbancia, aumentan con la dosis de irradiación, aunque se observa una ligera disminución a 75 kGy, dosis donde se obtienen los resultados más favorables. Este comportamiento sucede en la mayoría de las muestras y este efecto esta confirmado con lo obtenido por la evolución de HCl, ya que mediante esta técnica se observa que las muestras irradiadas a 100 kGy desprenden HCl a tiempos más cortos y puede ser la explicación a la formación de dobles enlaces conjugados.

Por otro lado, mediante la espectroscopia de luminiscencia se encontró que los polienos formados durante la irradiación son de longitud larga (8-10 conjugaciones), debido a la región en que se encontró su emisión, además, la formulación adicionada con el TMPTMA presenta mayor formación de estos grupos. En cuanto a la coloración, esta es menos intensa cuando las muestras son irradiadas a tasa de dosis alta.

4.4 Caracterización de las Formulaciones Estabilizadas con Aditivos de CaZn(1-1)

4.4.1 Elongación

En las gráficas de la Figura 41 se muestra el comportamiento de las formulaciones PVC + CaZn (1-1) con y sin agente entrecruzante, irradiada en ambas atmósferas y tasas de dosis; para la TDB (a) se observa que la tendencia es similar al de las formulaciones que contienen plomo, ya que presentan un máximo de elongación a 75 kGy y a los 100 kGy la propiedad disminuye para todos los casos. Aquí también se observa que la formulación adicionada con el

agente entrecruzante tiene menor elongación, con respecto a su contraparte. La menor elongación la tiene la formulación de PVC + CaZn (1-1) + TMPTMA irradiada en argón, aunque a 100 kGy los valores para las dos atmósferas son muy similares.

En la Figura 41(b) se encuentran las mismas formulaciones, pero irradiadas a tasa de dosis alta, donde se aprecia claramente la diferencia entre las muestras con el agente entrecruzante y las que no lo contienen. Estas últimas presentan un aumento en su elongación a 75 kGy, la cual se reduce considerablemente cuando se irradia a 100 kGy; sin embargo, la atmósfera de irradiación es quien marca la diferencia, ya que al irradiar en aire a 100 kGy la elongación parece mantenerse, lo contrario ocurre al irradiar en argón, porque existe una pérdida considerable de elongación, debido a que en esta atmósfera se favorece al entrecruzamiento.

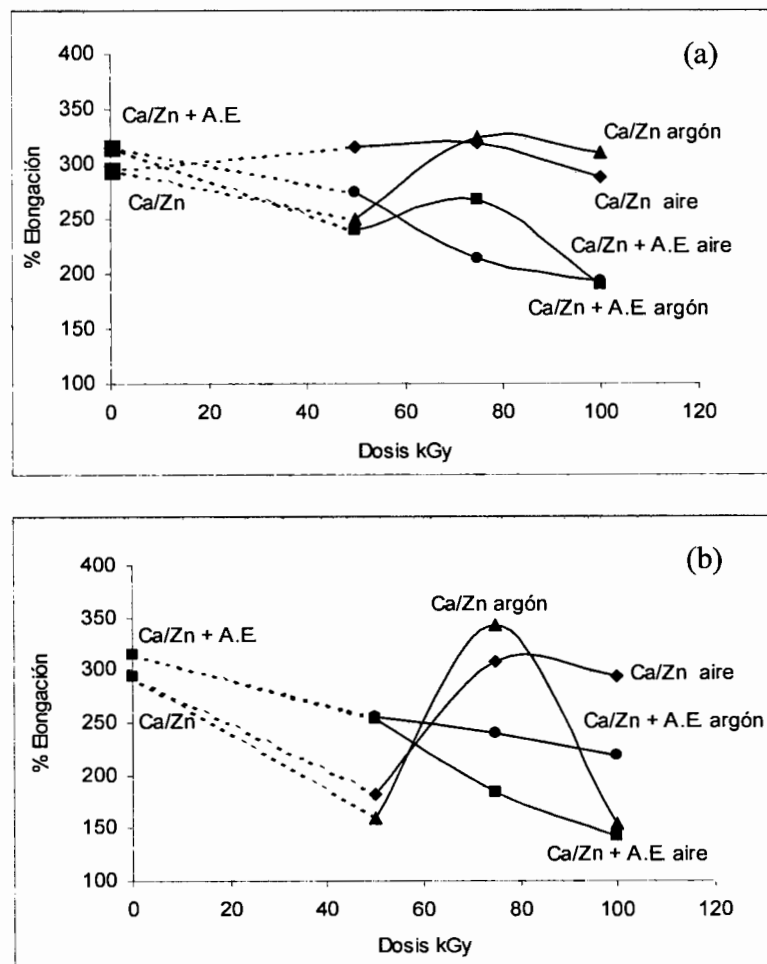


Figura 41.- Elongación de las formulaciones PVC + CaZn (1-1) y PVC + CaZn (1-1) + TMPTMA irradiada en atmósferas de aire y argón: (a) TDB y (b) TDA

El comportamiento de la formulación que contiene el TMPTMA es mas claro, ya que a medida que se aumenta la dosis de irradiación disminuye el porcentaje de elongación. La muestra irradiada en aire tiene los valores más bajos de la propiedad.

El efecto de la tasa de dosis para estas formulaciones se observa en las muestras que no contienen el TMPTMA, irradiadas a 75 kGy, ya que se obtienen valores altos aunque después se pierda al aplicar 100 kGy y este efecto es más evidente en las muestras irradiadas a TDA. Además, las muestras con el TMPTMA irradiadas a tasa de dosis alta presentan valores ligeramente menores a los obtenidos a tasa de dosis baja. Comparando resultados de elongación con los de las otras 2 formulaciones (CaZn(2-1) y Pb), la formulación CaZn (1-1) es la que muestra los valores mas altos en elongación a 75 kGy de dosis total de irradiación gamma.

4.4.2 Porciento de Gel

En la Figura 42 se encuentran los resultados de las formulaciones PVC + CaZn (1-1) y PVC + CaZn (1-1) + TMPTMA irradiada a las dos tasas de dosis. Para TDB (a), la formulación sin agente entrecruzante presenta valores de alrededor de un 50 % de gel en la muestras irradiadas a 50 kGy, siendo este valor alto para esta formulación (sin TMPTMA). Este valor se pierde casi en su totalidad en la muestra irradiada en aire a 75 kGy, contrario a lo que sucede con la muestra irradiada en argón, donde a esa misma dosis solo disminuye un poco el contenido de gel. El porcentaje en la muestra irradiada en aire se mantiene bajo después de los 75 kGy, pero en la muestra irradiada en argón se vuelve a aumentar hasta un 65 %. La formulación que contiene el TMPTMA no muestra fluctuaciones, como en el caso anterior y su comportamiento es a aumentar el contenido de gel con la dosis de irradiación, obteniendose el valor mas alto para la muestra irradiada en argón a 100 kGy.

Para las formulaciones irradiadas a TDA con y sin agente entrecruzante, el comportamiento se muestra en la gráfica (b) de la Figura 42. Estos resultados muestran nuevamente, de una manera mas ordenada, que la formulación con el agente entrecruzante genera mayor cantidad de gel. En el caso de la formulación sin TMPTMA, la cantidad de gel incrementa con la dosis, en ambas atmósferas. La formulación de PVC + CaZn (1-1) + TMPTMA se mantiene estable con la dosis al irradiarse en aire, mientras que en argón si se observa el máximo a los 75 kGy.

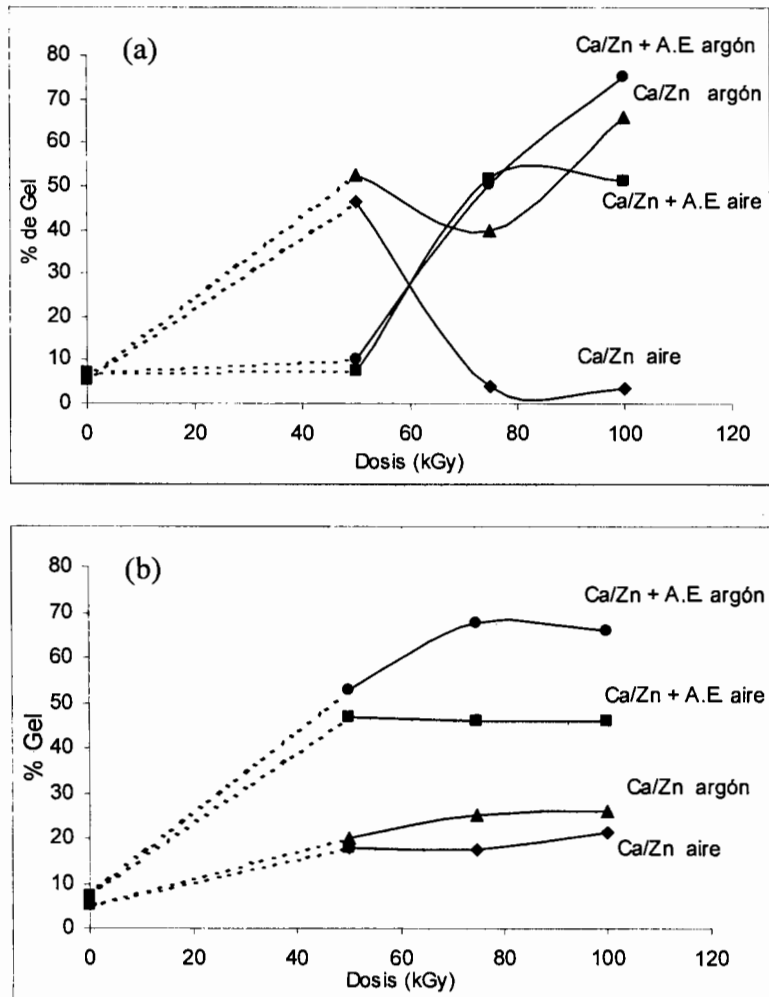


Figura 42.- Porcentaje de Gel de las formulaciones PVC + CaZn (1-1) y PVC + CaZn (1-1) + TMPTMA irradiada a, (a) TDB y (b) TDA

En general, el porcentaje de gel aumenta con la dosis y este se favorece con el agente entrecruzante. Al irradiar a TDA hay menos fluctuaciones que las muestras irradiadas a tasa de dosis baja, además, los valores altos obtenidos a TDB se obtienen a 100 kGy en cualquier atmósfera, mientras que a TDA se observa más el efecto de la atmósfera de argón. Analizando los resultados de las 3 formulaciones, la formulación con Pb es la que presenta mayor contenido de gel al irradiarse a tasa de dosis baja, siendo las formulaciones CaZn (2-1) + TMPTMA irradiada a 75 kGy en argón y tasa de dosis baja y CaZn (1-1) + TMPTMA irradiada a 75 kGy en argón a tasa de dosis baja, las que tienen propiedades similares a las de la formulación de Pb, en cuanto a niveles de entrecruzamiento.

4.4.3 Formación de Dobles Enlaces (FTIR)

Los resultados obtenidos en el seguimiento de la señal de 1599 cm^{-1} (dobles enlaces), para las formulaciones PVC + CaZn (1-1) con y sin agente entrecruzante irradiada y tasas de dosis baja y alta, se encuentran en la Figura 43.

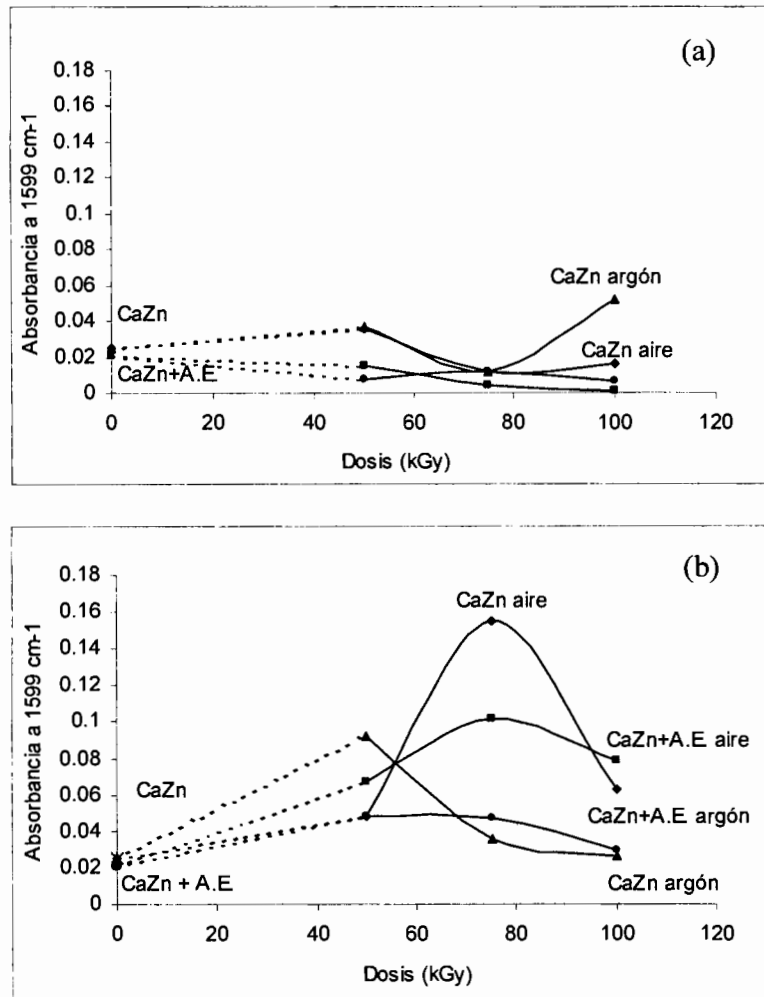


Figura 43.- Absorbancia de polienos en las formulaciones PVC + CaZn (1-1) y PVC + CaZn (1-1) + TMPTMA irradiadas: (a) TDB y (b) TDA

Las muestras sin agente entrecruzante irradiadas a tasa de dosis baja (a) presentan una tendencia a disminuir la absorbanza de esta banda al irradiar a 75 kGy e incrementándola a 100 kGy en argón, mientras que las muestras con el agente entrecruzante tienen valores bajos y tienden a disminuir la formación de polienos con la dosis de irradiación.

Estas mismas muestras, pero irradiadas a tasa de dosis alta se presentan en la Figura 43(b), donde se observa un incremento en la absorbancia para la mayoría de los casos a 75 kGy; el valor mas alto es para la formulación CaZn (1-1) irradiada en aire, seguida por la formulación con el agente entrecruzante también irradiada en aire. Las muestras irradiadas en atmósfera de argón disminuyen la formación de polienos con la dosis de irradiación.

En este caso, el efecto de la tasa de dosis es evidente, ya que las muestras irradiadas a TDA en aire presentan mayor formación de polienos, que las muestras tratadas a tasa de dosis baja. Esta formulación es la que presenta mayor formación de polienos, aún más que las formulaciones con Pb o con CaZn (2-1), pero solo bajo las condiciones antes mencionadas y es resultado del comportamiento caótico que imparte la presencia del ZnSt₂ en una cantidad importante dentro de la formulación.

4.4.4 Evolución de HCl

En la Figura 44 se encuentra la gráfica de la formulación PVC + CaZn (1-1) irradiada en sus dos atmósferas y tasas de dosis. Las curvas del inciso (a) corresponden al tratamiento en aire y TDB, donde la muestra no irradiada (0 kGy) no presenta liberación de HCl, aunque pareciera que está por iniciar liberación rápida a los 110-120 minutos (fin de la etapa de inducción). Para las muestras irradiadas, los tiempos de inducción se reducen con la dosis de irradiación, siendo muy similares a los obtenidos en la formulación de CaZn (2-1), lo cual es mas claro para la dosis de 50 kGy.

Sin embargo, las muestras irradiadas a tasa de dosis alta en aire (Figura 44(b)), presentan tiempos de inducción ligeramente más largos, señalando que irradiando a esta condición la formulación es mas estable térmicamente y tiende a retrasar un poco mas el desprendimiento de HCl. Las muestras irradiadas en argón a tasa de dosis alta y baja, que se encuentran en las Figura 44(c) y (d) respectivamente, muestran comportamientos muy similares a los de las muestras irradiadas en aire.

El comportamiento de esta formulación adicionada con el TMPTMA e irradiada en ambas atmósferas y tasas de dosis, se puede observar en la Figura 45. Para las condiciones de aire a TDB existe una diferencia muy clara, con respecto a las muestras que no contienen el TMPTMA, ya que no presentan tiempo de inducción, es decir empiezan a liberar HCl casi

desde el inicio del tratamiento, demostrando que esta formulación tratada a dichas condiciones es térmicamente muy sensible.

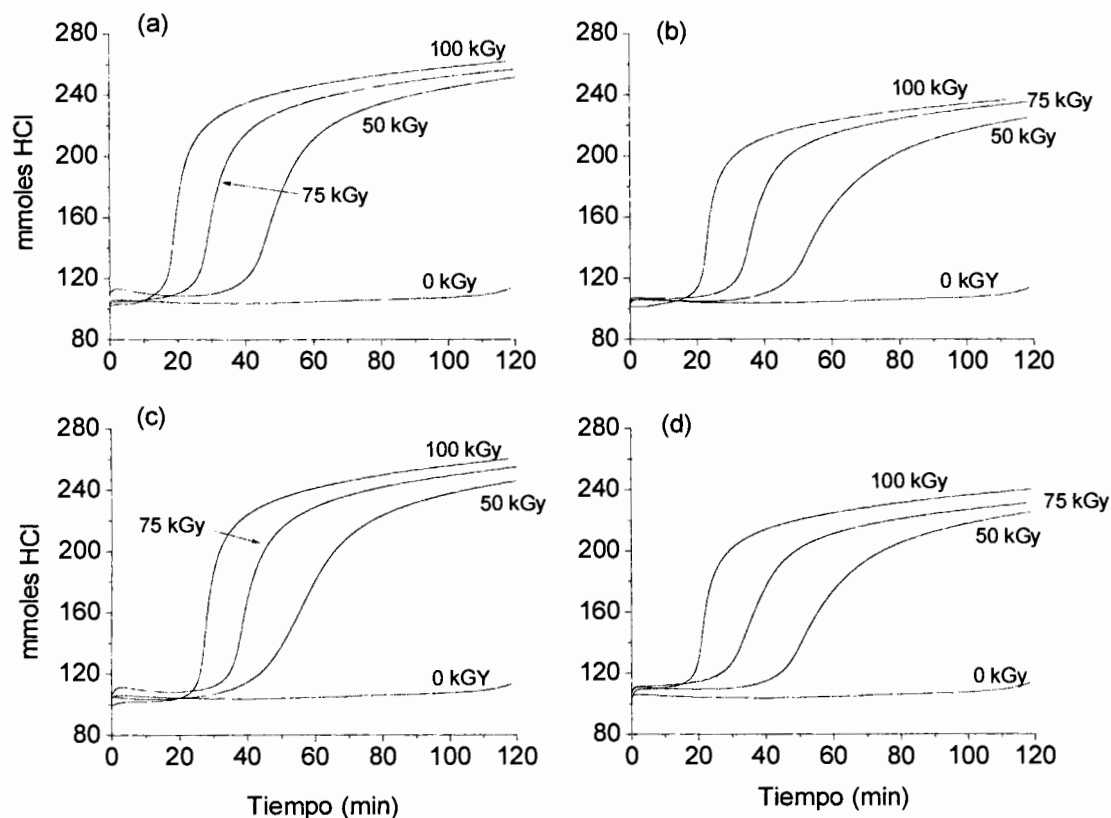


Figura 44.- Evolución de HCl de la formulación PVC + CaZn (1-1), irradiada en: (a) aire a TDB, (b) aire a TDA, (c) argón a TDB y (d) argón a TDA

Por otro lado, la formulación irradiada a tasa de dosis alta (Figura 45(b)) tiene tiempos de inducción largos, en comparación con los irradiados a TDB, aunque la liberación del HCl no es intempestiva. Las muestras irradiadas en argón a razón de dosis baja y alta se encuentran en las Figura 45(c) y (d) respectivamente, donde se vuelve a presentar el comportamiento de tiempos de inducción cortos en las muestras irradiadas a tasa de dosis baja siendo mas extendidos en las muestras tratadas a tasa de dosis alta

Existe una diferencia importante con la contraparte sin agente entrecruzante, para ambas atmósferas; se refiere al mayor tiempo de inducción a la dosis de 50 kGy, mas no a las dosis mayores. Esto puede tener relación con la mayor cantidad de estearato de zinc, que

efectivamente reduce los cloros lábiles y la dosis baja de 50 kGy, que no es capaz de producir mas de ellos, que dejen sensible al material para degradarse fácilmente; sin embargo, las dosis mayores producen un efecto que rebasa el beneficio de la cantidad de $ZnSt_2$.

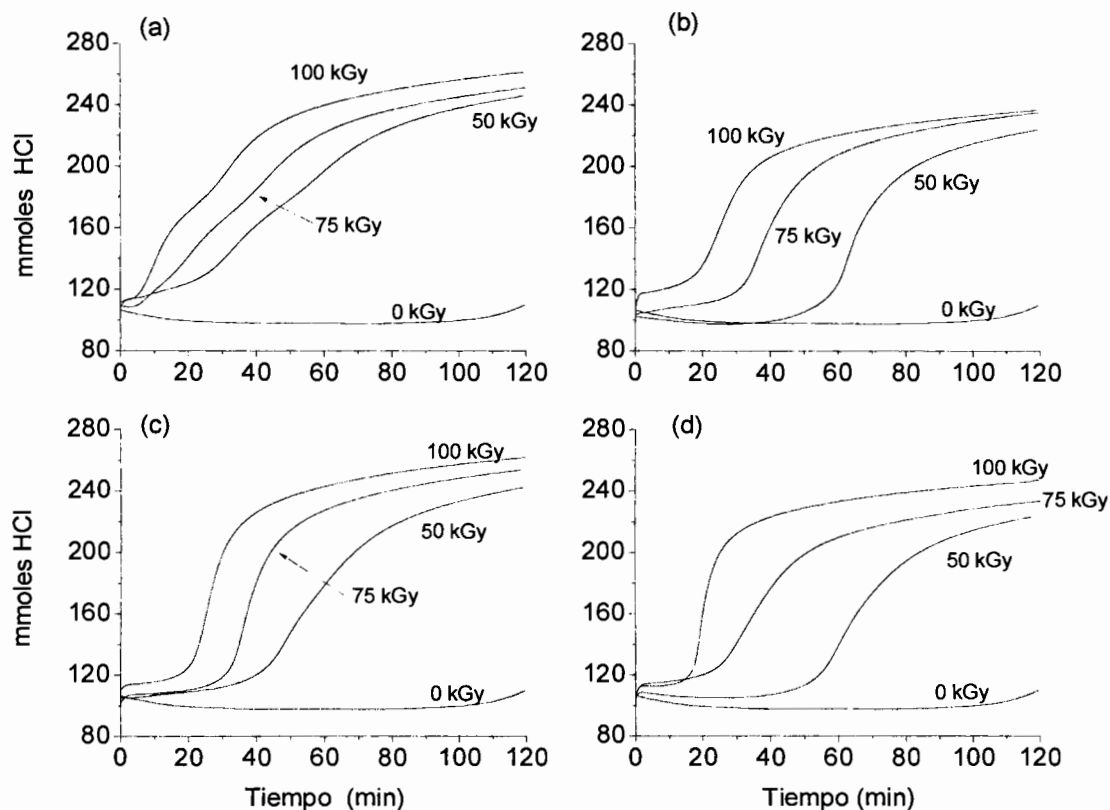


Figura 45.- Evolución de HCl de la formulación PVC + CaZn (1-1) + TMPTMA irradiada en: (a) aire a TDB, (b) aire a TDA, (c) argón a TDB y (d) argón a TDA

También se observa una diferencia interesante al comparar las curvas de la muestra no irradiada (0 kGy) con las mismas en las formulaciones anteriores (plomo y CaZn(2-1)), ya que en este caso, así como para la de plomo, cuando se adiciona el TMPTMA las curvas no liberan HCl, mientras que para la de CaZn(2-1) si se libera, aún en la no irradiada. Esto corrobora el efecto de la mayor cantidad del aditivo de zinc en la formulación, para sustituir cloros lábiles. También se observa que las muestras que no contienen el agente entrecruzante sufren de una evolución de HCl mas intempestiva, que las muestras con el TMPTMA; además con un efecto de la tasa de dosis muy claro, ya que al irradiar a tasa de dosis alta se obtienen tiempos de inducción mas largos.

En general, las formulaciones de plomo se degradan térmicamente a tiempos más largos y producen poco HCl, aunque este último efecto se debe a la capacidad del aditivo para capturar HCl. Por otro lado, las formulaciones de CaZn se degradan mas rápidamente, presentando todavía mas sensibilidad las formulaciones que contienen la relación 1-1 de estearatos de calcio y zinc.

4.4.5 Luminiscencia

En la Figura 46 se presentan los espectros de emisión de fluorescencia a las dos excitaciones (280 y 360 nm) en cada gráfica para la formulación de PVC + CaZn (1-1) irradiada a sus dos atmósferas y tasas de dosis.

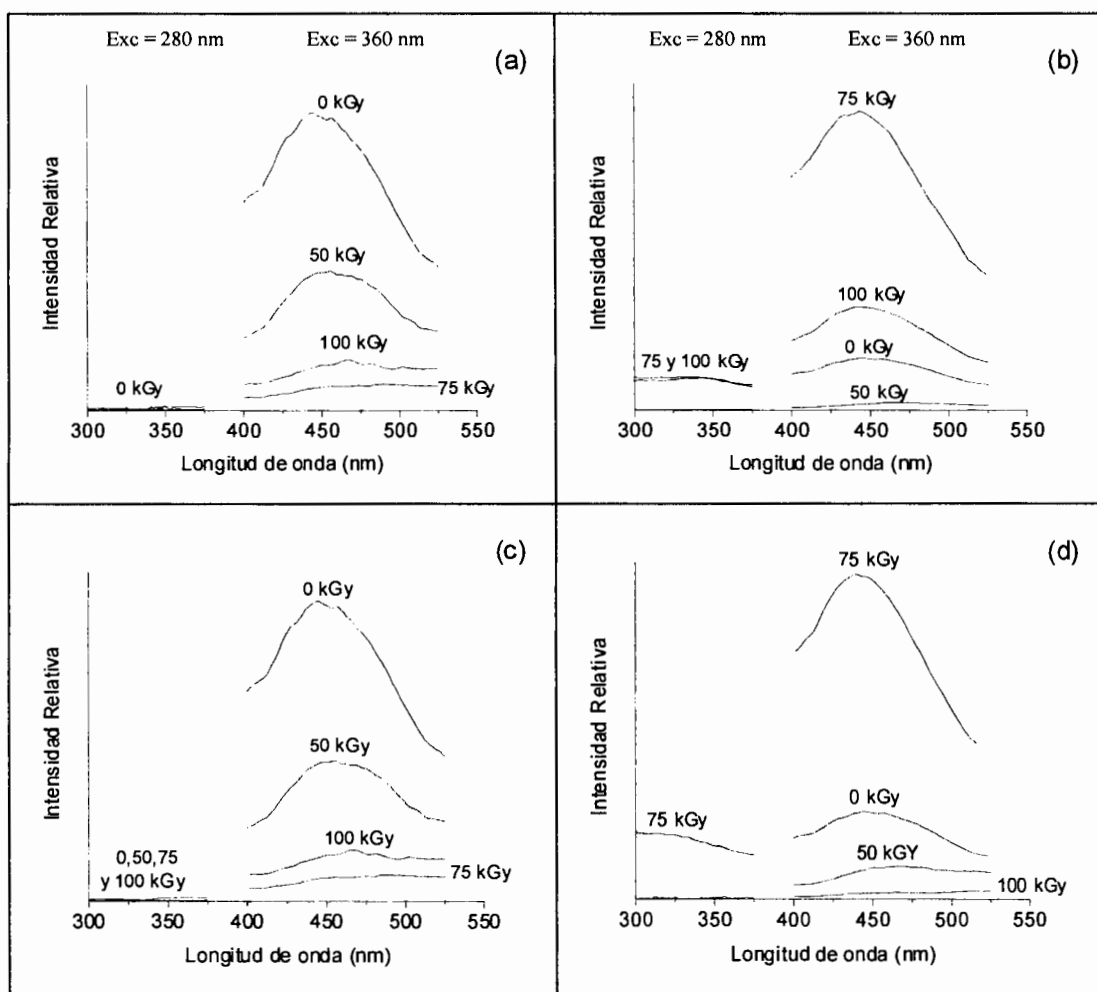


Figura 46.- Espectros de fluorescencia a 280 y 360 nm de excitación, para la formulación PVC + CaZn (1-1), irradiado en: (a) aire a TDB, (b) aire a TDA, (c) argón a TDB y (d) argón a TDA

En la gráfica (a) se encuentran los espectros de la muestra irradiada en aire a tasa de dosis baja y se observa que al excitar a 280 nm no hay presencia de bandas de emisión, indicando que no hay polienos cortos, pero al excitar a 360 nm ya se observa presencia de polienos largos, ya que la banda de emisión se encuentra entre 425 y 475 nm, para la muestra no irradiada y la irradiada a 50 kGy. Para el caso de las muestras irradiadas a 75 y 100 kGy estas bandas desaparecen. En la gráfica (b) que corresponde a las muestras irradiadas a tasa de dosis alta, se encuentra que las bandas de emisión aparecen alrededor de los 450 nm pero solamente en las muestras irradiadas a 0, 75 y 100 kGy. Las muestras irradiadas en argón a tasa de dosis baja y alta se encuentran en las gráficas (c) y (d) respectivamente, donde solo hay bandas de emisión al excitar a 360 nm para el caso de las muestras irradiadas a TDB. Las muestras irradiadas a 50 y 100 kGy, así como el blanco, son las que presentan máximos de emisión; en el caso de las muestras irradiadas a TDA las muestras irradiadas a 50, 75 y 0 kGy son las que presentan estos mismos máximos.

La formulación de PVC + CaZn (1-1) + TMPTMA, en todas sus condiciones de irradiación se encuentran en la Figura 47, donde no se observan señales de emisión para las muestras excitadas a 280 nm. Sin embargo, para las muestras irradiadas en aire a TDB y excitadas a 360 nm, presentan máximos de emisión en todas las dosis, aunque los espectros se van ampliando con el nivel de irradiación, señalando la presencia de dobles enlaces conjugados de diferentes longitudes.

La misma formulación pero irradiada a tasa de dosis alta se encuentra en la Figura 47(b). Al excitar las muestras a 360 nm, la muestra que no fue irradiada y la irradiada a 100 kGy ya presentan máximos notorios en la región de 450 a 500 nm mientras que en las muestras irradiadas a 75 y 50 kGy se observa que estas señales tienden a desaparecer.

Por otro lado las muestras irradiadas en argón a tasa de dosis baja y alta se presentan en las Figura 47(c) y (d) respectivamente, en ambos casos los espectros no muestran señales de emisión al excitar a 280 nm. Al irradiar a razón de dosis baja y excitar a 360 nm se presenta un máximo de emisión en todas las muestras irradiadas, alrededor de 425-475 nm, sin embargo, en el caso de las muestras irradiadas a 75 y 100 kGy este máximo se desplaza hacia la derecha sugiriendo que los dobles enlaces conjugados están creciendo al irradiar a estas dosis. Las muestras irradiadas a tasa de dosis alta no presentan máximos de emisión importantes, excepto la muestra no irradiada.

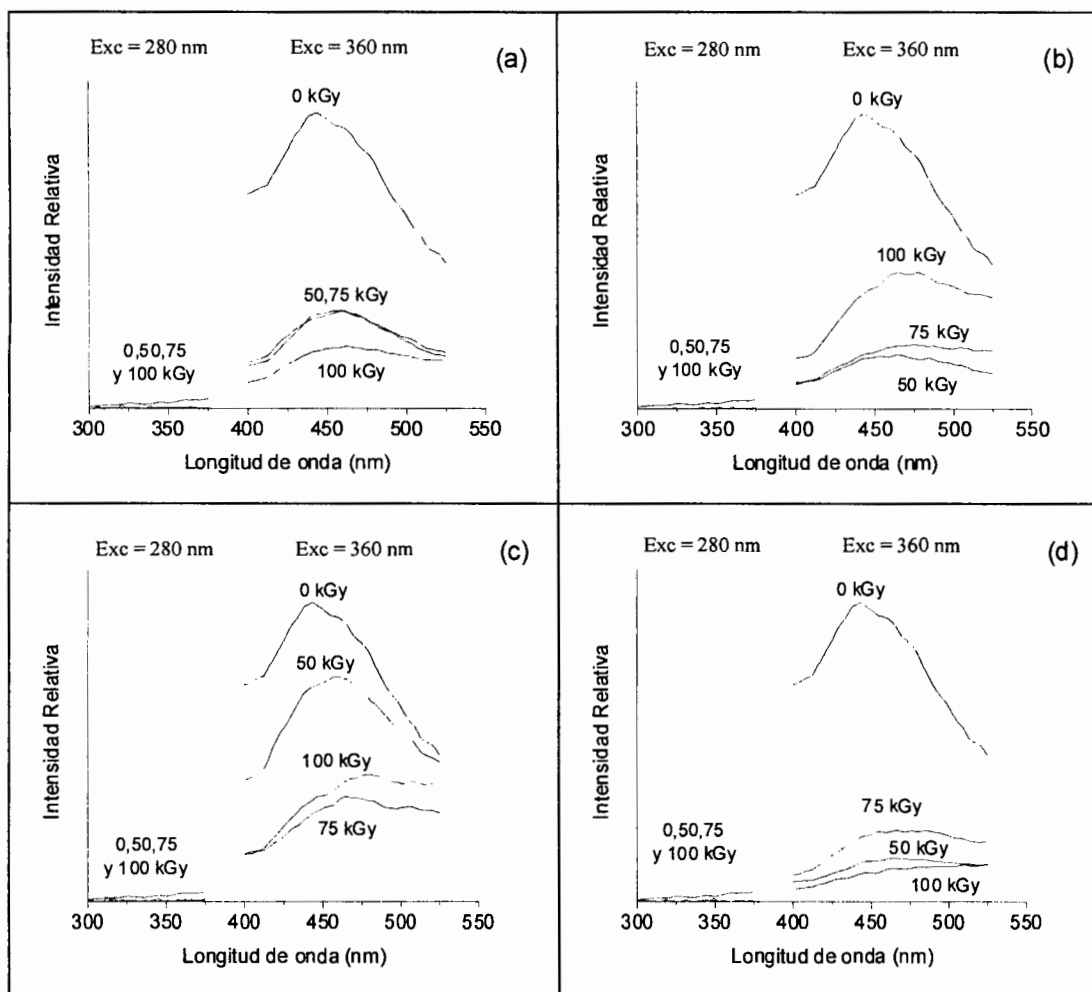


Figura 47.- Espectros de fluorescencia a 280 y 360 nm de excitación, para la formulación PVC + CaZn (1-1) + TMPTMA, (a) irradiado en aire a TDB, (b) irradiado en aire a TDA, (c) irradiado en argón aTDB y (d) irradiado en argón a TDA

En resumen, la formación de polienos largos también predomina en esta formulación con respecto a los polienos cortos. La tasa de dosis parece no tener un efecto significativo para las dos formulaciones, la única diferencia importante existe entre la formulación con el TMPTMA y la que no lo tiene, ya que en la muestra que no tiene el agente entrecruzante la formación de dobles enlaces largos tiende a desaparecer con las dosis altas de irradiación. Lo anterior indica que durante la irradiación gamma se están formando otras especies diferentes a los dobles enlaces conjugados, ya que en la región de polienos cortos no hay evidencia de ellos.

Un efecto interesante se observa al analizar los resultados de las tres formulaciones (Pb, CaZn (2-1) y CaZn (1-1)), ya que de manera general las formulaciones adicionadas con el agente

entrecruzante son las que presentan mayor formación de polienos. Por otro lado las formulaciones que contienen los estabilizadores de CaZn presentan aún mayor presencia de ellos, siendo más evidente en la formulación con la relación 1-1 de CaZn, corroborando los resultados observados mediante espectroscopia infrarroja.

4.4.6 Análisis Termomecánico

Las gráficas de las Figura 48 muestran los resultados de módulo de Young de la formulación PVC + CaZn (1-1) con y sin agente entrecruzante irradiada a ambas tasas de dosis, en las dos atmósferas.

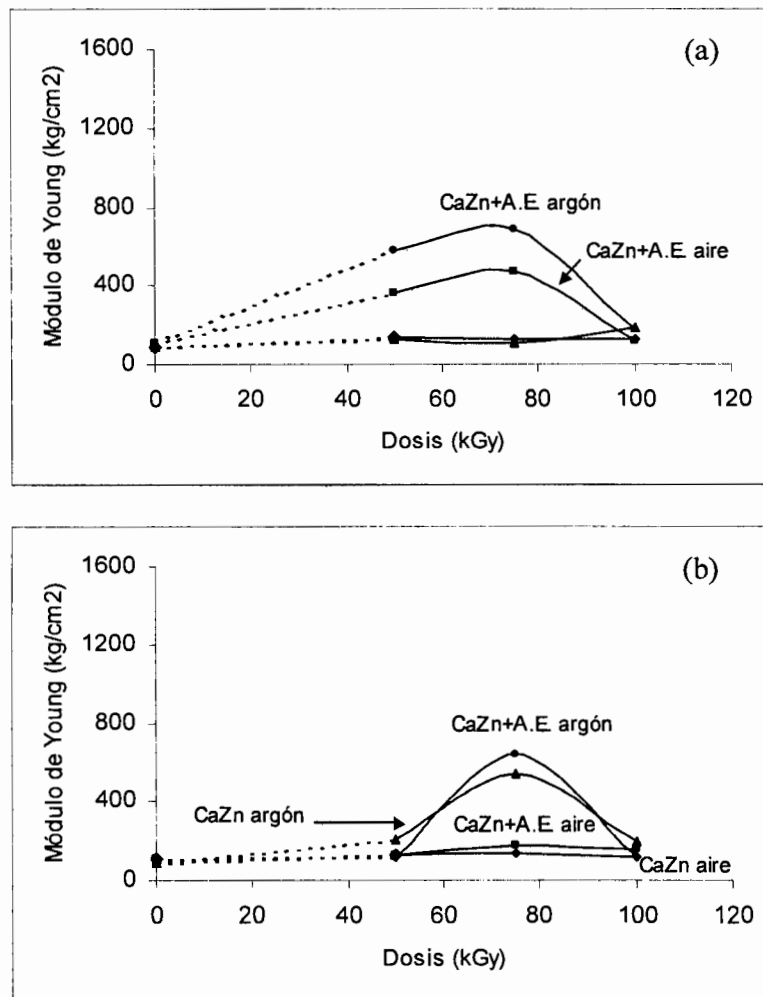


Figura 48.- Módulo de Young de las formulaciones PVC + CaZn (1-1) y PVC + CaZn (1-1) + TMPTMA irradiada a, (a) TDB y (b) TDA

En la condición de TDB, la gráfica indica que el módulo de las muestras no irradiadas de la formulación que no contiene el agente entrecruzante no sufre cambios durante la irradiación, mientras que la formulación adicionada con el TMPTMA presenta un incremento considerable en módulo, al irradiar a 50 y 75 kGy, siendo mas evidente para las muestras irradiadas en argón, sin embargo, este módulo se pierde al irradiar a 100 kGy debido a la degradación que predomina a altas dosis de irradiación. En la Figura 48(b) se encuentran los resultados de las mismas formulaciones pero irradiadas a tasa de dosis alta. Las formulaciones irradiadas en aire parecen no mostrar efecto con la radiación, ya que el módulo se mantiene constante, pero las muestras irradiadas en argón presentan un incremento considerable en módulo a 75 kGy, comportamiento que ya se ha observado en las otras formulaciones. En este caso, independientemente de la formulación, quien rige la tendencia de las curvas es la atmósfera de irradiación. Este mismo comportamiento se observó en la formulación de CaZn (2-1). Los resultados de gel de estas mismas formulaciones presentan fluctuaciones y % de gel con tendencias que no son congruentes, sin embargo en valores de módulo estos resultados son más claros, ya que cuando los valores de gel son altos, en módulo son bajos. Por lo tanto, en las formulaciones de CaZn la tasa de dosis tiene un efecto considerable, esto se debe a que al irradiar a tasa de dosis alta el tiempo que las muestras están bajo la radiación gamma, que es más corto en comparación con el de las muestras irradiadas a tasa de dosis baja, la atmósfera de irradiación es quien decide que efecto predomina (degradación o entrecruzamiento), aunque esto solo se observa claramente a 75 kGy, porque a 50 y 100 kGy el módulo es similar al de la muestra no irradiada, indicando que a 50 kGy no hay suficiente entrecruzamiento y a 100 kGy existe degradación.

4.4.7 Estabilidad Térmica

Los colores formados durante el tratamiento térmico para la formulación PVC + CaZn (1-1) irradiada a tasa de dosis baja y alta se encuentran en las Figura 49(a) y (b) respectivamente. En este caso, las muestras que no fueron irradiadas no presentan coloración en los tiempos iniciales de tratamiento térmico, sin embargo, conforme aumenta el tiempo estos van coloreándose a tonos rosados.

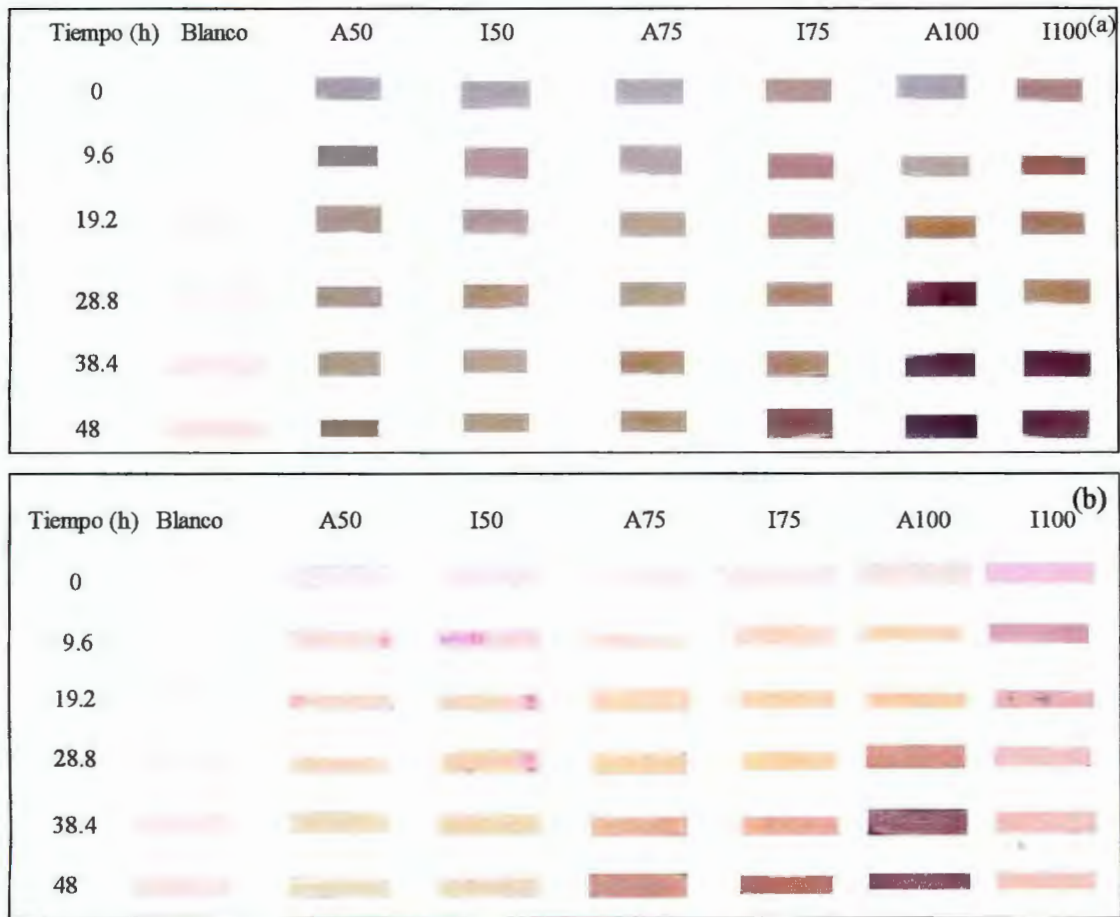


Figura 49.- Formación de color en la formulación PVC + CaZn (1-1) irradiada: (a) TDB y (b) TDA y degradadas térmicamente a 5 diferentes tiempos

Por otro lado, las muestras irradiadas forman colores grisáceos, a excepción de las muestras irradiadas en argón a 75 y 100 kGy, que formaron colores diferentes en tonos púrpuras, como sucedió en las formulaciones anteriores. Al someter las muestras al tratamiento térmico, estas se tornan con colores típicos de la degradación de PVC, siendo mas intensos conforme aumenta el tiempo de degradación. Las muestras irradiadas a 100 kGy en ambas atmósferas son las que presentan colores mas intensos al final del tratamiento.

Las muestras que fueron irradiadas a tasa de dosis alta, en general presentan colores más tenues y aumentan su intensidad de color con el aumento de la dosis. Cuando las muestras se someten al tratamiento se forman los colores típicos de la degradación. En este caso, la muestra irradiada a 75 kGy en argón presenta menor intensidad en sus colores que la muestra

irradiada en aire, lo mismo sucede en la muestra irradiada a 100 kGy donde pareciera que el color se lava con el tiempo de degradación.

La misma formulación adicionada con TMPTMA, irradiada a tasas de dosis baja y alta, se encuentra en la Figura 50. A TDA se vuelve a presentar que la coloración mas intensa ocurre en las muestras irradiadas en argón y continúa intensificándose con la dosis de irradiación. Las muestras irradiadas a 75 y 100 kGy en aire presentan menor formación de color que las irradiadas en argón, además estos colores son muy similares a los obtenidos en su contraparte, es decir, la formulación sin entrecruzante.

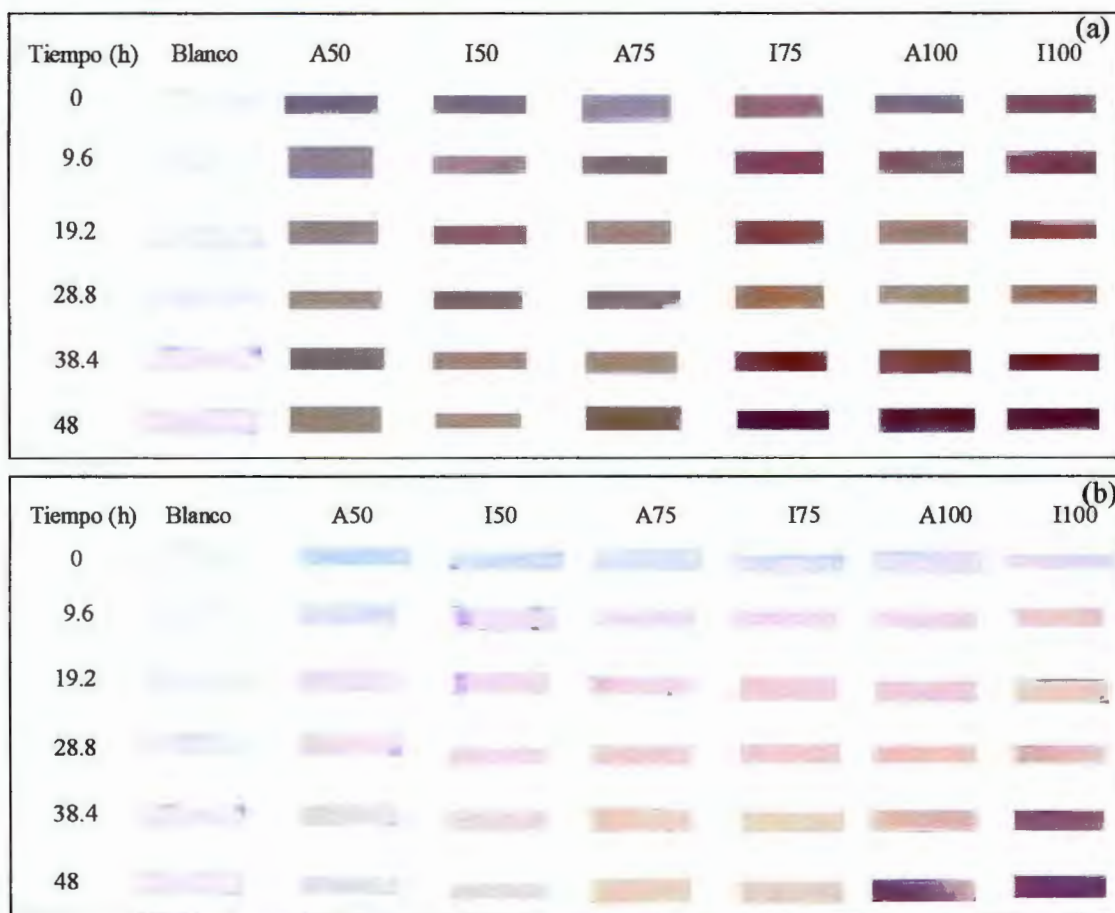


Figura 50.- Formación de color en la formulación PVC + CaZn (1-1) + TMPTMA irradiada: (a) TDB y (b) TDA degradada térmicamente a 5 diferentes tiempos

La misma formulación pero irradiada a TDA se encuentra en la Figura 50(b), donde la diferencia en color es muy evidente con respecto a la formulación irradiada a tasa de dosis

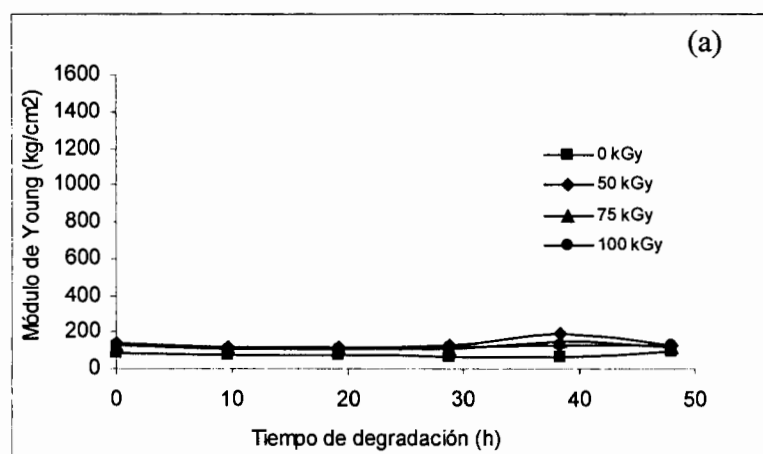
baja y el cambio de color también es gradual, ya que este se intensifica mas con el aumento en el tiempo del tratamiento térmico. Además, las muestras irradiadas a 50 kGy no presentan cambios de color drásticos, en cambio las muestras irradiadas a 75 kGy empiezan a tornarse amarillas con el tratamiento térmico y a 100 kGy los colores cambian a café.

En resumen la tasa de dosis tiene un efecto muy importante en las formulaciones ya que las muestras irradiadas a tasa de dosis baja presentan coloraciones mas intensas que las muestras irradiadas a tasa de dosis alta, por lo tanto el irradiar a TDA les imparte mayor estabilidad térmica a los materiales. Aunque este cambio de color, con respecto a la razón de dosis es importante, en las propiedades mecánicas (módulo de Young) pareciera que no lo es tanto, ya que no hay diferencias tan drásticas.

4.4.7.1 Análisis Termomecánico de las muestras Termo-Degradadas

En la Figura 51(a) y (b) se encuentran los resultados de las muestras irradiadas en aire a tasa de dosis baja y alta respectivamente y se observa que ambos casos las muestras mantienen su módulo, aún con el tratamiento térmico.

En cuanto a la muestra irradiada a tasa de dosis baja se observa una fluctuación en la muestra irradiada a 50 kGy, cerca de 38-40 h de degradación y para el caso de la muestra irradiada a 50 kGy y tasa de dosis alta, se observa un ligero incremento en módulo a partir de las 10 h de tratamiento, pero no es considerable; a pesar de estas pequeñas fluctuaciones el módulo es muy estable durante todo el tratamiento térmico.



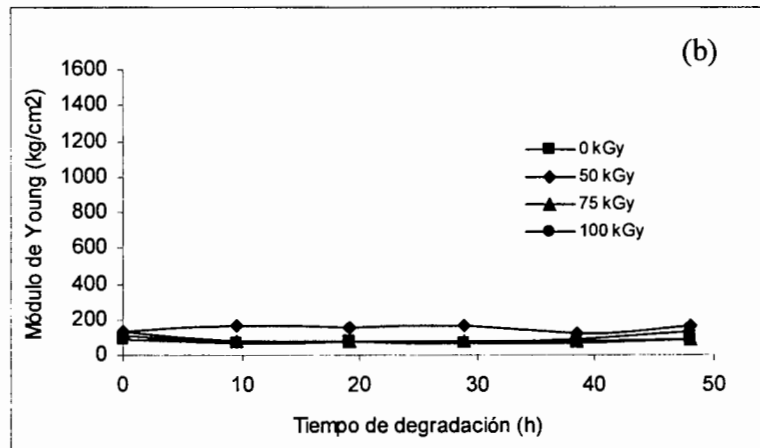
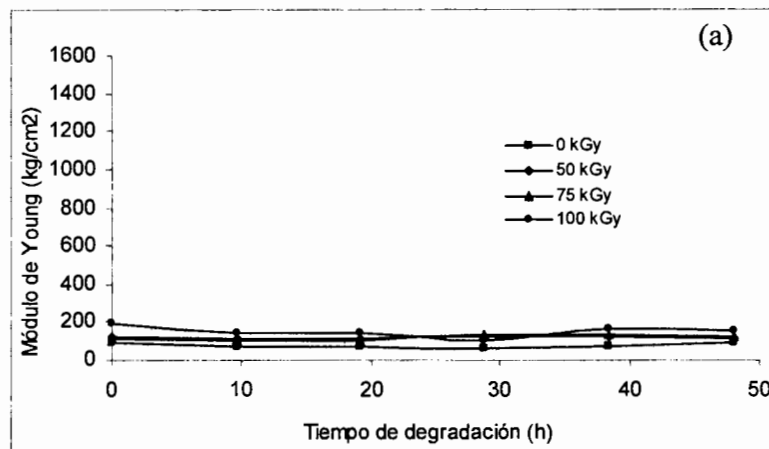


Figura 51.- Módulo de Young de la formulación PVC CaZn (1-1) irradiada en aire: (a) TDB y (b) TDA, degradada térmicamente

La formulación PVC + CaZn (1-1) irradiada en argón, a sus dos diferentes velocidades de dosis se encuentran en la Figura 52.

La formulación irradiada a tasa de dosis baja (Figura 52 (a)) también mantiene su módulo bajo durante las 48 de tratamiento térmico, mientras que la muestra irradiada a 75 kGy, a tasa de dosis alta, (Figura 52(b)) presenta un caída de su módulo inicial alto, a las 10 h del tratamiento, pero a pesar de esta pérdida, la muestra se mantiene por encima de las demás demostrando mayor módulo durante las 48 h.



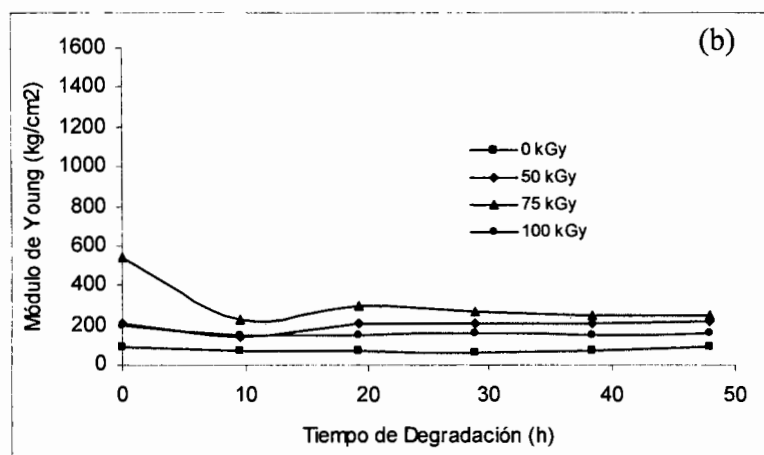
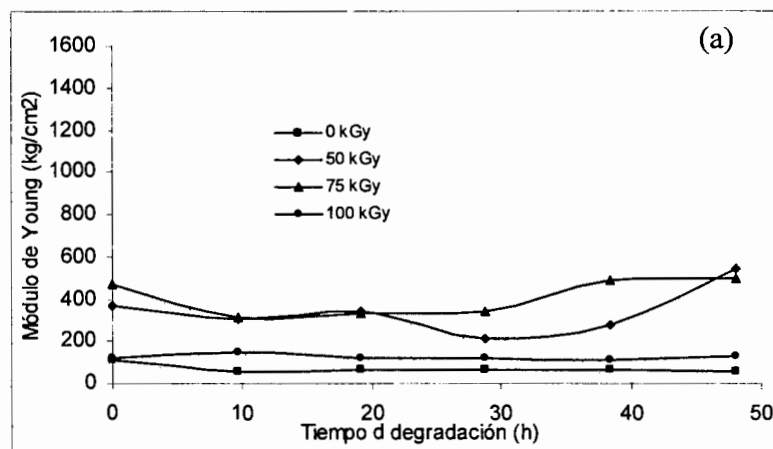


Figura 52.- Módulo de Young de la Formulación PVC+CaZn (1-1) irradiada en argón: (a) TDB y (b) TDA, degradadas térmicamente

Los resultados de la Formulación PVC + CaZn (1-1) + TMPTMA irradiada en aire a tasa de dosis baja y alta se encuentran en la Figura 53(a) y (b) respectivamente, donde las muestras irradiadas a TDB a 50 y 75 kGy, son las que presentan módulos altos y estos parecen perder ligeramente sus valores, para finalmente beneficiarse por el calentamiento. En las muestras irradiadas a tasa de dosis alta no hay cambios en módulo durante todo el tratamiento térmico y estos se mantienen bajos.



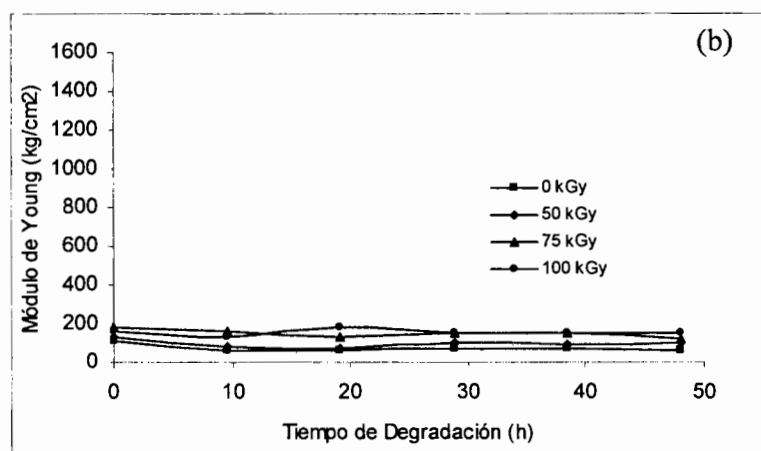
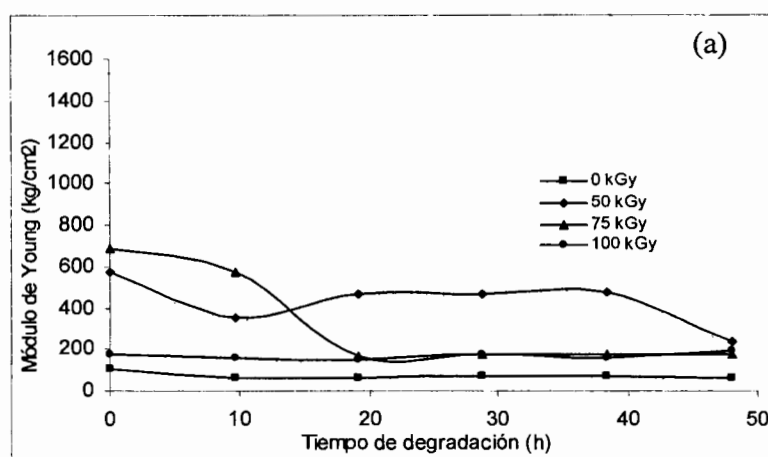


Figura 53.- Módulo de Young de la Formulación PVC+CaZn (1-1)+TMPTMA irradiada en aire: (a) TDB y (b) TDA, degradada térmicamente

Las mismas muestras, pero irradiadas en argón a tasa de dosis baja y alta se encuentran en la Figura 54(a) y (b) respectivamente. La muestra que no fue irradiada y la de 100 kGy mantienen constante el módulo bajo, aún con el tratamiento térmico, mientras que la irradiada a 50 kGy presenta fluctuaciones en sus valores relativamente altos, y es hasta las 48 h de tratamiento que el módulo se reduce. Sin embargo, la muestra irradiada a 75 kGy es la que presenta el módulo mas alto, el cual se pierde drásticamente a las 20 h de degradación para luego permanecer constante.

La muestra irradiada a tasa de dosis alta también presenta el mismo comportamiento a 75 kGy, pero reduce su propiedad mecánica en solo 10 h de tratamiento térmico.



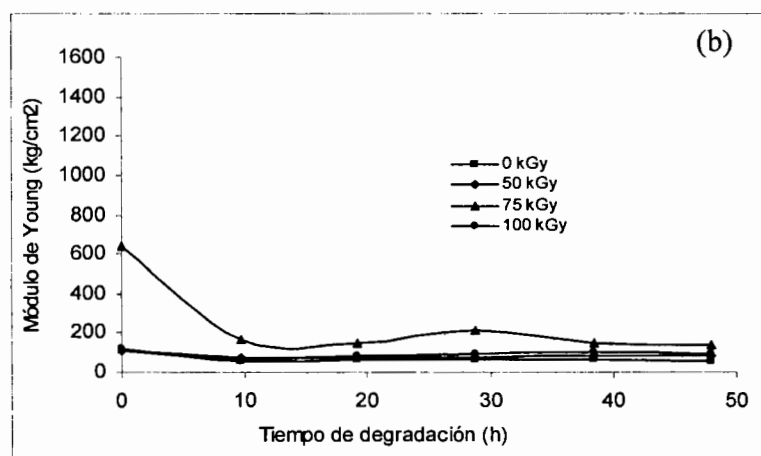


Figura 54.- Módulo de Young de la formulación PVC CaZn (1-1)+ TMPTMA irradiada en argón: (a) TDB y (b) TDA, degradada térmicamente

En resumen, sobre la formulación de CaZn (1-1) con y sin agente entrecruzante, los resultados de elongación presentan el ya característico incremento en la elongación a 75 kGy, siendo más evidente cuando la muestra se irradia a tasa de dosis alta. En cuanto al porcentaje de gel, el irradiar a tasa de dosis baja permite que los estabilizadores actúen de manera negativa hacia la formulación, ya que se presentan incongruencias en las tendencias de las curvas debido a la mayor cantidad de $ZnSt_2$. Con respecto a la formación de polienos durante la irradiación, las muestras tratadas a tasa de dosis alta presentan mayor formación de ellos, sobre todo las muestras irradiadas a 75 kGy en aire, este comportamiento se debe a la atmósfera de irradiación, ya que al estar presente el oxígeno se generan radicales libres, lo que hace que se produzca más cantidad de dobles enlaces.

En la evolución de HCl se observó que las muestras irradiadas a tasa de dosis baja tienen tiempos de inducción más cortos que las muestras irradiadas a tasa alta, este resultado corrobora lo obtenido en la formación de polienos, sin embargo, en luminiscencia la tasa de dosis no tiene efecto significativo sobre las muestras, en este caso la muestra con el TMPTMA son las que presentan mayor formación de grupos cromóforos. Los resultados obtenidos en módulo de Young muestran que las formulaciones con el agente entrecruzante irradiadas a tasa de dosis baja presentan valores altos en módulo, pero en el caso de las muestras irradiadas a tasa de dosis alta quien rige el comportamiento es la atmósfera de irradiación. La formación de color en el material sometido al tratamiento térmico, es más

evidente en las muestras irradiadas a tasa de dosis baja. Finalmente el módulo de Young de las muestras tiende a mantenerse, aún con el tratamiento térmico en la mayoría de los casos. Como resultado de toda la caracterización revisada hasta el momento, se llegó a la conclusión que para las formulaciones adicionadas con el agente entrecruzante, la irradiación a 75 kGy de dosis, independientemente de la atmósfera o de la tasa de dosis, es la condición ideal para obtener resultados favorables en este tipo de formulaciones. También se realizó una comparación de resultados, entre las formulaciones de CaZn, para identificar la formulación que presente mayor semejanza con la aditivada con plomo. Esta comparación se realizó exclusivamente entre las muestras adicionadas con el agente entrecruzante a 75 kGy de dosis en todos los casos, por ser la dosis a la cual todas las formulaciones tuvieron mejor respuesta a la irradiación.

En la Tabla XVII se encuentran concentrados los resultados de las 3 formulaciones. El resto de la caracterización se discutirá después.

Tabla XVII.- Comparación de resultados de las 3 formulaciones.

Condiciones de irradiación			Caracterización			
Formulación	Atmósfera de irradiación	Tasa de dosis	% de Elongación	% de Gel	Absorbancia de polienos ($\times 10^{-2}$)	Módulo de Young (kg/cm^2)
PVC + Pb	Aire	TDB	245	46	0.15	131
		TDA	222	58	14.1	245
	Argón	TDB	191	80	0.14	128
		TDA	224	47	9.1	238
PVC+CaZn(2-1)	Aire	TDB	276	48	0.29	764
		TDA	219	51	4.6	178
	Argón	TDB	232	64	0.21	1588
		TDA	232	50	0.8	527
PVC+CaZn(1-1)	Aire	TDB	268	46	0.46	473
		TDA	183	52	10.1	176
	Argón	TDB	214	67	1.24	684
		TDA	239	50	4.7	640

Esta tabla muestra que las formulaciones de CaZn (2-1) y (1-1) irradiadas en aire a TDB presentan mayor elongación que las otras dos formulaciones, en cambio las muestras irradiadas a tasa de dosis alta tienen menor elongación que la formulación de Pb. Sin embargo, en el caso de las muestras irradiadas en argón, ambas presentan mayor elongación que la

formulación de plomo, por lo tanto, mediante esta técnica cualquiera de las dos formulaciones actúa de manera semejante a la formulación típica de plomo.

En cuanto al porcentaje de gel, la que tiene mayor contenido es la formulación con el estabilizador de Pb, sin embargo, hay que considerar los resultados obtenidos en el módulo de Young, ya que esta formulación es la que muestra menor módulo, indicando que el valor de gel solo indica que se trata de entrecruzamiento no efectivo o inducido por degradación.

Por otro lado, la formulación con el estabilizador de CaZn(1-1)+TMPTMA también muestra valores altos de gel, sin embargo también su resultado de módulo no es tan bueno, de esta manera se considera que la formulación de CaZn(2-1)+TMPTMA es la formulación con mejor relación gel-módulo. Devrim Balköse en el año 2001 [82], encontró dos relaciones de estabilizadores en mezclas no irradiadas para obtener buenas propiedades, donde según sus resultados, una relación 2-3 de CaZn, es buena para obtener una eficiente estabilización térmica, si el color inicial es importante y de 4-1 si lo que importa es un tiempo de vida largo.

En cuanto a la tasa de dosis, los resultados muestran claramente que cuando se irradia a TDA, los valores de absorbancia de polienos, obtenidos por espectroscopia infrarroja, muestran que si hay efectos importantes ya que se observa mayor presencia de dobles enlaces, lo que indica que hay mayor formación. También es notorio que las formulaciones de CaZn irradiadas a tasa de dosis alta tienen menor absorbancia de esta banda que la obtenida por la formulación de Pb.

Los resultados de evolución de HCl señalan que la formulación con Pb es la que se degrada a mayor tiempo y por lo tanto libera menos HCl, a diferencia de las formulaciones con CaZn, esto se debe a que el aditivo de Pb solo neutraliza al HCl liberado, mientras que los estabilizadores de CaZn sustituyen los cloros lábiles por grupos mas estables. Además, es importante mencionar el efecto sinérgico entre los estearatos de Ca y Zn, a determinada concentración de cada uno de ellos, repercute en que para las formulaciones de CaZn haya mayor presencia de grupos cromóforos, según lo observado en luminiscencia. Este efecto también se ve reflejado en la formación de color, ya que las formulaciones de plomo no presentan cambios tan intensos, como sucede en las formulaciones de CaZn; además, las muestras irradiadas a tasa de dosis alta presentan un cambio de color menos intenso que las muestras irradiadas a TDB. Sin embargo, estos cambios de color no afectan sus propiedades mecánicas ya que el módulo, en general se mantiene aún con el tratamiento térmico.

Por lo tanto, se concluye que la formulación con propiedades mas cercanas a la típica de plomo es PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA, para irradiar en argón a 75 kGy, a cualquier tasa de dosis. Hutzler en el 2000 [75] ya había probado una formulación similar, concluyendo que el plastificante DOP y el aceite epoxidado de soya, combinados con los estabilizadores de CaZn presentan un efecto estabilizante a la radiación, impartiendo estabilidad al color. Además, un estudio realizado por Gilson Khang [20] menciona que una formulación de PVC aditivada con estabilizadores de CaZn presentan resultados sinérgicos, si está se encuentra en una relación molar 2-1 (respectivamente). Además, menciona que a mayor cantidad del estearato de zinc se obtienen resultados negativos, resultado que también este grupo de trabajo ha publicado [46]. En la sección 4.7 se presenta una caracterización mas amplia de la formulación PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA, utilizando la formulación de PVC + Pb + TMPTMA como muestra control y las condiciones de irradiación antes mencionadas, durante la evaluación de su vida útil.

4.5 Dosimetría e Irradiación en el Acelerador de Electrones Dynamitron

El estudio de dosimetría e irradiación que se realizó en el acelerador de electrones se llevó a cabo mediante los siguientes pasos: primero se determinó el dosímetro apropiado para este sistema, después se calibró el dispositivo de irradiación, enseguida se estudio el efecto de la dosis en los materiales irradiados, para determinar la dosis óptima en los cables de PVC y por último se realizó la irradiación del cable en el sistema industrial, con base en las condiciones encontradas en la dosimetría.

4.5.1 Determinación de Dosímetro Apropiado y Calibración

Para obtener una dosis de referencia, primero se realizó un estudio de dosimetría irradiando dosímetros de pellets de alanina, al mismo tiempo que los dosímetros de película de tinte radiocrómico (PTR), con la intención de que la dosis obtenida de los primeros dosímetros sirvieran como dosis de referencia y los dosímetros PTR de tinte radiocrómico como la dosis real al irradiar el cable. Además, como este dosímetro de tinte radiocrómico es físicamente una película, facilita la medición de la dosis en el acelerador al irradiar el cable, ya que de esta manera el dosímetro puede ir unido al cable durante toda la etapa de irradiación del mismo.

Para este estudio se utilizaron 3 dosímetros de alanina y 5 dosímetros de película de tinte radiocrómico (nombre comercial Ris0 B3), para obtener resultados confiables, por lo tanto los datos que se presentan son promedios. Esta primera irradiación se realizó con una energía de 5 MeV y una corriente de 5 mA y se controló mediante un sistema automático computarizado, desarrollado en el laboratorio para realizar irradiaciones a dosis baja.

En la Tabla XVIII se encuentran las dosis obtenidas mediante la evaluación de los dos dosímetros. La diferencia entre las dos dosis promedio no varían mucho y el error obtenido entre la dosis requerida y el dosímetro de alanina para cada uno de los promedios, esta dentro de lo aceptable.

Tabla XVIII.- Dosis en kGy obtenidas mediante los diferentes dosímetros.

Dosímetro	Dosis Requerida (kGy)	Alanina	Ris0 B3	% error (Respecto a dosímetro de alanina)
		Dosis Obtenida (kGy)	Dosis Obtenida (kGy)	
1	2	2.12	2.119	0.05
2	5	5.31	5.4986	3.8
3	10	10.59	11.53	8.8
4	20	20.11	20.45	1.6
5	40	44.55	44.81	1.5
6	50	59.71	58.68	2.07
7	60	69.74	65.54	4.05
8	70	86.37	85.2	0.74
9	80	86.67	88.202	1.6

Una vez que se demostró que la respuesta del dosímetro de PTR está dentro de los parámetros aceptables y muy cercano al de alanina, se irradiaron muestras de cable a 12 diferentes dosis (6 repeticiones cada una), con sus respectivos dosímetros. En cada una de las irradiaciones se trataron muestras de las dos formulaciones (Pb y CaZn), con la intención de tenerlas irradiadas a las diferentes dosis para su evaluación posterior, utilizando el sistema de transportación de carros especialmente diseñado. Las condiciones de irradiación fueron: una energía de 5 MeV, I= 5 mA, barrido de ventana del 100 % y una velocidad de los carros de 5.4 ft/min.

En la Tabla XIX se encuentran las dosis requeridas y las obtenidas durante la irradiación para cada una de las formulaciones. Se observa que a dosis altas existe una gran diferencia entre

las dosis requeridas y las reales, debido principalmente a que la irradiación en esta ocasión se llevó a cabo en el sistema industrial de transporte de carros.

Tabla XIX.- Dosis obtenidas durante la irradiación de los cables con las dos formulaciones

Dosis requerida	Plomo	Ca/Zn
	Dosis real	Dosis real
25	23	24
50	45	46
75	63	65
90	109	99
100	81	80
120	140	133
125	106	114
150	126	130
170	175	168
180	211	200
210	250	234
240	285	265

4.5.2 Efecto de la Dosis en los Cables

Los materiales irradiados fueron analizados mediante porcentaje de gel (ASTM D 2765-90) [83] para determinar la dosis óptima de irradiación, considerando que la industria del cable busca niveles de entrecruzamiento que den como resultado un 65-75 % de gel y comparando los resultados de los materiales irradiados con electrones con los obtenidos con Gammas.

En la Figura 55 se encuentran los resultados obtenidos de contenido de gel para las dos formulaciones, a las dosis de irradiación que se obtuvieron de la dosimetría. En esta gráfica se muestra que el contenido de gel se incrementa con la dosis de irradiación y pretendiendo obtener niveles similares a los obtenidos en la irradiación gamma, se eligió la dosis de 200 kGy para continuar las evaluaciones, debido a que a partir de esta dosis el porcentaje de gel ya no varía de manera importante.

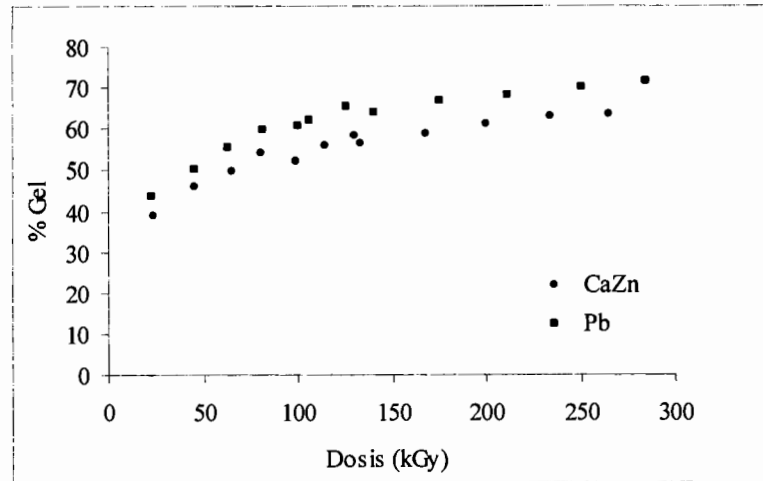


Figura 55.- % de Gel de las formulaciones irradiadas con electrones

4.5.3 Efecto de la Tasa de Dosis

Una vez elegida la dosis a la que se va a irradiar el cable en el acelerador de electrones para simular una irradiación industrial, se realizó otra dosimetría para elegir la tasa de dosis. En la Tabla XX se encuentran las dosis obtenidas para los diferentes niveles de corriente (tasa de dosis), además de la velocidad del carro, necesaria para obtener la dosis a una corriente determinada y por último, los pasos necesarios del carro bajo el haz para obtener la dosis total. Una vez obtenida la dosis final para cada corriente o tasa de dosis, se procedió a analizar el contenido de gel de cada formulación y determinar la tasa de dosis para irradiar el cable y de esta manera obtener condiciones finales de irradiación en el sistema industrial.

Tabla XX.- Dosis obtenidas en el barrido de corriente

Dosis Obtenida (kGy)	Corriente (mA)	Velocidad (ft/min)	Pasos debajo del haz
220	1.5	2	10
227	5	6.5	10
212	10	13	10
210	20	26	10
217	30	39	10

En la Figura 56 se encuentran los resultados de gel obtenidos para las muestras irradiadas a diferente nivel de corriente (tasa de dosis), donde se observa que las muestras no presentan diferencias significativas en cuanto a los resultados de gel que se obtuvieron, por lo tanto se tomó la corriente mas alta (30 mA) para disminuir el tiempo de irradiación.

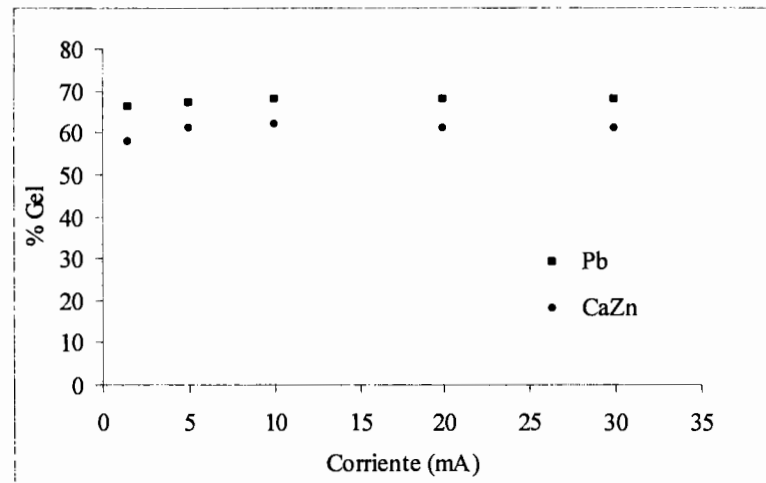


Figura 56.- % de Gel de las formulaciones irradiadas a diferente tasa de dosis

4.5.4 Irradiación Industrial

De acuerdo a lo anterior, las condiciones de irradiación del cable en el sistema industrial, con arreglo en forma de ocho para obtener una mejor uniformidad de dosis, fueron los siguientes: energía de 3 MeV, corriente de 30 mA, velocidad de la línea 259 ft/min (velocidad del cable necesaria para pasar debajo del haz de electrones y obtener la dosis) y un barrido de ventana del 100 %, para obtener una dosis final de 200 kGy; irradiando un total de 6 km de cable en un tiempo total de irradiación de 2.20 h.

Como se puede observar, los tiempos de irradiación con electrones acelerados son mucho más cortos que para la radiación gamma; ya que con esta última se necesitó un total de 36 h a tasa de dosis alta y 402 h a tasa de dosis baja.

4.6 Resultados de la Caracterización de las Formulaciones Sometidas a Electrones Acelerados.

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización realizada a las formulaciones de Pb y de CaZn irradiadas con electrones. Cabe mencionar que la caracterización de las dos formulaciones se realizó solamente para la dosis final de irradiación del cable (200 kGy).

4.6.1 Porcentaje de Gel

Los resultados de gel obtenidos a la dosis de irradiación del cable en el sistema industrial se encuentran en la Tabla XXI, donde se observa que los blancos presentan valores de contenido de gel bajos; sin embargo, los cables irradiados presentan valores altos de gel. La formulación de plomo presenta un 66 % de gel y la formulación de CaZn un 64 %, lo cual corresponde a valores muy parecidos, por lo tanto se pudiera decir, en cuanto a esta prueba, que la formulación de CaZn tiene comportamiento muy similar a la formulación tradicional de Pb.

Tabla XXI.- % de Gel de los cables irradiados en el sistema industrial

Formulación	% de Gel	
	0 kGy	200 kGy
Pb	7.98	66
CaZn	4.9	64

4.6.2 Formación de Dobles Enlaces

La Tabla XXII muestra los resultados obtenidos de formación de dobles enlaces por espectroscopia infrarroja, de las 2 formulaciones irradiadas. Las muestras que no han sido irradiadas presentan valores similares de absorbancia en la banda de polienos a 1599 cm^{-1} , pero al ser irradiadas las muestras presentan una marcada diferencia, indicando que la muestra de Pb esta formando dobles enlaces durante la irradiación, en mayor cantidad con respecto a la formulación de CaZn.

Tabla XXII.- Formación de polienos a 1599 cm^{-1}

Formulación	Formación de polienos ($\times 10^{-2}$)	
	0 kGy	200 kGy
Pb	0.075	0.4
CaZn	0.068	0.05

4.6.3 Evolución de HCl

La Figura 57 presenta la evolución de HCl de las formulaciones antes y después de irradiadas. La formulación de Pb que no ha sido irradiada tiene un tiempo de inducción apenas notorio de 40 minutos, seguida por un ligero desprendimiento de HCl durante 20 minutos. Esta misma muestra pero irradiada presenta un tiempo de inducción de 50 minutos y la liberación de HCl es mas evidente que en su contraparte, obviamente de mayor estabilidad, ya que casi no presenta liberación de HCl. En el caso de la formulación que contiene los estabilizadores de CaZn, la muestra que no fue irradiada presenta un tiempo de inducción no perceptible y prácticamente no tiene eliminación de HCl, pero el comportamiento de la muestra irradiada es contrario ya que esta presenta un tiempo de inducción corto de solo 10 min y una liberación intempestiva de HCl.

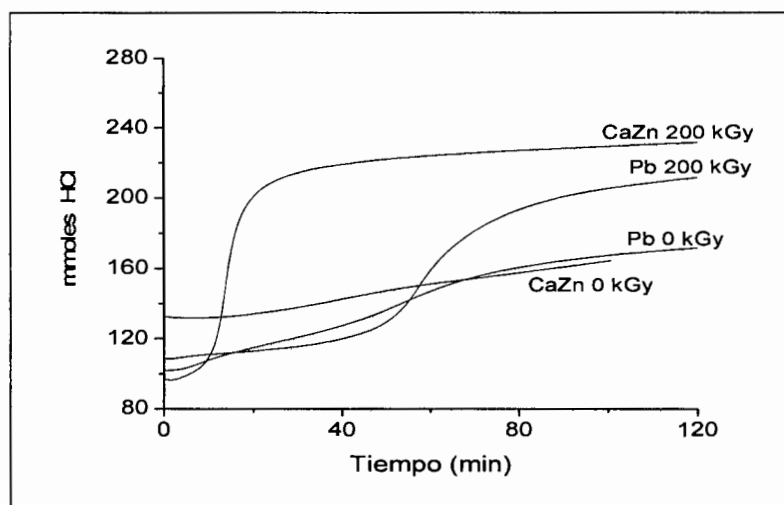


Figura 57.- Evolución de HCl de las muestras sometidas a electrones acelerados, durante calentamiento a 180 C

Estos resultados indican que las muestras no irradiadas tienen mayor estabilidad térmica que las muestras irradiadas. Además, en el caso de las muestras irradiadas se observa claramente la eficiencia del estabilizador de plomo sobre los de CaZn, considerando el tiempo de inducción. Para el caso de los estabilizadores, el tiempo de inducción generalmente señala el tiempo que efectivamente protegen al polímero, aunque también puede ser un reflejo de la capacidad del aditivo de Pb para capturar HCl liberado, que evita sea detectado por este método de evaluación.

4.6.4 Luminiscencia

La Figura 58 muestra los espectros de fluorescencia a las dos longitudes de onda de excitación estudiadas (280 y 360 nm) para las dos formulaciones. Las muestras que fueron excitadas a 280 nm presentan una banda de emisión alrededor de 330 a 350 nm, indicando políenos cortos con longitud de 3 a 6 dobles enlaces [73]. Este comportamiento es más evidente en las muestras que fueron irradiadas, señalando que los políenos se encuentran presentes antes de irradiar el material. La formulación de CaZn no presenta esta banda.

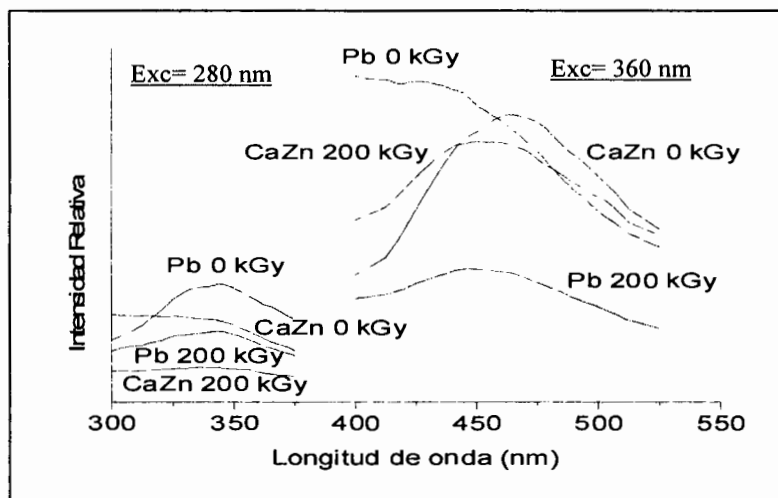


Figura 58.- Espectros de fluorescencia a 280 y 360 nm de excitación

En el caso de las muestras excitadas a 360 nm, se presentan bandas de emisión en diferentes regiones del espectro, por ejemplo la formulación de Pb sin irradiar presenta una banda de emisión a 450 nm que corresponde a 9 dobles enlaces conjugados [46]. La formulación de

CaZn, también sin irradiar, presenta su banda de emisión a 475 nm que pertenece a polienos con 10 a 14 dobles enlaces conjugados [73], pero las muestras irradiadas (ambas formulaciones) presentan una banda de emisión muy amplia alrededor de 430 a 475 nm, pertenecientes a polienos largos de más de 11 dobles enlaces conjugados.

En general, se observa que las muestras presentan polienos cortos y largos aún antes de la irradiación del material, esto debido al procesamiento por el que pasa el material para obtener el cable.

4.6.5 Análisis Termomecánico (Módulo Tensil)

Los resultados de Módulo Tensil para las dos formulaciones se encuentran en la Tabla XXIII. Estos resultados indican que los módulos se incrementan con la irradiación del cable, aunque en este caso la formulación de plomo es la más beneficiada por el efecto protector inducido por la resonancia de estabilización del anillo bencénico del estabilizador, que para algunos autores hace más resistente a la formulación [84, 85], además por su eficiente capacidad de capturar el HCl que desprende el PVC y que cataliza la degradación. En los valores obtenidos de módulo para la formulación de plomo se observa claramente la buena estabilización de este aditivo [69].

Tabla XXIII.- Módulo Tensil de las formulaciones para cables

Formulación	Módulo Tensil (Mpa)	
	0 kGy	200 kGy
Pb	3	10
CaZn	4	6

El hecho de que la formulación de CaZn presente valores bajos de módulo con respecto a los de plomo en este análisis, es contradictorio con lo que se obtuvo en las muestras irradiadas con radiación gamma. Si comparamos las dos formulaciones irradiadas con gammas a tasa de dosis baja y en aire, se observa que la formulación de CaZn muestra módulo mucho mayor que el obtenido para la formulación de plomo. Una posible explicación a este efecto podría ser las dosis de irradiación y la tasa de dosis utilizadas en las dos fuentes de irradiación. Cota [86]

realizó un estudio similar a este, pero utilizando la misma dosis de irradiación y también obtuvo diferencias significativas entre los materiales debido a la tasa de dosis que empleo en cada fuente. Cabe mencionar que el trabajo realizado por Cota fue el único encontrado en la literatura para comparar los efectos de los dos tipos de radiación.

4.6.6 Estabilidad Térmica

En la Figura 59 se encuentran los resultados de color para la formulación de Pb sin irradiar e irradiada a 200 kGy, después de someterlas a tratamiento térmico en el horno Metrastat a los 5 diferentes tiempos de calentamiento.

La formación de color en las muestras irradiadas y sometidas al tratamiento térmico, corroboran los resultados obtenidos hasta el momento, ya que la formación de color no es tan intensa, demostrando la eficiencia del estabilizador de plomo.

El color de las muestras se mantiene aún con tiempo de tratamiento térmico, de tal manera que no existe gran diferencia entre la muestra irradiada y la no irradiada. Sin embargo, la formulación con la mezcla de estearatos CaZn (Figura 60) presenta formación de color que se va incrementando con el tiempo de tratamiento térmico; en este caso la coloración del material es mas intensa en las muestras irradiadas.

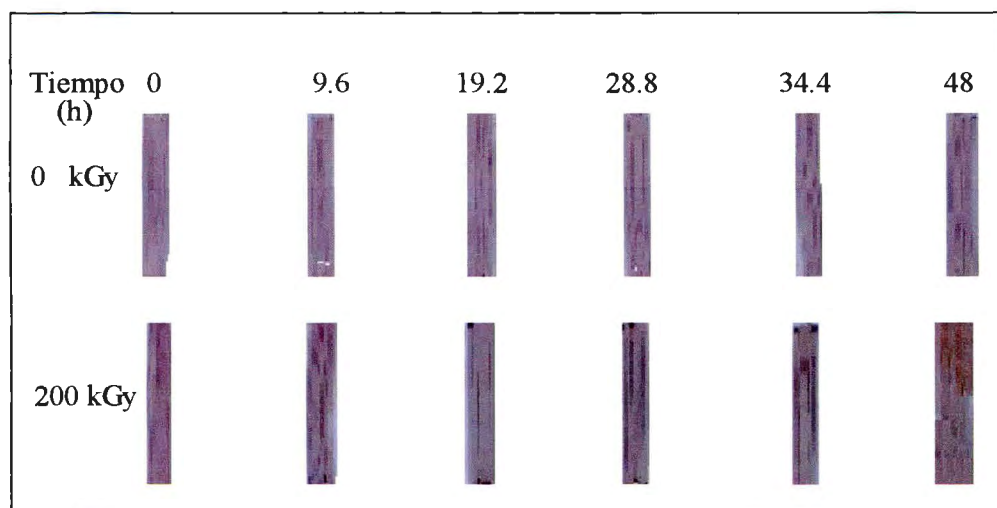


Figura 59.- Formación de color para la formulación de Pb

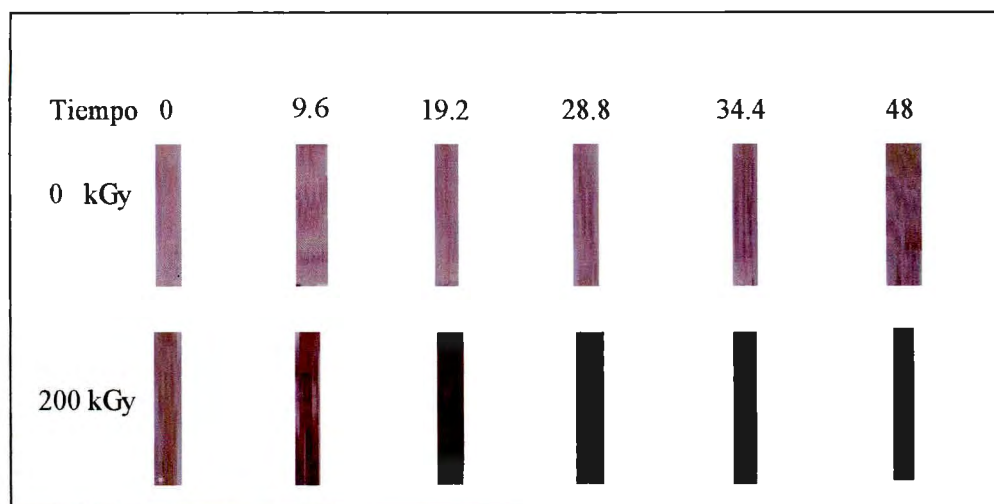


Figura 60.- Formación de color para la formulación de CaZn

Los resultados obtenidos por color muestran que el estabilizador de plomo funciona de manera más eficiente que los estabilizadores de CaZn. Aunque también en los materiales irradiados con radiación gamma, los estabilizadores de CaZn presentan mayor formación de color que la formulación de Pb.

4.6.6.1 Análisis Termomecánico de las muestras Termo-Degradadas

Los resultados de módulo de las muestras termo-degradadas a 120°C y 5 diferentes tiempos, se encuentran en la Figura 61. Las muestras, tanto irradiadas como no irradiadas, pierden esta propiedad casi desde el inicio del tiempo de degradación, y luego se mantienen en valores bajos a partir de las 20 h. Es notorio que la muestra que contiene plomo y que esta irradiada, pierde el módulo de manera intempestiva a las 10 h de tratamiento, mientras que la muestra que contiene a los estabilizadores de CaZn también pierde módulo pero de una manera progresiva.

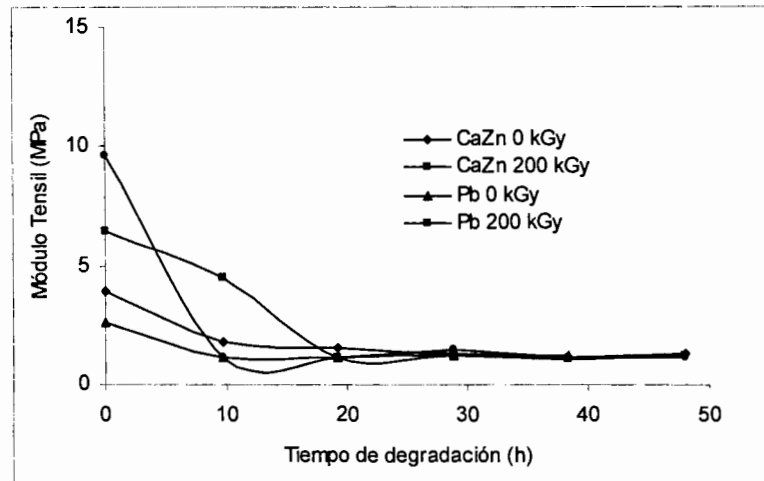


Figura 61.- Módulo Tensil de las dos formulaciones degradadas a diferentes tiempos

Comparando estos resultados con los obtenidos en las muestras irradiadas con gammas en aire, se encuentra que las muestras irradiadas con electrones pierden más módulo que las muestras tratadas con radiación gamma, y como ya se mencionó anteriormente, muy seguramente se debe a la dosis y tasa de dosis aplicadas en cada caso.

4.7 Vida Útil de Materiales Seleccionados

Las evaluaciones utilizadas para identificar la estabilidad y por lo tanto, la durabilidad de la formulación sugerida para sustituir a la tradicional de plomo, consiste en probar la estabilidad de la propiedad mecánica (módulo de Young) cuando se aplica un envejecimiento acelerado en una cámara QUV, la facilidad para iniciar la degradación térmica, mediante medición de energía de activación (E_a) en un TGA y la predicción física de vida útil, mediante superposición de curvas tiempo-temperatura en un DMA.

4.7.1 Caracterización de Muestras Irradiadas con Radiaciones Gamma

4.7.1.1 Fotoestabilidad

4.7.1.1.1 Análisis Termomecánico de muestras sometidas a Envejecimiento Acelerado

Esta prueba se realizó con la idea de conocer si el envejecimiento acelerado modifica el Módulo de Young para las muestras. En la Figura 62 se encuentran los resultados de las formulaciones de Pb y CaZn(2-1) irradiadas en ambas tasas de dosis y sometidas a la cámara de envejecimiento acelerado (QUV) por un período de 8 semanas.

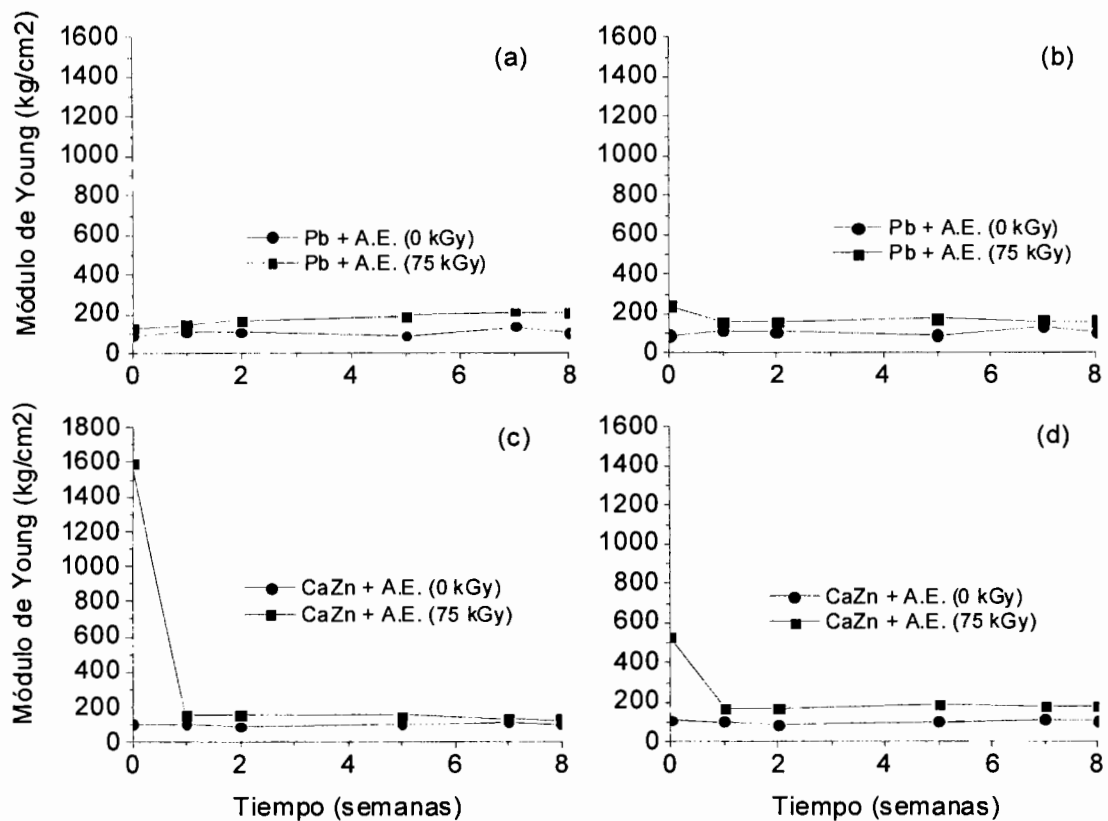


Figura 62.- Módulo de Young de la Formulación PVC + Pb + TMPTMA y sometidas a QUV, (a) irradiada a TDB, (b) TDA, PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA (c) irradiada a TDB y (d) TDA

La Figura 62(a) muestra el comportamiento de la formulación PVC + Pb + TMPTMA sin irradiar e irradiada a 75 kGy a tasa de dosis baja, este resultado indica un ligero incremento en el módulo conforme aumenta el tiempo de envejecimiento. En cuanto a la formulación irradiada a tasa de dosis alta (Figura 62(b)) el comportamiento indica que la formulación es muy estable debido a que el módulo se mantiene constante durante todo el tiempo de tratamiento. Para ambos casos (tasa de dosis baja y alta), la formulación irradiada a 75 kGy tiene mayor módulo que la muestra que no fue irradiada.

La formulación de PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA irradiada a tasa de dosis baja (Figura 62(c)) tiene un comportamiento diferente a la formulación de Pb, ya que en este caso el módulo de la muestra irradiada, que es muy alto, se pierde en casi un 90 % durante la primer semana de tratamiento QUV, aunque después de la pérdida se mantiene en las siguientes semanas de tratamiento [87]. Lo mismo sucede con la formulación irradiada a tasa de dosis alta (Figura 62(d)) a pesar de que en este caso el módulo de la muestra irradiada a 75 kGy y no sometida a la cámara de QUV, no es tan alto como en el caso anterior, el módulo también sufre pérdida en la primer semana de tratamiento. Este efecto ya ha sido reportado, donde el envejecimiento acelerado disminuye las propiedades mecánicas de los materiales expuestos a la luz por medio de degradación y rompimiento de cadenas [15].

4.7.1.1.2 Análisis Termomecánico de muestras sometidas a Intemperie

En la Figura 63 se encuentran los resultados de las muestras sometidas a la intemperie por 15 semanas. Los resultados obtenidos mediante este tratamiento son iguales a los obtenidos mediante el tratamiento de envejecimiento acelerado, indicando que la formulación de CaZn es la que presenta una gran pérdida de módulo por efecto de la luz ultravioleta del sol, desde el primer punto de muestreo (3 semanas para este caso).

En cuanto a estos tratamientos, se puede resumir que el efecto de la tasa de dosis no es importante en las muestras que se sometieron a envejecimiento acelerado, solamente de haber sido irradiadas. Los valores altos de módulo y posterior pérdida, esta relacionada con la tasa de dosis, ya que las muestras irradiadas a tasa de dosis baja presentan mayor módulo que las irradiadas a tasa de dosis alta. Esto es resultado de la formación de radicales libres, ya que aplicando la misma dosis en mayor tiempo, hay mayor acumulación de radicales polienilicos,

que propician que el entrecruzamiento sea temporal [88], porque al momento de someter estas muestras a radiación solar ultravioleta pierden módulo.

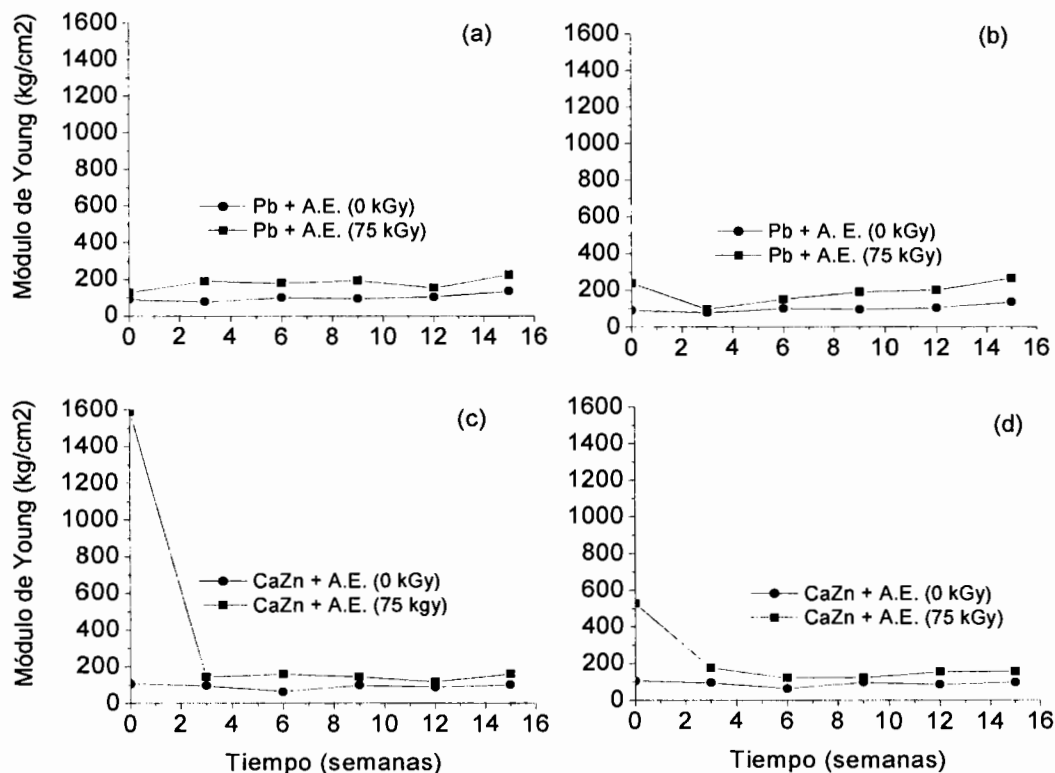


Figura 63.- Módulo de Young para la Formulación PVC + Pb + TMPTMA y sometidas a intemperie, a) irradiada a TDB, b) a TDA, Formulación PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA irradiada a (c)TDB y d) a TDA

Este fenómeno, llamado fotólisis ya ha sido reportado por Kojima y colaboradores [89], ellos observaron pérdida de propiedades en materiales entrecruzados con radiaciones y luego sometidos a tratamiento QUV, además de que también observaron, como en este trabajo, el desvanecimiento de color en sus muestras al someterlas a la radiación UV. La pérdida de propiedades en el caso de las formulaciones CaZn, se atribuyen a una combinación de efectos entre los estabilizadores y la tasa de dosis, que conducen a un alto entrecruzamiento y que hace al material mas sensible a la luz. Debe mencionarse que aún cuando las muestras pierden módulo, permanecen dentro de los valores obtenidos por la formulación de Pb.

Otra explicación a esta pérdida de módulo, es la formación de especies cromofóricas que se originan cuando los estabilizadores de CaZn se adicionan a las formulaciones, estas especies

químicas hacen que el módulo se incremente a niveles altos, como lo es 1600 kg/cm^2 , que al momento de ser irradiados con luz ultravioleta se pierden haciendo que el módulo también disminuya considerablemente, aunque hasta el momento desconocemos que tipo de especies pudieran estar ocasionando este efecto.

4.7.1.2 Energías de Activación

Los análisis termo-gravimétricos se realizaron para tener una idea de la estabilidad térmica de las muestras después de irradiar, donde las curvas de pérdida en peso y su correspondiente derivada, permiten el seguimiento de los diferentes procesos y fases presentes en el sistema durante la descomposición; además de los cambios en estructura del polímero y los efectos de los diferentes componentes de la formulación, los cuales son necesarios para conocer los índices característicos de envejecimiento que reflejan las propiedades del material .

Mediante esta técnica también se puede determinar una cinética de descomposición, en la cual se determinan parámetros cinéticos, energías de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (A) [61]; asumiendo que la descomposición del material obedece a una cinética de primer orden. La Figura 64 ilustra los análisis termogravimétricos (TGA) y las curvas DTG de la formulación PVC + Pb + TMPTMA sin irradiar a 5 velocidades de calentamiento (2.5, 5, 10, 15 y 20 °C/min) necesarias para realizar este tipo de análisis.

Esta formulación, que no ha sido irradiada, se descompone térmicamente en un intervalo muy amplio de temperatura, de entre los 100 y los 400 °C, reflejando una alta sensibilidad a la velocidad de descomposición. Además como se muestra en las derivadas, la temperatura máxima de descomposición aparece a mayores valores conforme se incrementa la velocidad de calentamiento.

La curva de TG muestra dos pérdidas en peso, que de acuerdo al trabajo previo de Montaudo [72] se puede construir un esquema de reacciones para adaptarlo a la curva de TG. El modelo se muestra en el Esquema 22, y abreviado en la misma Figura 64.

Analizando la química del modelo se observa que el primer paso involucra la pérdida del plastificante y del HCl para formar polienos (B). Esto genera la competencia de dos reacciones: la degradación que produce volátiles o material intermediario entrecruzado (C). El intermediario también llega a degradarse a altas temperaturas para producir más productos

volátiles y luego convertirse en cenizas (D). Los volátiles que evolucionan de la transición B → C corresponden principalmente al benceno, como ya se ha reportado [32, 72, 90, 91].

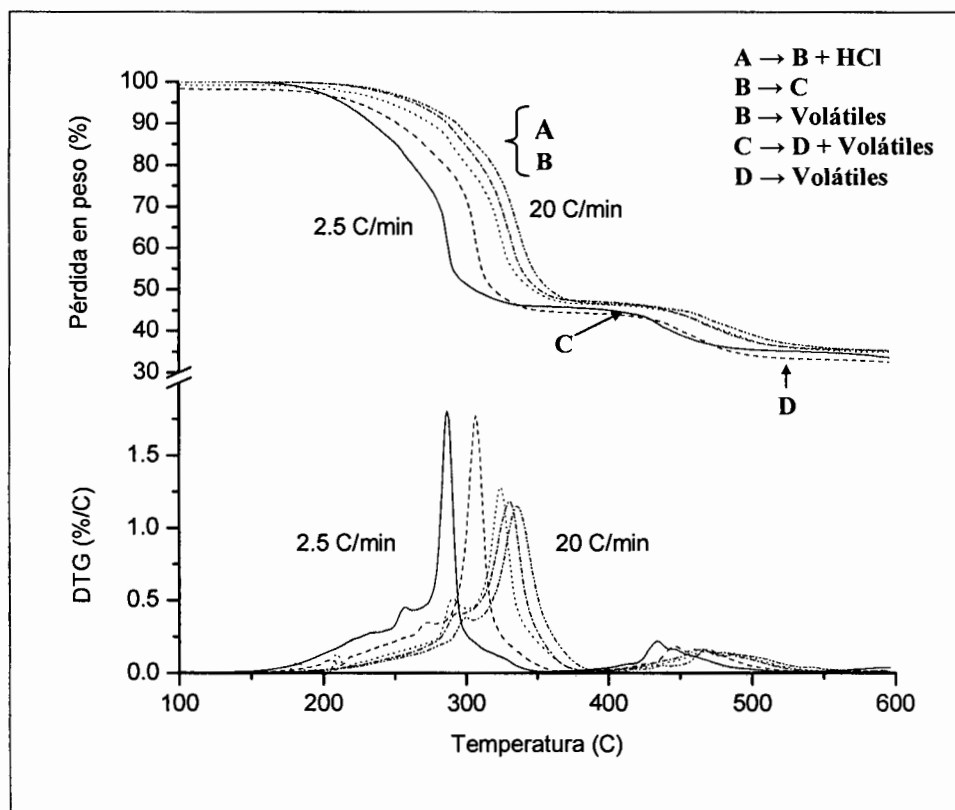
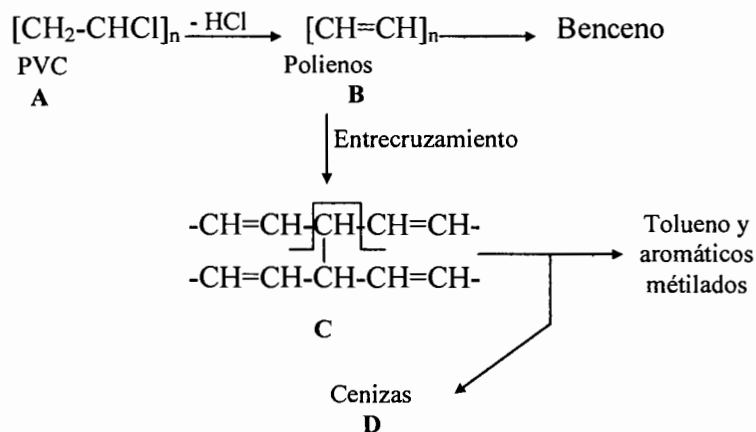


Figura 64.-Termogramas de la formulación PVC + Pb + TMPTMA sin irradiar a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10,15 y 20 °C/min



Esquema 22.- Descomposición del PVC

Por otro lado, en las Figura 65 y 66 se muestran los termogramas de esta misma formulación, pero irradiadas a tasa de dosis baja y alta respectivamente.

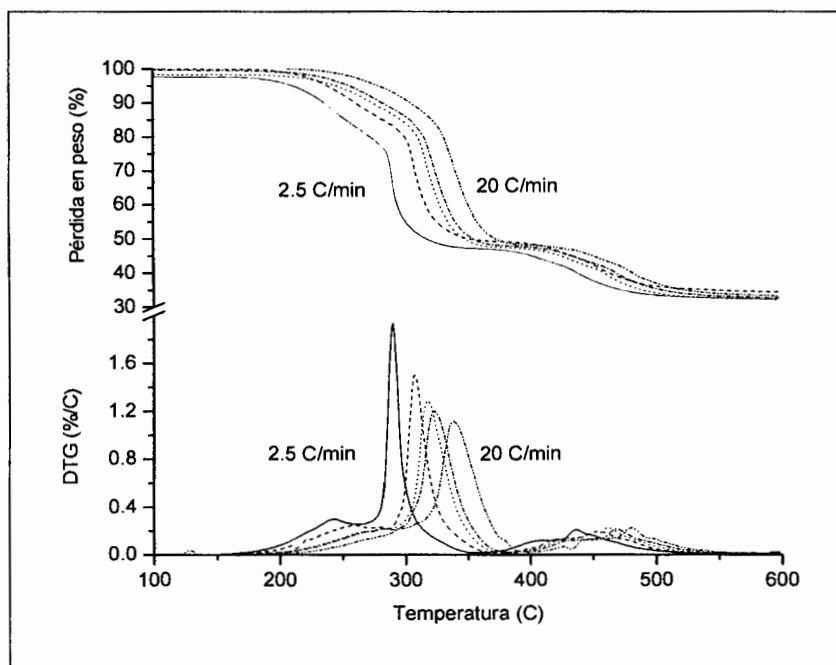


Figura 65.- Termogramas de la formulación PVC + Pb + TMPTMA irradiada a 75 kGy, tasa de dosis baja y velocidades de calentamiento de 2.5, 5, 10, 15 y 20 C/min

En las dos gráficas se observan claramente dos procesos, entre 180-280 °C y 280-350 °C, donde la primera pérdida en peso corresponde a la evolución de HCl y descomposición del plastificante [13] y el HCl, además de que este proceso aparece a mayores temperaturas al incrementarse la velocidad de calentamiento, por lo tanto, el máximo de la derivada es diferente para cada velocidad de calentamiento. En los termogramas es indudable que los dos procesos que ocurren en la curva de TG se ven reflejados en las curvas de DTG, donde el hombro antes del punto máximo de la derivada se debe a la pérdida de plastificante, este efecto es más claro en la velocidad más baja de calentamiento, y el pico angosto a la derecha corresponde a la pérdida del HCl, esto también ha sido observado por Marcilla y Beltrán [92, 93] y presentado en varias publicaciones anteriores, el hombro que se observa entre los 400 y 500 °C se debe a la pirolisis de los polienos que se formaron después de la eliminación del

HCl [32]. Estos procesos también se observan en la formulación de Pb que no ha sido irradiada (Figura 64).

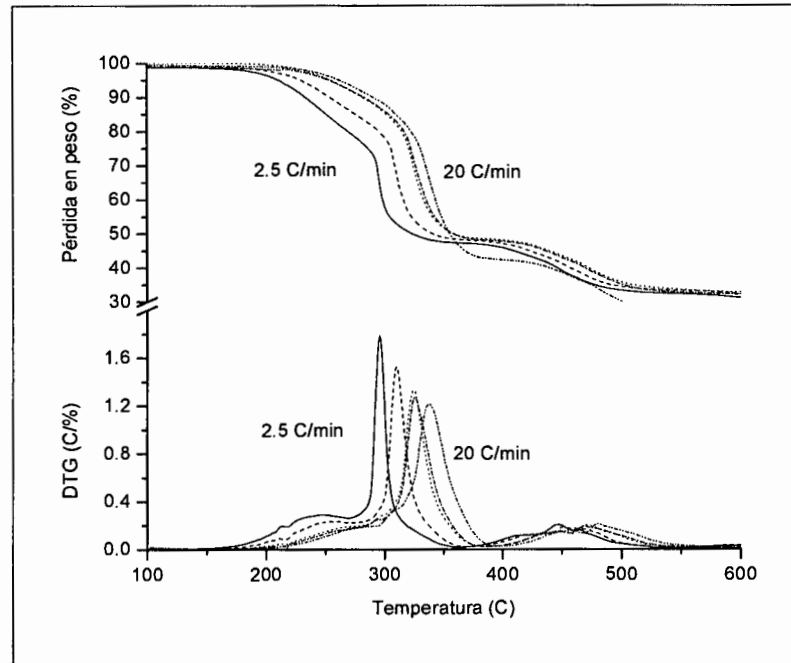


Figura 66.- Termogramas de la formulación PVC + Pb + TMPTMA irradiada a 75 kGy, tasa de dosis alta y velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10,15 y 20 C/min

En la Figura 67 se encuentran representados los puntos máximos de pérdida de HCl para observar el efecto de desplazamiento de forma mas clara. En esta formulación, en sus diferentes condiciones de irradiación, conforme se incrementa la velocidad de calentamiento se desplaza la temperatura en la que ocurre la máxima pérdida en peso. En cuanto a la estabilidad térmica, las muestras irradiadas a 75 kGy y TDA y la no irradiada son las que presentan mayor resistencia.

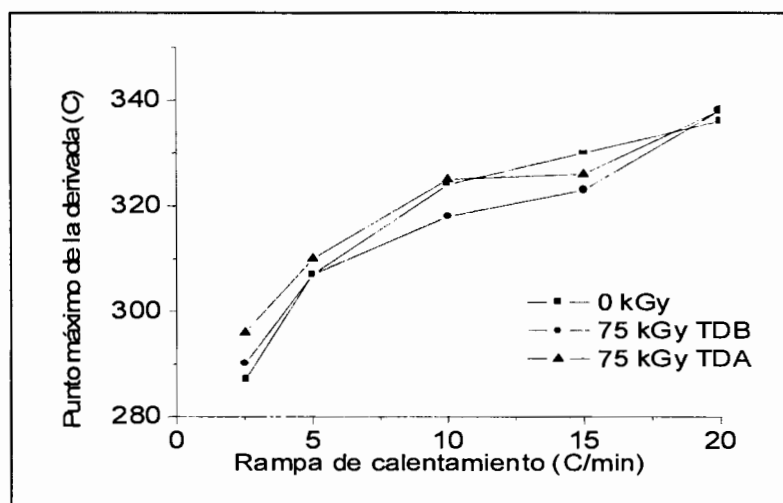


Figura 67.- Puntos máximos de la derivada de la pérdida de HCl para la formulación de PVC + Pb + TMPTMA

La formulación de CaZn sin irradiar, irradiada a 75 kGy a TDB y 75 kGy TDA se encuentran representada en las Figura 68, 69 y 70 respectivamente.

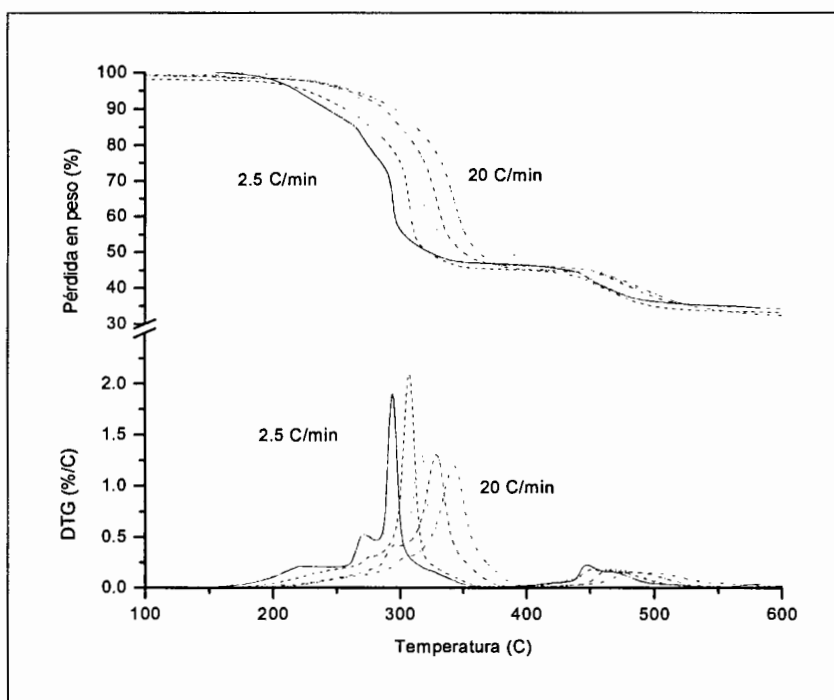


Figura 68.- Termograma de la formulación PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA sin irradiar a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10,15 y 20 C/min

En la Figura 68 se encuentran los termogramas de la muestra no irradiada y como sucedió en el caso de la formulación de plomo, se observan varias etapas en el proceso de pérdida de HCl. El hecho de que la formulación de CaZn presente tres etapas en el proceso, se debe principalmente a la diferente forma de actuar de los estabilizadores de CaZn, ya que estos actúan de manera distinta al estabilizador de plomo.

El primer proceso se debe a la sustitución de cloros lábiles, el segundo a la acción del complejo CaSt-ZnSt_3 y el tercero la captura del HCl por los estearatos, efecto observado también por Stipanelov [22]; sin embargo, estos diferentes procesos se atenúan en las muestras irradiadas, ya que en la Figura 69 (que corresponde a la muestra irradiada a 75 kGy a tasa de dosis baja) se puede observar que ya no son tan marcadas estas etapas. Lo mismo ocurre cuando la muestra es irradiada a tasa de dosis alta como se muestra en la Figura 70. Para observar de una forma clara los efectos de la tasa de dosis se construyó una gráfica con los puntos máximos de pérdida de peso, que se muestran en la Figura 71.

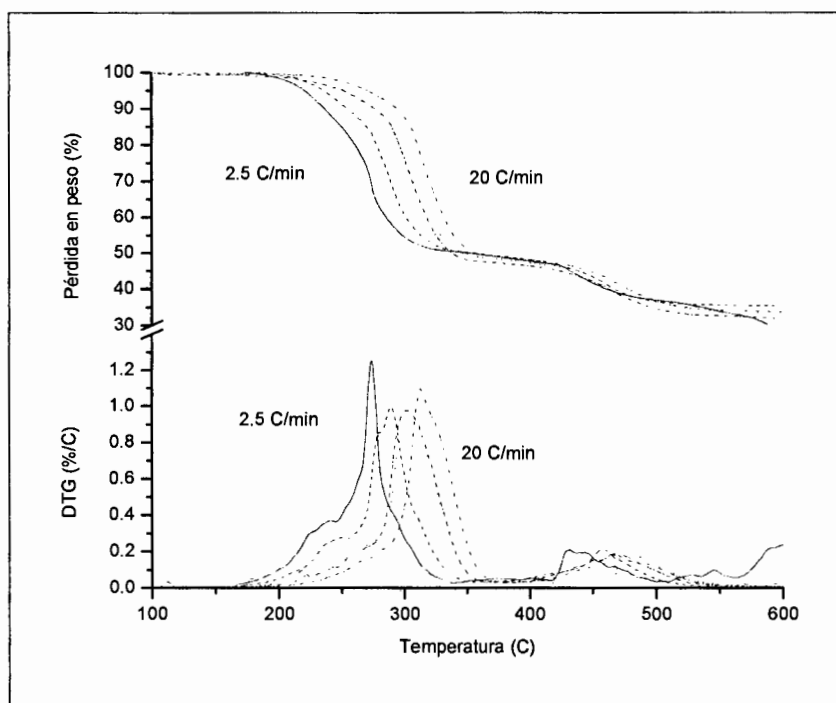


Figura 69.- Termograma de la formulación PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA irradiada a 75 kGy, tasa de dosis baja a velocidades de calentamiento de 2.5, 5, 10, 15 y 20 C/min

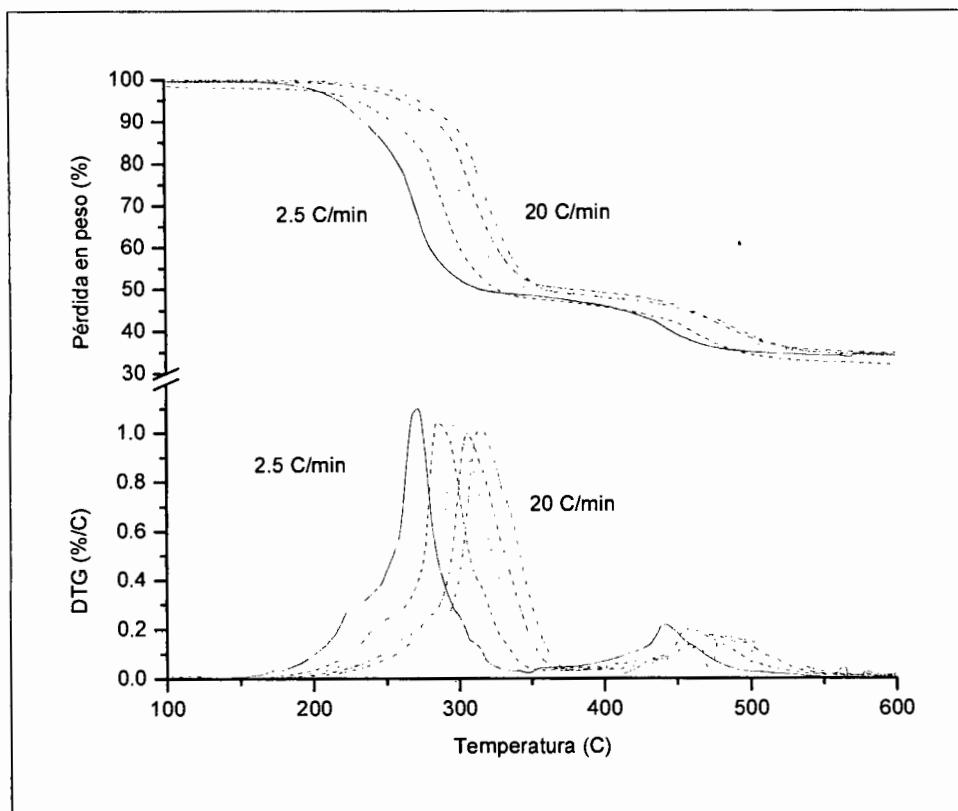


Figura 70.- Termograma de la formulación PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA irradiada a 75 kGy, tasa de dosis alta a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10,15 y 20 C/min

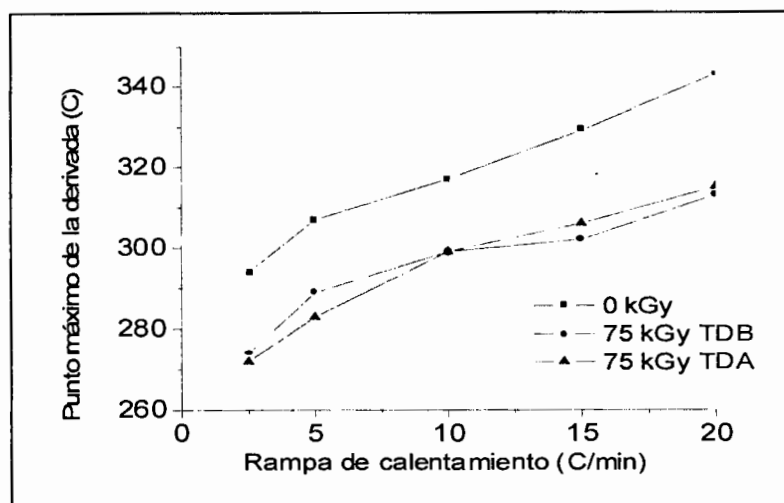


Figura 71.- Puntos máximos de la derivada de la pérdida de HCl

Se observan claramente los efectos de la irradiación y tasa de dosis sobre las muestras de CaZn, donde la muestra que no ha sido irradiada presenta los puntos de máxima pérdida de peso a mayor temperatura y para las muestras irradiadas esta temperatura es menor a la no irradiada. Aunque para las muestras irradiadas en las velocidades de 2.5, 10 y 20 °C/min tienen los mismos valores, a 5 y 15 °C/min las temperaturas tienen una diferencia entre ellas de 6 y 4 °C respectivamente.

De manera general, la adición de diferentes estabilizadores cambia el patrón de la descomposición térmica, ya que para la formulación con plomo se observan dos etapas en la descomposición inicial mientras que para la formulación con CaZn se observan tres. También se encontró que las muestras irradiadas de la formulación con CaZn presentan menor resistencia a la degradación, con respecto a la formulación de Pb.

Este análisis secuenciado de velocidades de calentamiento, realizado para las dos formulaciones, permitió obtener las energías de activación que se muestran en la Figura 72.

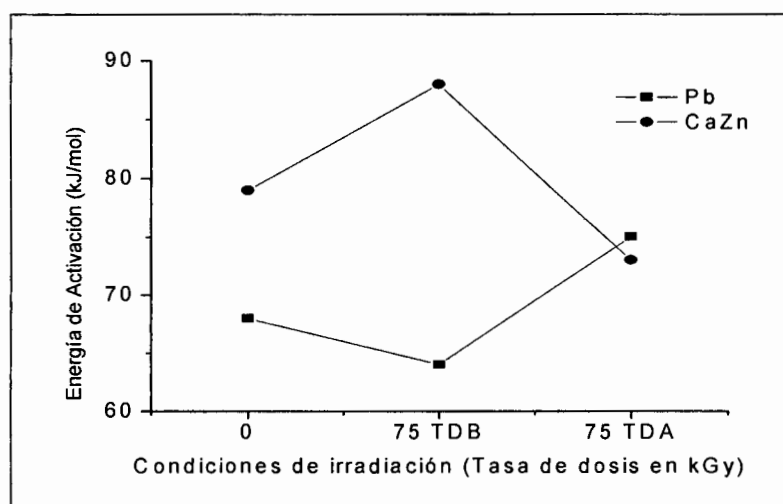


Figura 72.- Energías de activación para las 2 formulaciones

La energía de activación para el plomo no irradiado es de 68 kJ/mol, disminuyendo su valor a 64 al irradiar la muestra a 75 kGy a tasa de dosis baja, pero mostrando el valor mas alto de energía de activación en la muestra irradiada a tasa de dosis alta; sin embargo, la formulación de CaZn presenta valores mayores de E_a que los obtenidos con la formulación de plomo; en

este caso, la muestra irradiada a tasa de dosis baja es la que presenta mayor energía de activación.

Es impresionante observar que aunque la forma y desplazamiento de las gráficas de pérdida en peso, así como la DTG, sugieren que la formulación de plomo tiene una resistencia mayor a la degradación, con respecto a la formulación de CaZn, el análisis hecho mediante la norma ASTM para obtención de energías de activación, indican un resultado totalmente diferente; demostrando mayor estabilidad la formulación de CaZn.

4.7.1.3 Análisis Dinámico Mecánico (Superposición Tiempo-Temperatura)

Los materiales poliméricos, debido a su naturaleza viscoelástica, muestran un comportamiento durante la deformación dependiente del tiempo (frecuencia) y temperatura. Por ejemplo si un polímero es sometido a una carga constante, el módulo elástico del material disminuirá en un período de tiempo. Esto ocurre porque el polímero bajo carga presenta un arreglo molecular, en un intento de minimizar el esfuerzo localizado. De las mediciones de módulo hechas en un período corto de tiempo se obtienen como resultado valores altos, en lugar de mediciones que involucran tiempos largos. Parecería que este comportamiento de dependencia del tiempo-temperatura implica la evaluación adecuada del material para una aplicación específica, probándolo a la temperatura real y condiciones de tiempo reales del material en su aplicación final. Ahora, este tipo de pruebas tediosas no son necesarias; ya que usando multifrecuencias o mediciones a temperatura altas y aplicando un tratamiento teórico de datos de superposición tiempo-temperatura (limitados en las pruebas reales), son suficientes para determinar propiedades a tiempos largos bajo una variedad de condiciones. El análisis dinámico mecánico, el cual mide módulos y energía de disipación, como propiedades de los polímeros, donde el material es deformado bajo un esfuerzo periódico, lo convierte en una de las mejores técnicas de análisis térmicos para el uso y aprovechamiento de la predicción tiempo-temperatura.

Las bases fundamentales de la superposición tiempo temperatura son: que el proceso involucra relajaciones moleculares o rearrreglos en materiales viscosos ocurridas a tasas aceleradas a altas temperaturas y esto es una equivalencia directa entre el tiempo (mediciones de frecuencia) y temperatura. El tiempo sobre el cual estos procesos ocurren se pueden reducir

haciendo mediciones a temperaturas elevadas y transponiendo (desplazamientos) los datos resultantes a bajas temperaturas. El resultado de estos desplazamientos es una curva maestra, donde la propiedad del material de nuestro interés a una temperatura de uso final específica puede ser predicha en una amplia escala de tiempo [94, 95].

Para demostrar la aplicación de la técnica de superposición tiempo-temperatura se generaron curvas maestras para las formulaciones de Pb y CaZn usando el método de frecuencias múltiples, en el equipo DMA y utilizando el software respectivo del mismo. En la Figura 73 se encuentran los resultados de DMA para la formulación de PVC + Pb sin irradiar, utilizando la técnica de multifrecuencias y evaluando la tangente Delta (E''/E') como propiedad para monitorear.

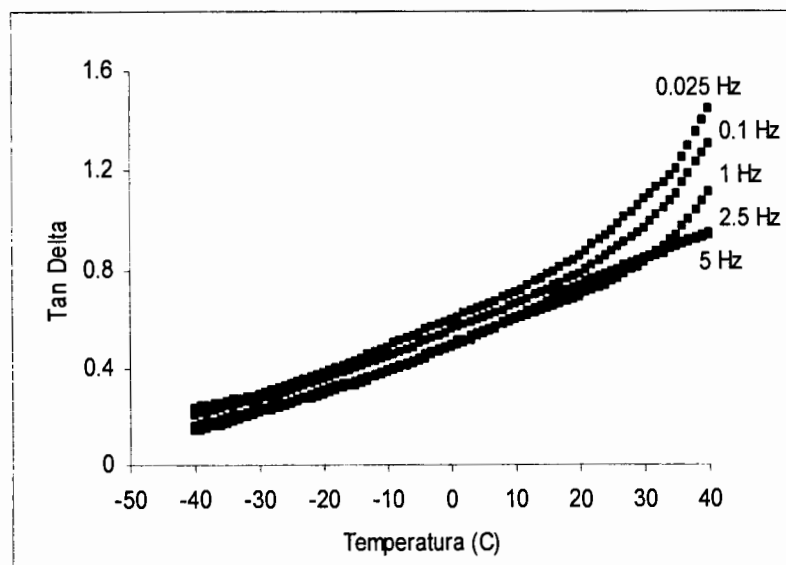


Figura 73.- Resultados de DMA para la formulación PVC + Pb + TMPTMA sin irradiar, utilizando el método de multifrecuencias

Las muestras fueron analizadas a frecuencias de 0.025, 0.1, 1, 2.5 y 5 Hz. Se recomienda mínimo 5 frecuencias para generar la curva maestra y de esta manera extrapolar utilizando al menos 2 décadas de diferencias en los valores. La gráfica muestra la Tan Delta en función de la temperatura a las diferentes frecuencias. Utilizando el software se generó la Figura 74, donde se encuentran representados todos los datos individuales de la Tan Delta como función del Log de frecuencia en horas. La columna de datos que se encuentran a la izquierda

representan los datos colectados a 0.025 Hz, mientras que los datos que se encuentran en el otro extremo representan los datos colectados a 5 Hz.

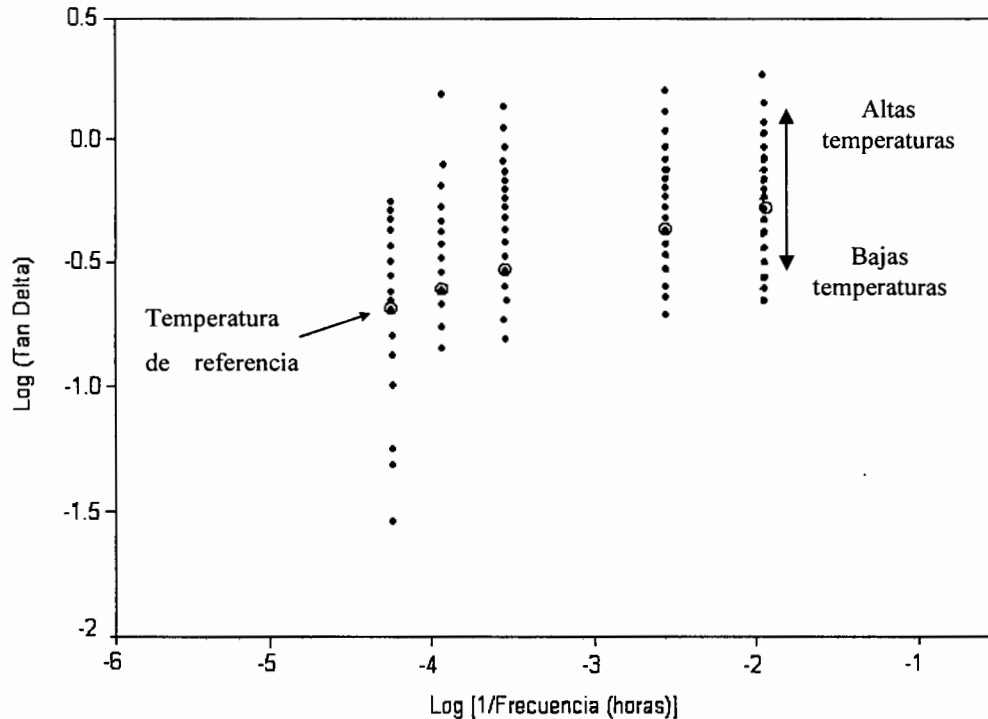


Figura 74.- Datos de la Tan Delta (antes del desplazamiento)

En la generación de la curva maestra se determina una temperatura de referencia que en este caso fue de 40 °C, como se muestra en la figura. El resto de los puntos son desplazados a mayor o menor frecuencia de manera que se sobrepongan a los puntos de la temperatura de referencia escogida y ampliando la escala de tiempo. La curva maestra, parcialmente terminada se encuentra en la Figura 75. El conjunto de datos (de los experimentos a mayor temperatura) que se encuentran en la parte inferior de la gráfica deben ser desplazados hacia la izquierda (a menor frecuencia), mientras que los datos que se encuentran en parte superior se desplazaron a la derecha (a frecuencias mayores) para que se pueda construir la curva maestra. Durante el desplazamiento, la computadora almacena el factor de cambio, a_T , para después utilizarlo.

Después de que todos los datos son desplazados, se obtiene la curva maestra para la formulación de plomo sin irradiar como se muestra en la Figura 76. Esta curva muestra el cambio de la Tan Delta con respecto a la frecuencia y es prácticamente la misma obtenida

previamente (Figura 75). La segunda escala corresponde al tiempo y se puede observar como responderá la propiedad (Tan Delta) del material con el tiempo. La predicción corresponde solamente a propiedades físicas, no involucra efectos químicos, ambientales, etc.

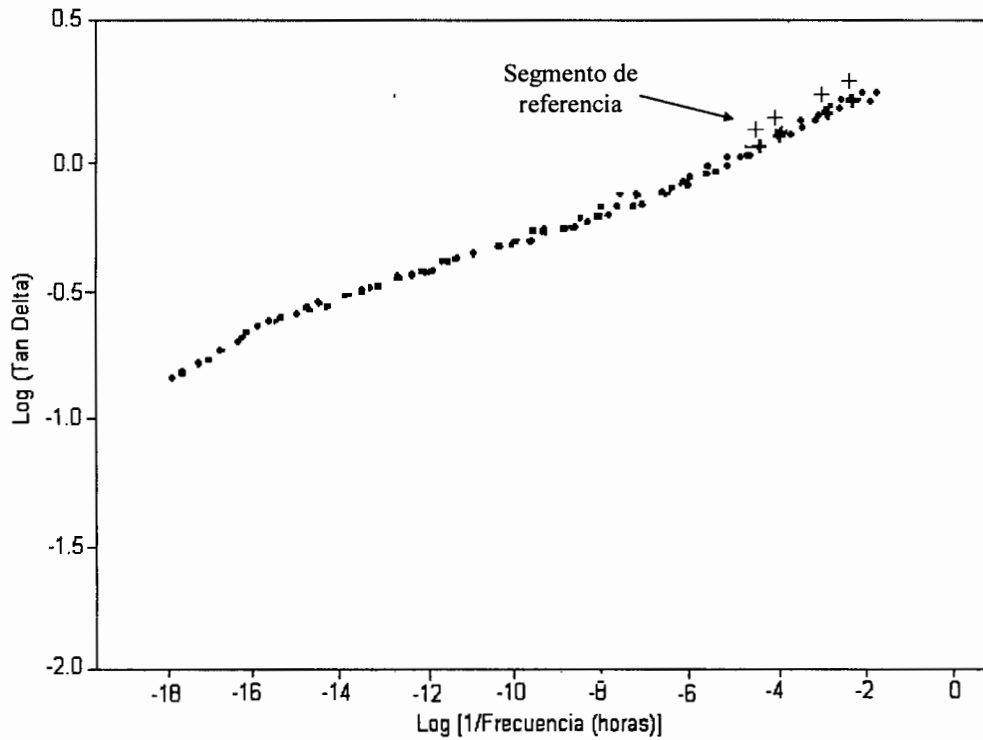


Figura 75.- Curva maestra parcialmente construida

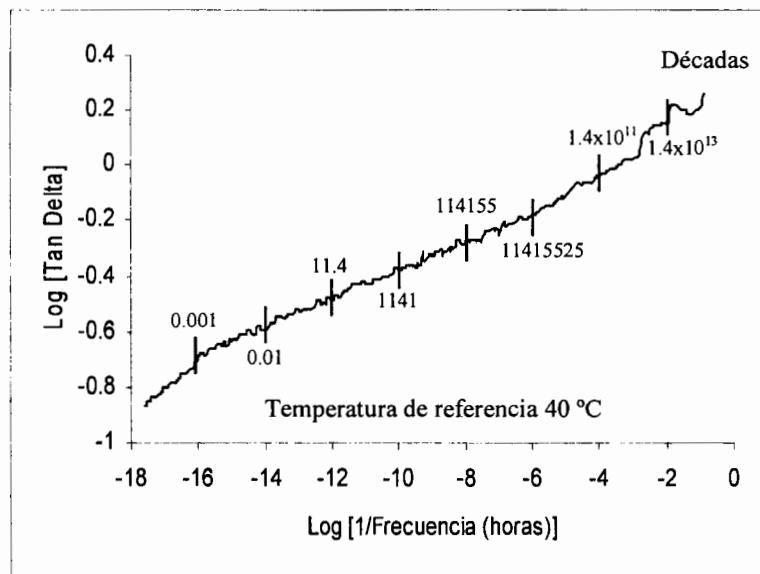


Figura 76.- Curva Maestra de la formulación PVC + Pb blanco

Al factor de desplazamiento se le aplicó un modelo matemático, el cual se encuentra en la Figura 77, y que representa el factor de desplazamiento determinado experimentalmente en función de la temperatura. Como este factor se encuentra ligeramente curvado, indica que es un comportamiento tipo WLF (Williams, Landel, ferry) y esta ecuación fue seleccionada para relacionar el factor de desplazamiento con la temperatura. En la gráfica, la línea continua representa el modelo WLF, mientras que los cuadros representan los desplazamientos experimentales. Como se observa, los desplazamientos experimentales se ajustan al modelo de la ecuación WLF obtenido con el software basado en la evaluación de las constantes ($C_1= 931.1$ y $C_2= 6090$). Una vez que el factor de desplazamiento ha sido descrito por un modelo, se asegura que la curva maestra es válida, además se pueden construir las curvas maestras a la temperatura de referencia deseada, aunque se recomienda que la generación de esta curva sea en el intervalo de temperatura que fueron colectados los datos, ya que esto asegura una extrapolación válida.

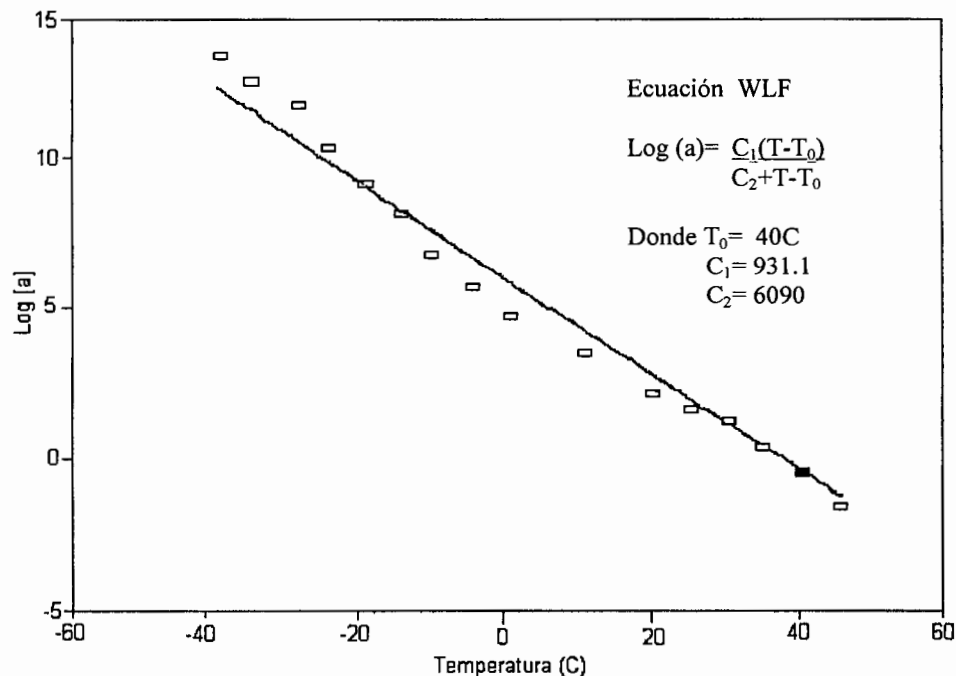


Figura 77.- Ecuación WLF (factor de desplazamiento para la Tan Delta)

En resumen, de esta manera es como se genera una curva maestra, que para nuestro caso es de gran ayuda para determinar la vida útil de los materiales con evaluaciones en tiempos cortos. En la Figura 78 se encuentran las curvas maestras de la formulación PVC + Pb + TMPTMA sin irradiar e irradiada a tasa de dosis baja y alta. En las Figuras 6-11 del anexo se encuentran

las respectivas curvas que generan las curvas maestras. El tiempo de predicción es muy similar para las tres muestras. Por los valores que se obtienen de Tan Delta, estos materiales tienden a presentar propiedades mas viscosas, ya que con el tiempo tiende a aumentar el valor de la Tan Delta, indicativo de que se reduce la dureza del material con el tiempo. La muestra sin irradiar es la que presenta mayor flexibilidad a tiempos largos, pero similares a tiempos cortos. Un estudio realizado por Brebu en el 2000 [19], para un cable con una formulación de PVC + DOP + Pb, con 18 años de antigüedad, encontró que el material no había perdido sus características ni sus aditivos como el estabilizador de plomo, el plastificante y el relleno.

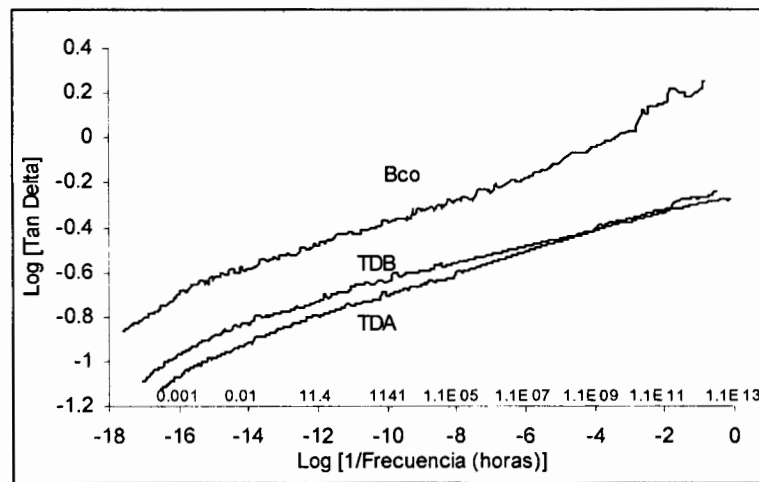


Figura 78.- Curvas maestras para la formulación de PVC + Pb en sus diferentes condiciones de irradiación

Las curvas maestras de la formulación PVC + CaZn + TMPTMA se encuentran en la Figura 79, y sus respectivas gráficas previas se encuentran en las Figuras 12-20 del anexo. Se observa que el tiempo se alarga un poco mas que en el caso de la formulación con plomo, además la muestra que presenta valores mas altos de la Tan Delta es la muestra que no fue irradiada, seguida por la que fue irradiada a tasa de dosis alta y por último la muestra irradiada a tasa de dosis baja. Aunque hay un efecto interesante alrededor de 1.1×10^8 décadas ya que la muestra irradiada a tasa de dosis baja en un inicio, presenta menor dureza que la irradiada a tasa de dosis alta. Pero se invierte el comportamiento de esta propiedad a tiempos largos, es decir con el tiempo la muestra que fue irradiada a tasa de dosis baja presenta menores propiedades viscosas, que la muestra irradiada a tasa de dosis alta.

La formulación de Pb, tanto sin irradiar como irradiada a ambas tasas de dosis, presenta una propiedad mas viscosa (flexible) que las de CaZn, al momento de las evaluaciones excepto para la irradiada a TDA; sin embargo, se predice que la tratada a TDB perderá mas propiedades, se volverá mas rígida, con el tiempo, mientras que CaZn a TDA y su respectivo blanco (no irradiada) perderán la propiedad hasta niveles similares a los de la formulación de Pb.

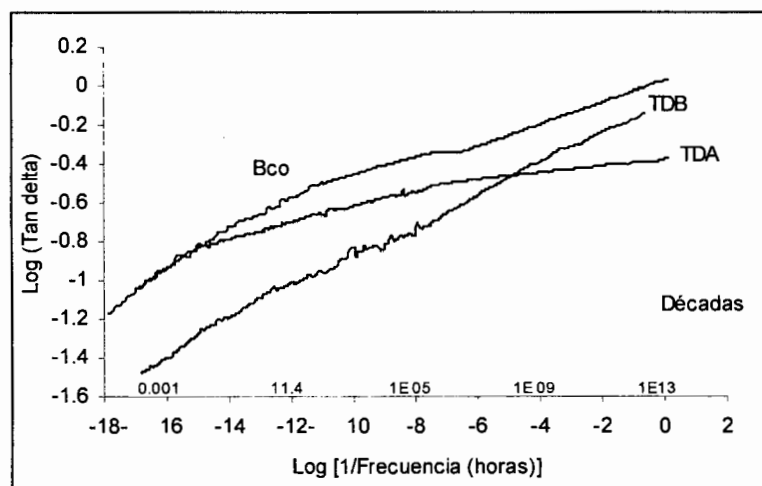


Figura 79.- Curvas maestras para la formulación de PVC + CaZn en sus diferentes condiciones de irradiación

En resumen, en esta sección, donde se caracterizó la formulación que puede sustituir a la formulación de Pb, se encontró que con respecto a los resultados obtenidos por análisis termomecánico, las muestras que contienen al plomo como estabilizador presentan mayor resistencia a mantener su módulo inicial aun con el tiempo de tratamiento de QUV e intemperie, caso contrario ocurre con las muestras de CaZn ya que éstas sí pierden esta propiedad al inicio del tratamiento, aunque se reducen a niveles normales obtenidos por la formulación de Pb. Este efecto es mas claro para las muestras irradiadas a tasa de dosis baja. Sin embargo, en cuanto a las energías de activación obtenidas para cada una de las formulaciones, se observa claramente que las muestras que contiene al Pb como estabilizador presenta menor energía de activación que la formulación que contiene al CaZn. Al irradiar las muestras se observa un efecto interesante debido a que las muestras con CaZn irradiadas a tasa de dosis baja mantiene mayor estabilidad a la degradación, sin embargo, al irradiar a tasa de

dosis alta se iguala con la formulación de Pb y presentan resistencias a la degradación similares.

Este comportamiento se debe a que al irradiar lento (TDB), se le da mas tiempo a las moléculas de ordenarse y de esta manera los radicales libres reaccionen adecuadamente durante la irradiación sin embargo al irradiar rápidamente esto no sucede ya que los radicales libres quedan sin reaccionar y lo hacen después de la irradiación, durante el calentamiento en el TGA.

En el caso del estudio que se realizó de superposición tiempo temperatura se observa que las propiedades de flexibilidad al impacto (“Damping”) de la formulación de CaZn irradiada a TDA es muy similar a la obtenida para la formulación de Pb, especialmente en los tiempos apropiados para una aplicación (130 décadas), y la irradiada a TDB, aún siendo mas sensible al tiempo, no presenta una diferencia drástica en la propiedad evaluada. De tal manera que si los módulos de Young son similares después de un envejecimiento UV, las energías de activación del proceso degradativo son superiores y la predicción de pérdida de propiedad de resistencia al impacto son apropiadas; podemos considerar que la formulación de PVC + CaZn (2-1) + TMPTMA, puede ser utilizada para sustituir a una formulación estabilizada con aditivos de Pb, cuando se entrecruzan con radiación gamma a una dosis de 75 kGy a una atmósfera inerte.

4.7.2 Caracterización de Muestras Irradiadas con Electrones Acelerados

4.7.2.1 Fotoestabilidad

4.7.2.1.1 Análisis Termomecánico de las muestras sometidas a Envejecimiento Acelerado

Los cables irradiados con electrones acelerados también fueron sometidos a una cámara de envejecimiento acelerado durante 8 semanas. En la Figura 80 se encuentran los resultados de módulo para las dos formulaciones.

El comportamiento al inicio del tratamiento es similar al de las muestras sometidas a la intemperie. Ahora bien, si comparamos estos resultados con los obtenidos en las muestras irradiadas con gammas y sometidas a la cámara QUV, se observa una sola pérdida al inicio del tratamiento en las muestras que contienen los estabilizadores de CaZn, porque en las muestras

con plomo no se presentó reducción de módulo. En este caso el comportamiento de los módulos con los dos tipos de radiaciones es muy similar.

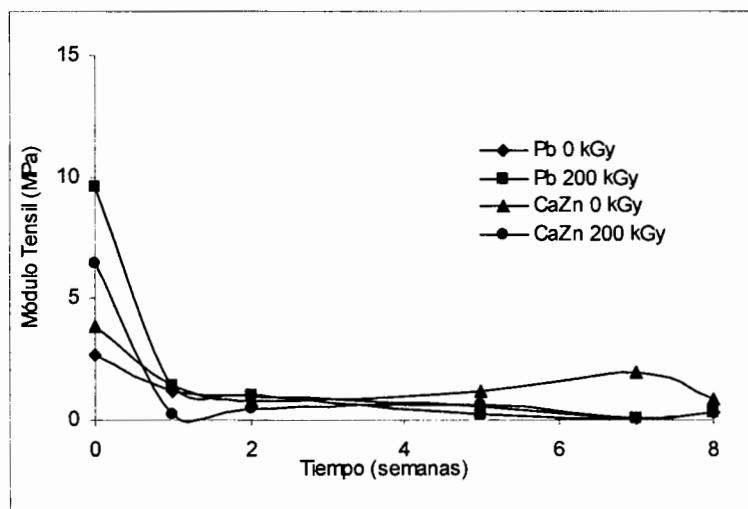


Figura 80.- Módulo Ténsil de las dos formulaciones sometidas a la cámara de envejecimiento acelerado (QUV) por 8 semanas

4.7.2.1.2 Análisis Termomecánico de las muestras sometidas a Intemperie

Los cables irradiados también fueron sometidos a tratamiento de exposición a la intemperie por un periodo de 15 semanas, tomando muestras a puntos intermedios y se obtuvo el módulo de cada una de ellas, de esta manera se construyó la gráfica que se encuentra en la Figura 81. En este caso, todas las muestras sometidas a este tratamiento presentan pérdida de módulo a la tercera semana de intemperismo, señalando que la luz solar está afectando las propiedades del cable, con ó sin irradiación. Por otro lado, las muestras que fueron irradiadas con energía gamma y sometidas a intemperie, muestran un comportamiento diferente, ya que solo las muestras con los estabilizadores CaZn son las que pierden módulo al inicio del tratamiento, aunque después de esa pérdida el módulo se mantiene constante con valores muy similares a los obtenidos por la formulación de plomo. Independientemente de esos resultados, en el caso de las muestras irradiadas con electrones se encuentra que la muestra que contiene el plomo como estabilizador mantiene su módulo por encima del de CaZn.

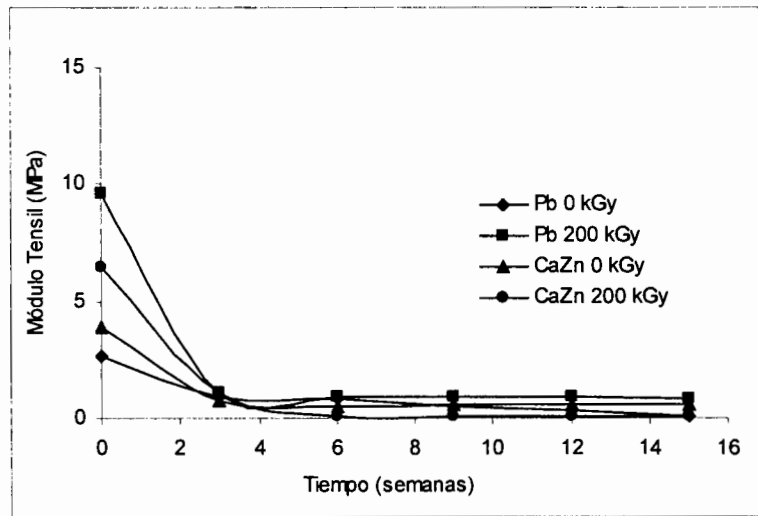


Figura 81.- Módulo Ténsil de las dos formulaciones sometidas a intemperie por 15 semanas

4.7.2.2 Energías de Activación

A las muestras de cable también se les realizó el estudio de obtención de energías de activación, mediante 5 diferentes rampas de calentamiento en el TGA. En la sección 4.5.2 se describen de manera clara los procesos involucrados en los termogramas de cada formulación, de tal manera que para esta sección solo se describirán de manera breve los termogramas, los cuales se encuentran en el anexo y solo los puntos máximos de la derivada serán analizados a detalle para las dos formulaciones.

En la Figura 21 del anexo se encuentran los termogramas de la muestra de cable de la formulación de plomo sin irradiar, donde se presenta una región de descomposición de 200 a 350 °C y al igual que en los estudios anteriores la temperatura de descomposición aumenta con la velocidad de calentamiento. En este caso también se observan varias etapas en la pérdida de HCl como sucede en las muestras irradiadas con radiación gamma. Esta misma muestra pero irradiada a 200 kGy (Figura 22 del anexo) muestra pequeñas diferencias en las etapas que ocurren durante la máxima pérdida, seguramente como resultado de que el material ya está entrecruzado y que los componentes de esta formulación ya no están libres. Sin embargo, estos procesos que ocurren en la etapa de mayor pérdida aparecen muy notorios en la formulación con plomo, ya que la formulación que contiene a los estabilizadores de CaZn no presenta estos procesos tan obvios (Figuras 23 y 24 del anexo). Este comportamiento es

característico de las muestras irradiadas con electrones, porque para la formulación de CaZn irradiada con radiación gamma estos procesos, son más notorios.

Analizando los valores de temperatura en los puntos máximos de pérdida en peso, se observan claramente las diferencias que existen entre las formulaciones, como se puede ver en la Figura 82. Esta gráfica muestra una tendencia general, donde la temperatura a la que ocurre el mayor desprendimiento de HCl aumenta con la velocidad de calentamiento.

La formulación de plomo es la que sufre su pérdida máxima de HCl a mayor temperatura, siendo mas resistente la que no ha sido irradiada, señalando que, en el caso de la formulación de plomo, el hecho de que la muestra esté entrecruzada hace que sea más sensible a la degradación. Efecto contrario ocurre en la formulación de CaZn, ya que aún cuando su temperatura de pérdida máxima de HCl es menor que la de la formulación de plomo, este material es más sensible a la degradación; además la muestra irradiada a 200 kGy es más estable que la muestra no irradiada.

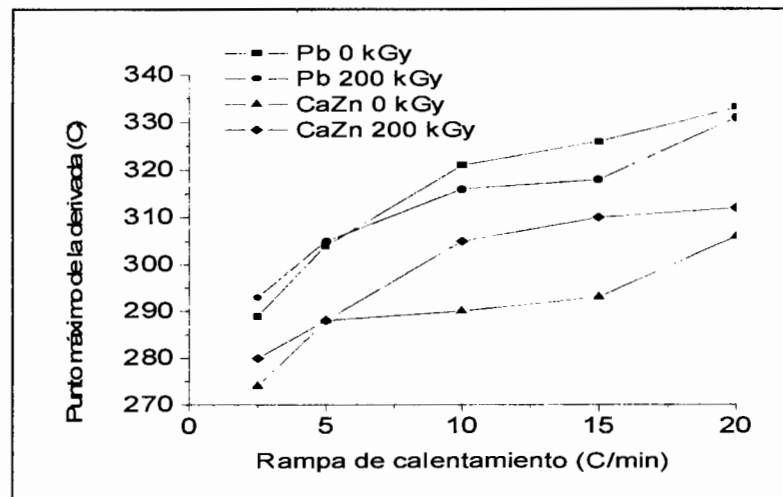


Figura 82.- Puntos máximos de la derivada de la pérdida de HCl

Como ya se mencionó anteriormente, mediante este análisis se obtuvieron las energías de activación que se muestran en la Figura 83. Se puede apreciar, que aún con todos los resultados obtenidos hasta el momento, la formulación de CaZn presenta mayor energía de activación que la formulación de plomo, lo anterior debido a que la formulación con los estabilizadores de CaZn es mas estable al inicio del calentamiento del análisis termogravimétrico, a diferencia de la formulación de Pb que comienza a tener pérdida de masa

desde el inicio del calentamiento y el cálculo de la energía de activación se hace cuando las muestras pierden el 5 % del peso inicial.

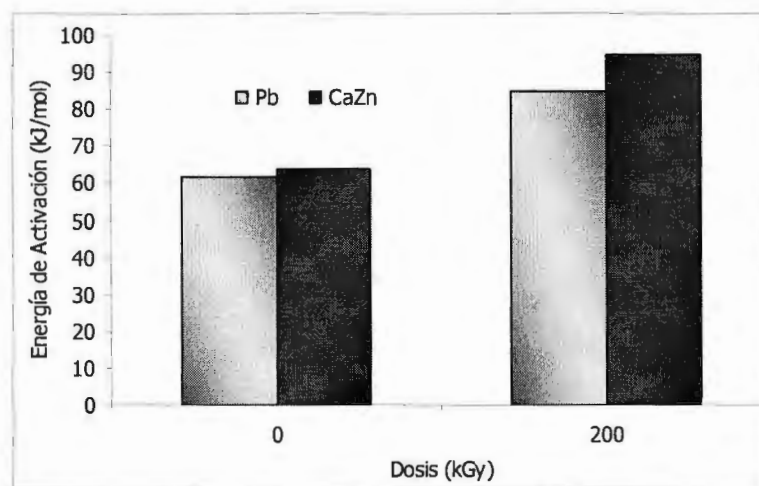


Figura 83.- Energía de activación de los cables, tanto el no irradiado como los irradiados con e^- acelerados a dosis de 200 kGy

De esta manera, queda claro que las muestras irradiadas con electrones no cuentan con las propiedades que se requieren para un uso adecuado de los cables; sin embargo, también se puede decir, con respecto a los resultados obtenidos en esta sección, que el cable fue sobre irradiado, de manera que el material está mostrando signos de degradación durante la irradiación con electrones. Esto explica porque en la caracterización realizada para la formulación de CaZn irradiada con electrones, se presentan menores propiedades que para la formulación de plomo. Aparentemente la sobre irradiación del material fue una consecuencia de la técnica que se utilizó para medir el efecto de la radiación en el material (porcentaje de Gel), que no fue el adecuado para encontrar las condiciones de irradiación. Estos resultados son congruentes con los obtenidos por Youssef [6] y Ratnam [19], quienes mencionan que el irradiar con electrones en aire a altas dosis (> 200 kGy) resulta en dehidrocloración y rompimiento de cadenas.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

Considerando los resultados obtenidos de las evaluaciones y caracterizaciones aplicadas a las 6 formulaciones diferentes de PVC plastificado, las cuales se diferenciaban por el tipo de estabilizador (Pb, CaZn (2-1) y CaZn (1-1)) y por la presencia o ausencia del agente entrecruzante (TMPTMA), se puede mencionar que tanto la radiación gamma, como los electrones acelerados propician altos niveles de entrecruzamiento, especialmente para las que contienen el aditivo reticulante.

La caracterización de las formulaciones irradiadas con radiación gamma de cobalto 60, mostraron una dosis óptima de irradiación de 75 kGy, a condiciones de atmósfera inerte y a tasa de dosis baja, para obtener altos niveles elevados de entrecruzamiento efectivo, que se traduce en incremento de propiedades mecánicas. Bajo estas condiciones, las formulaciones estabilizadas con los aditivos de calcio-zinc son más sensibles a la dosis y por lo tanto requieren ser optimizadas, con respecto a la formulación tradicional de plomo. Esta etapa permitió concluir que la formulación de PVC+CaZn (2-1)+TMPTMA puede fácilmente sustituir a la estabilizada con plomo, obteniendo propiedades y niveles de entrecruzamiento similares o superiores, cuando son irradiadas a las condiciones mencionadas.

Posteriormente, la etapa de irradiación de electrones acelerados solamente fue aplicada a las formulaciones seleccionadas, las estabilizadas con Pb y CaZn (2-1), con y sin entrecruzante, y los niveles de dosis definidas en base a estudios preliminares evaluando el porcentaje de gel de los materiales. La decisión fue tomada para la dosis de 200 kGy y aplicada a cable recubierto con el material de las formulaciones seleccionadas. La caracterización posterior del cable irradiado permitió concluir que el cable fue sobreirradiado y que la prueba de % Gel no fue la mas conveniente para decidir la dosis óptima; también mostró que a dosis muy superiores, la formulación estabilizada con Pb protege mas al PVC de la degradación inducida con radiación ionizante.

De las formulaciones seleccionadas, solamente las que contienen el TMPTMA, fueron evaluadas para conocer sobre su vida útil. En cuanto a su resistencia a condiciones extremas de uso: temperatura de 120 °C y envejecimiento ambiental y acelerado, se encontró que la temperatura aplicada no reduce las propiedades mecánicas mejoradas por la irradiación de los materiales, pero la luz UV tiene un efecto muy relevante en la pérdida de la, muy superior,

propiedad mecánica de la formulación de CaZn (2-1). Lo anterior indica que algún efecto de interacción entre los componentes de la formulación, causante de este alto nivel de módulo de Young, es muy susceptible a la radiación. Sin embargo, la pérdida de esta propiedad no es catastrófica, ya que los niveles se reducen a los valores normales de la propiedad mecánica, obtenidos por la formulación de Pb.

La energía de activación del proceso degradativo, obtenida por TGA indicó que la formulación no tóxica (CaZn) irradiada es mas resistente que la de plomo y los estudios de predicción por superposición tiempo-temperatura (DMA) concluyen que ambas son comparables en su pérdida de propiedades físicas a tiempo largo.

CAPITULO 6. BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Salco E. and Moore W. F., A New Radically Crosslinkable Poly(vinyl Chloride) Insulation for Telecommunications Wire, *Radiation Physics and Chemistry*, **21**, 389-396, 1983
- 2.- Machi S., *New Trends of Radiation Processing Applications*, *Radiation Physics and Chemistry*, **47**, 333-336, 1996
- 3.- Bhattacharya A., *Radiation and Industrial Polymers*, *Progress in Polymer Science*, **25**, 371-401, 2000
- 4.- Baccaro S., Brunella V., Cecilia A. and Costa L., *Gamma Irradiation of PVC for Medical Applications*, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, **208**, 195-198, 2003
- 5.- Bowmer T. N., Davis D. D., Kwei T. K. and Vroom W. I., *The Radiation Crosslinking of Poly(vinyl Chloride) with Trimethylolpropane Trimethacrylate. I. Dose Dependence and the Effects of the Thermal Treatment*, *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 3669-3688, 1981
- 6.- Youssef H. A., Ali Z. I. and Zahran A. H., *Electron Beam Structure Modification of Polyvinyl Chloride-Wire Coating*, *Polymer Degradation and Stability*, **74**, 213-218, 2001
- 7.- Bowmer T. N. and W.I.Vroom, *Radiation Crosslinking of Poly(Vinyl Chloride) with Trimethylolpropanetrimetacrylate. IV: Effect of Diundecil Phthalate: Dependence of Physical Properties on Composition*, *Journal of Applied Polymer Science*, **28**, 3527-3548, 1983
- 8.- Nethsinghe L. P. and Gilbert M., *Structure-Property Relationships of Irradiation Crosslinked Flexible PVC: 1. Structural Investigations*, *Polymer*, **29**, 1935-1939, 1988
- 9.- Nethsinghe L. P. and Gilbert M., *Structure-Property Relationships of Irradiation Crosslinked Flexible PVC: 2. Properties*, *Polymer*, **30**, 35-39, 1989
- 10.- Sharma V. K., Mahajan J. and Bhattacharyya P. K., *Electron Beam (EB) Crosslinking of PVC Insatulation in Presence of Sensitizer Additives*, *Radiation Physics and Chemistry*, **45**, 695-701, 1995
- 11.- Burillo G., García A., Aguirre M. E., Castillo F. D., Vázquez C. and Ogawa T., *New Crosslinking Agent for Vinyl Polymers I. PVC*, *Radiation Physics and Chemistry*, **46**, 945-948, 1995
- 12.- Mendizabal E., Cruz L., Jasso C. F., Burillo G. and Dakin V. I., *Radiation Crosslinking of Highly Plasticized PVC*, *Radiation Physics and Chemistry*, **47**, 305-309, 1996

- 13.- Brebu M., Vasile C., Antonie S. R., Chiriac M., Precup M., Yang J. and Roy C., Study of the Natural Ageing of PVC Insulation for Electrical Cables, *Polymer Degradation and Stability*, **67**, 209-221, 2000
- 14.- K.Z.Gumargalieva V. B. I., G.E. Zaikov, Ju. V. Moiseev & T.V. Pokholok, Problems of Ageing and stabilization of Poly(Vinyl Chloride), *Polymer Degradation and Stability*, **52**, 73-79, 1996
- 15.- Torikai A. and Hasegawa H., Accelerated Photodegradation of PVC, *Polymer Degradation and Stability*, **63**, 441-445, 1999
- 16.- Dakin V. I., Radiation-Induced Network Formation in Polyvinyl Chloride-Polyfunctional Monomer Systems, *Radiation Physics and Chemistry*, **48**, 343-348, 1996
- 17.- Ratnam C. T., Nasir M. and Baharin A., Irradiation Crosslinking of Unplasticized Polyvinyl Chloride in the Presence of Additives, *Polymer Testing*, **20**, 485-490, 2001
- 18.- Zhao W., Yamamoto Y. and Tagawa S., Radiation Effects on the Thermal Degradation of Polyvinyl Chloride and Polyvinyl Alcohol, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **36**, 3089-3095, 1998
- 19.- Ratnam C. T. and Zaman K., Compounding of Radiation stable PVC Formulations, *Polymer Degradation and Stability*, **61**, 47-51, 1998
- 20.- Khang G., Kong C.-S., Rhree J. M. and Lee H. B., Stabilization of Nontoxic PVC Formulation for Gamma Irradiation Sterilization. I. Effect of Additives, *Bio-Medical Materials and Engineering*, **12**, 135-147, 2002
- 21.- Naiman F., Effect of Non-Toxic Stabilizers on the Gamma Stabilization of Polyvinyl Chloride at Sterilizing Doses, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **151**, 467-470, 1999
- 22.- Vrandecic N. S., I K. and Roje U., Effect of Ca/Zn Stabilizer on Thermal Degradation of Poly(Vinyl Chloride)/Chlorinated Polyethylene Blends, *Polymer Degradation and Stability*, **75**, 203-212, 2001
- 23.- Balköse D., Gökçel H. İ. and Göktepe S. E., Synergism of Ca/Zn Soaps in Poly(Vinyl Chloride) Thermal Stability, *European Polymer Journal*, **37**, 1191-1197, 2001
- 24.- Markovic V., *Radiation Technology*, International Atomic Energy Agency, 1988
- 25.- *Encyclopedia of Chemical Technology, Radiation Curing*, Vol. **19**, 1980
- 26.- Iturbe García J.L., *Fundamentos de Radioquímica*, Editorial CIGOME, P. Edición, México, 2001
- 27.- Spinks J.W.T. and Woods R.J., *An Introduction to Radiation Chemistry*, Third Edition,

- 1990.
- 28.- Rakita P.E. and Fouré M., Gamma Radiation Stabilization of PVC, *Journal of Vinyl Technology*, **6**, 73-76, 1984
 - 29.- Chapiro A., *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Academic Press, I. Publishers, XV, N.Y., 1962
 - 30.- Malcom D., *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Chapter 3, Academic Press, N.Y., 1973
 - 31.- Charlesby A., *Atomic Radiation and Polymer*, Pergamon Press., C. 13, 1960
 - 32.- Elakesh E.O., Hull T.R., Price D., and Carty P., Effect of Stabilizers and Lubricants on the Thermal Decomposition of Chlorinated Poly(Vinyl Chloride) (CPVC), *Polymer Degradation and Stability*, **88**, 41-45, 2005
 - 33.- Zahran A.H. and Eldin F.M.E., Radiation Effects on Poly(Vinyl Chloride). 2. Effect of Plasticizers on the Behaviour of PVC, *Radiation Physics and Chemistry*, **27**, 175-183, 1986
 - 34.- Wang Q. and Nagy S., Improving γ -Radiation Stability of PVC- A Review, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, **5**, 4-11, 1999
 - 35.- Lattimer R. P. and Kroenke W. J., The Formation of Volatile Pyrolyzates from Poly(vinyl Chloride), *Journal of Applied polymer Science*, **25**, 101-110, 1980
 - 36.- Zheng X.-G., Tang L.-H., Zhang N., Gao Q.-H., Zhang C.-F., and Zhu Z.-B., Dehydrochlorination of PVC Materials at High Temperature, *Energy and Fuels*, **17**, 896-900, 2003
 - 37.- Salovey R., Luongo J.P., and Yager W.A., On the Irradiation of Poly (Vinyl Chloride), *Macromolecules*, **2**, 198-200, 1969
 - 38.- Salovey R. and Bair H.E., Degradation of Poly (Vinyl Chloride), *Journal of Applied Polymer Science*, **14**, 713-721, 1970
 - 39.- Atchison G.J., Color and Radical Formation in Irradiated Polyvinyl Chloride, *Journal of Polymer Science*, **49**, 385-395, 1961
 - 40.- Stepec J. and Daoust H., *Additive for Plastics*, Ed. Springer Verlag, New York, 1983
 - 41.- Fish M.H. and Bacaloglu R., Mechanism of Poly(Vinyl Chloride) Stabilization, *Plastics, Rubber and Composites*, **28**, 119-124, 1999
 - 42.- Zweifel H., *Lead Stabilizers, Plastic Additives Handbook*, 5 Edición, 2000

- 43.- Enciclopedia del plástico, Instituto Mexicano del Plástico Industrial, 2000.
- 44.- Bacalouglu R. and Fisch M., Degradation and Stabilization of Poly(Vinyl Chloride) I. Kinetics of the Thermal Degradation of Poly(Vinyl Chloride), *Polymer Degradation and Stability*, **45**, 301-313, 1994
- 45.- Vinhas G.M., Souto-Maior R.M., Almeida Y.M.B.D., and Neto B.B., Radiolitic Degradation of PVC System, *Polymer Degradation and Stability*, **86**, 431-436, 2004
- 46.- Castañeda A., Benavides R., Martínez M. E. and Carrasco H., Radiation Induced Modifications of PVC Stabilized with Non-Lead Systems, *Radiation Physics and Chemistry*, **71**, 245-250, 2004
- 47.- Ven L.V.d., Gemert M.L.M.V., Batenburg L.F., Keern J.J., Gielgens L.H., Koster T.P.M., and Fischer H.R., On the Action of Hidrotalcite-Like Clay Materials as Stabilizers in Polyvinylchloride, *Applied Clay Science*, **17**, 25-34, 2000
- 48.- Gachter/Müller, *Plastics Additives*, Hanser Publishers, N.Y, 1990
- 49.- Benaniba M.T., Belhaneche-Bensemra N., and Gelbard G., Stabilization of PVC Epoxidized Sunflower Oil in the Presence of Zinc and Calcium Stearates, *Polymer Degradation and Stability*, **82**, 245-249, 2003
- 50.- Martínez M.E., Tesis de Maestria en Ciencias, Facultad de Ciencias, UNAM, México, 1990,
- 51.- Foldiak G., *Industrial Application of Radioisotopes*, Akademiai Kiadó, **3**, 414-419, 1986
- 52.- Costa L., Brunella V., Paganini M.C., Baccaro S., and Cecilia A., Radical Formation Induced by Gamma Radiation in PVC Powder, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, **215**, 471-478, 2004
- 53.- Nieto J.A., *El Sistema Internacional de Unidades y sus Aplicaciones en la Industria Nuclear*, *Ciencia y Desarrollo*, **58**, 1984
- 54.- Mclaughlin W.L., *Topics in Radiation Dosimetry*, Chap. I, II, II, Ed. Roberto Uribe, **4**, Mexico, 1981
- 55.- Doyle Y., *The red Acrylic Dosimetry System*, AECL Tech., **9**, 1980
- 56.- Martinez P.M.E. and Zuazua G.M.P., *Calibración de Dosímetros Comerciales de Película Radiocrómica en Argón*, *Revista ININ*, **13**, 1989
- 57.- *Standard Practice for using the Fricke reference Standard Dosimetry System*, 1995

-
- 58.- ASTM D 638-94b, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 1994
 - 59.- TA Instruments, Thermal Analysis & Rheology, Thermal Analysis Applications Brief. The correlation of TMA with ASTM Modulus Data, Number TA-138, 1995
 - 60.- Foreman J., Gill P.S., and Sauerbrunn S.R., Tensile modulus of plastic film, Thermal Analysis & Rheology, TA, 1998
 - 61.- ASTM E 1641-94, Standard Test Method for decomposition kinetics by thermogravimetry, 1994
 - 62.- TA Instruments, Thermal Analysis Application Brief. Application of Time-Temperature Superposition Principles to DMA, Thermal Analysis & Rheology, TA-144, 1999
 - 63.- Ferry J.D., Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, New York, 1980
 - 64.- Oproiu C., Martin D., Toma M., Marghitu S., and Jianu A., Transitory and Permanent Effects of Electron Beam Irradiation on Insulating Materials, Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B, **166**, 669-675, 2000
 - 65.- Hegazy E.-S.A., Dessouki A.M., El-Dessouky M.M., and El-Sawy N.M., Crosslinked Grafted PVC Obtained by Direct Radiation Grafting, Radiation Physics and Chemistry, **26**, 143-149, 1985
 - 66.- Salovey R., The Radiation Chemistry of Macromolecules, Chapter 3, M. Dole, Academic Press, N.Y., 1973
 - 67.- Wang U.P., Radiation Grafting of Acrylic Acid, Methacrylic Acid and Polyfunctional Methacrylates onto Poly(Vinyl Chloride), Radiation Physics Chemistry, **25**, 491-499, 1985
 - 68.- Smallwood P.V., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, J.W. Sons, 17, USA, 1989
 - 69.- Arakawa K., Seguchi T., and Yoshida K., Radiation-Induced Gas Evolution in Chlorine-Coating Polymer. Poly(vinyl Chloride), Chloroprene Rubber, and Chlorosulfonated-Polyethylene, Radiat. Phys. Chem., **27**, 157-163, 1986
 - 70.- Setnescu R., Jipa S., Setnescu T., Podina C., and Osawa Z., Chemiluminescence Study on the Oxidation of Several polyolefins: II Chemiluminescence from gamma-Irradiated Polymers, Polymer Degradation and Stability, **61**, 109-117, 1998
 - 71.- Kaczmarek H., Kowalonek J., and Oldak D., The Influence of UV-Irradiation on PVC Modified by Iron and Cobalt Chlorides, Polymer Degradation and Stability, **79**, 231-240, 2003

-
- 72.- Montaudo G. and Puglisi C., Evolution of Aromatics in the Thermal Degradation of Poly(vinyl Chloride), *Polymer Degradation and Stability*, **33**, 229-262, 1991
- 73.- Pern F.J., Luminiscence and Absortion Characterization of Ethylene-Vinyl Acetate Encapsulant for PVC Modules Before and After Weathering Degradation, *Polymer Degradation and Stability*, **41**, 125-139, 1993
- 74.- Clough R.L., Gillen K.T., Malone G.M., and Wallance J.S., Colour Formation in Irradiated Polymers, *Radiation Physics and Chemistry*, **48**, 583-594, 1996
- 75.- Hutzler B.W., Machado L.D.B., Lugao A.B., and Villavicencio A.-L.C.H., Properties of Irradiated PVC Plasticized with Non-Endocrine Disruptor, *Radiation Physics and Chemistry*, **57**, 381-384, 2000
- 76.- Zahran A.H., Hegazy E.A., and Eldin F.M.E., Radiation Effects on Poly(Vinyl Chloride)-I.Gas Evolution and Physical Properties of Rigid PVC Films., *Radiation Physics and Chemistry*, **26**, 25-32, 1985
- 77.- Castro C.S.C., Acevedo A.C.P.d., Monteiro E.E.C., Pinho R.R., and Souza G.G.B.d., Gas Emission from Chlorinated Polymers Induced by Synchrotron Radiation, *Polymer Degradation and Stability*, **71**, 233-242, 2001
- 78.- Placek V., Bartonicek B., Hnát V., and Otáhal B., Dose Rate Effects in Radiation Degradation of Polymer-Based Cable Materials, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, **208**, 448-453, 2003
- 79.- Bataille P., Ulkem I., and Schreiber H.P., Effects of Irradiation on PVC, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, **105**, 103-105, 1995
- 80.- Kojima K., Kumafuji H., and Ueno K., Discoloration of Plasticized PVC by Irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, **18**, 859-863, 1981
- 81.- Basfar A.A., Effect of Various Combinations of Flame Retardant Fillers on Flammability of Radiation Crosslinked PVC, *Polymer Degradation and Stability*, **82**, 333-340, 2003
- 82.- Balköse D., Gökçel H.İ., and Göktepe S.E., Synergism of Ca/Zn Soaps in Poly(Vinyl Chloride) Thermal Stability, *European Polymer Journal*, **37**, 1191-1197, 2001
- 83.- ASTM D 2765-90 Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics, 1990
- 84.- Lerke I., Radiation Yield of Hydrogen Chloride in Gamma-Irradiated Poly(vinyl chloride) Stabilized by Epoxy Compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, **21**, 2067-2075, 1977
- 85.- Cleand M., Galloway R., and Federic Genin m.L., The Use of Dose and Charge

- Distributions in Electron Beam Processing, *Radiation Physics and Chemistry*, **63**, 729-733, 2002
- 86.- Cota L., Avalos-Borja M., Adem E., and Burillo G., Comparison of Irradiation Effects of Electrons and Gamma Rays on PVC Samples, *Radiation Physics and Chemistry*, **44**, 579-582, 1994
- 87.- Nowicki M., Ritcher A., Wolf B., and Haczmarek H., Nanoscale Mechanical Properties of Polymers Irradiated by UV, *Polymer*, **44**, 6599-6606, 2003
- 88.- Palma G. and Carezza M., Degradation of Polyvinyl Chloride. I. Kinetics of Thermal and Radiation-Induced Dehydrochlorination Reactions at Low Temperature, *Journal of Applied Polymer Science*, **14**, 1737-1754, 1970
- 89.- Koji M., Kenji K., and Kenichi M., Degradation in Air on Storage and Photolysis by Ultraviolet Light for Electron Beam Irradiated Plasticized Poly(Vinyl Chloride), *Kobunshi Robunshu*, **46**, 515-22, 1989
- 90.- Geoffrey A., Kinetic and Chemical Studies of Polymer Cross-Linking using Thermal Gravimetry and Hyphenated Methods. Degradation of Polyvinylchloride, *Polymer Degradation and Stability*, **64**, 353-357, 1999
- 91.- González-Ortiz L.J., Arellano M., Jaso C.F., Mendizábal E., and Sánchez-Peña M.J., Thermal Stability of Plasticized Poly(Vinyl Chloride) Compounds Stabilized with Pre-heated Mixtures of Calcium and/or Zinc Stearates, *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 154-161, 2005
- 92.- Marcilla A. and Beltrán M., Thermogravimetric Kinetic Study of Poly(Vinyl Chloride) Pyrolysis, *Polymer Degradation and Stability*, **48**, 219-229, 1995
- 93.- Beltrán M.I., García J.C., Marcilla A., and Mijangos C., Thermal Decomposition Behaviour of Crosslinked Plasticized PVC, *Polymer Degradation and Stability*, **65**, 65-73, 1999
- 94.- Lawrence N.E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker Inc., S. Edition, New York, 1994
- 95.- TA Instruments, *Thermal Analysis Application Brief. Application of Time-Temperature Superposition Principles to DMA*, Thermal Analysis & Rheology, TA-144, 1999

Trabajo a Futuro

Como resultado de la experimentación de este trabajo, resultaron inquietudes sobre puntos que no pudieron resolverse adecuadamente o que no se visualizaron en su momento y deben resolverse por separado, algunos de ellos son:

Optimizar la evaluación después de irradiar con electrones acelerados, de tal manera que se encuentre una técnica que efectivamente nos indique la dosis óptima, diferente al %Gel. También debe caracterizarse de manera mas completa en el intervalo de dosis donde se encuentre ese valor óptimo.

Evaluar diferentes monómeros polifuncionales como agentes entrecruzantes, a diferentes concentraciones dentro de la matriz polimérica, de tal manera que se optimice la formulación a ser irradiada.

Realizar un estudio mas profundo sobre el efecto de la tasa de dosis en los materiales, para evaluar la formación de radicales libres mediante EPR, y de esta forma analizar de manera particular el efecto de la atmósfera durante la irradiación.

Hacer una correlación de tiempo entre las propiedades medidas durante el tratamiento a intemperie y en la cámara de envejecimiento QUV, para las dos formulaciones (tóxica y no tóxica) y buscar predecir la vida útil de materiales irradiados mediante pruebas de caracterización simples y convenientes.

ANEXO

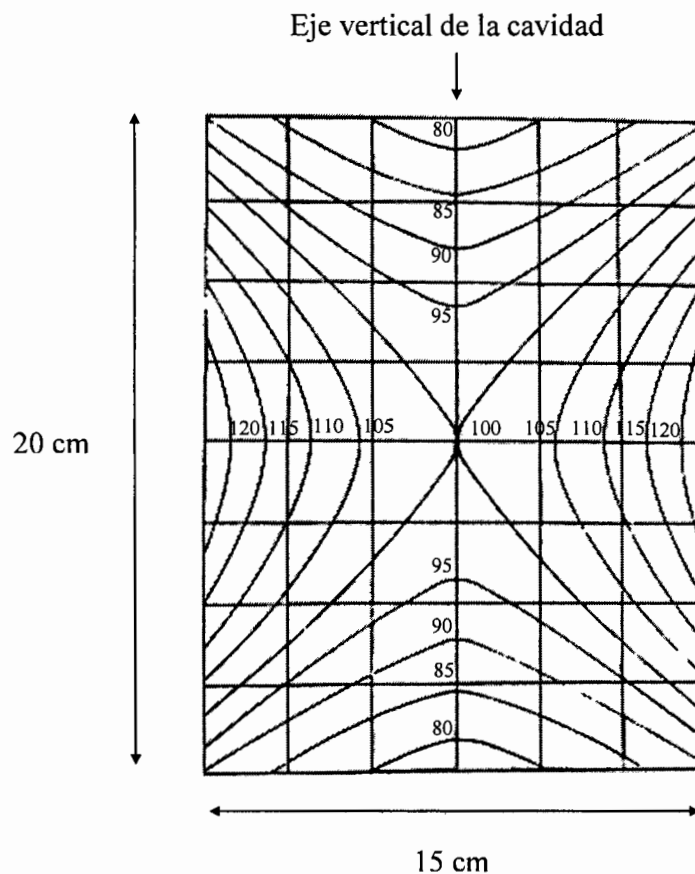


Figura 1.-Curvas de distribución de dosis del Gamacell 220

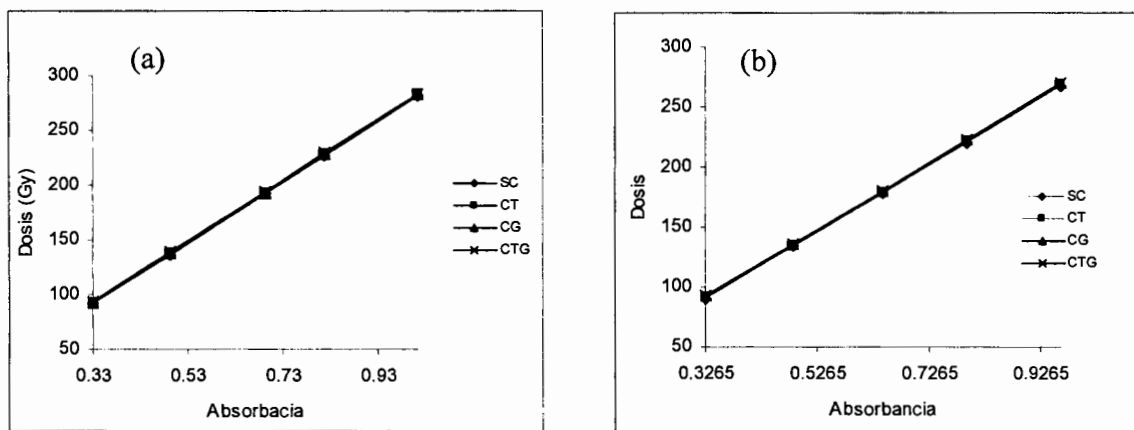


Figura 2.- Dosis promedio obtenidas con el dosímetro de Fricke corregidas por temperatura y geometría, (a) Varian 634, (b) UNICAMUV4

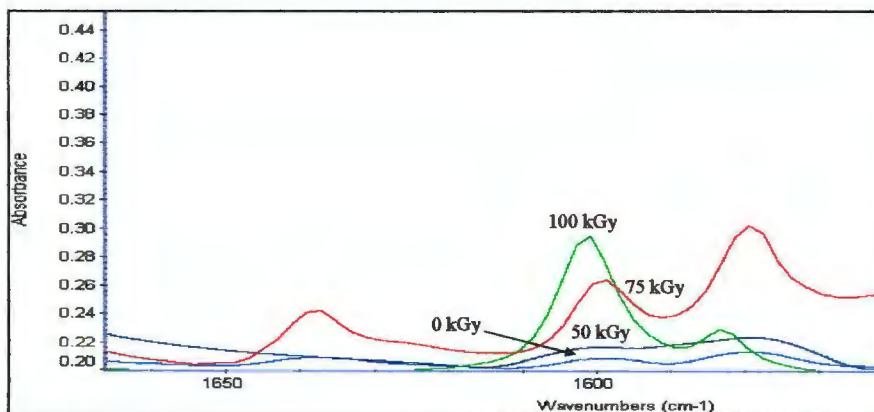


Figura 3.- Seguimiento de la banda de 1599 cm^{-1} para la formulación PVC + CaZn (2-1)

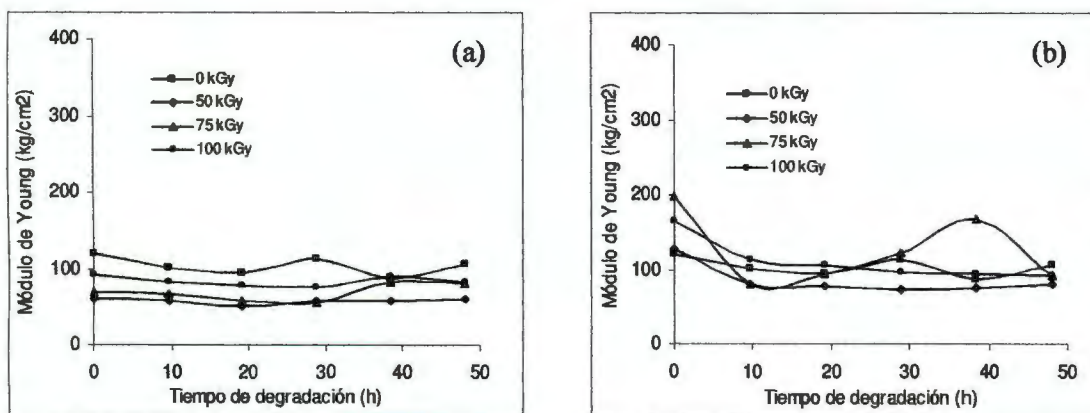


Figura 4.- Módulo de Young de la formulación PVC + Pb irradiada en argón: (a) TDB y (b) TDA, degradada térmicamente

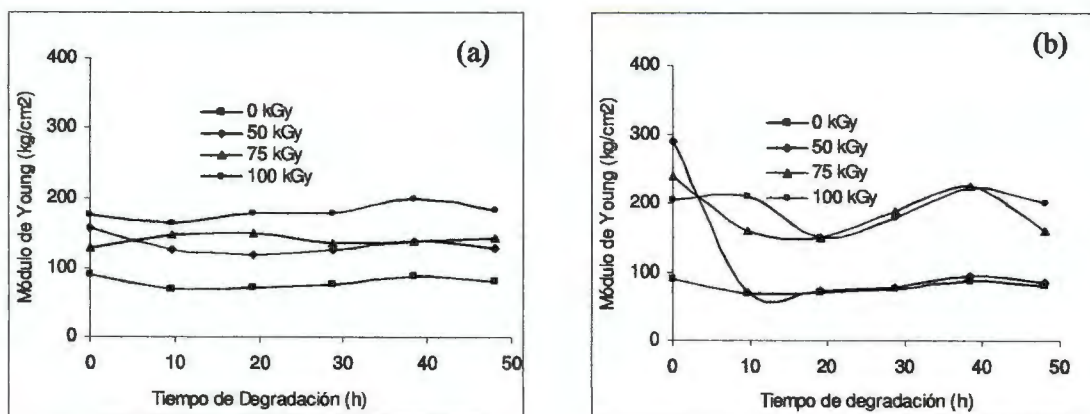


Figura 5.- Módulo de Young de la formulación PVC + Pb + TMPTMA irradiada en argón: (a) TDB y (b) TDA, degradada térmicamente

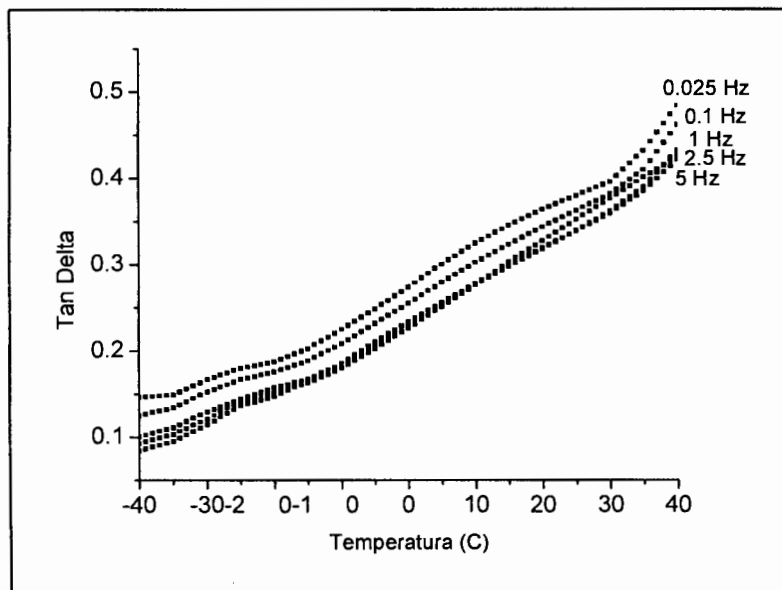


Figura 6.- Resultados de DMA para la formulación PVC + Pb + TMPTMA irradiada a 75 kGy a tasa de dosis baja irradiada en atmósfera inerte, utilizando el método de multifrecuencias

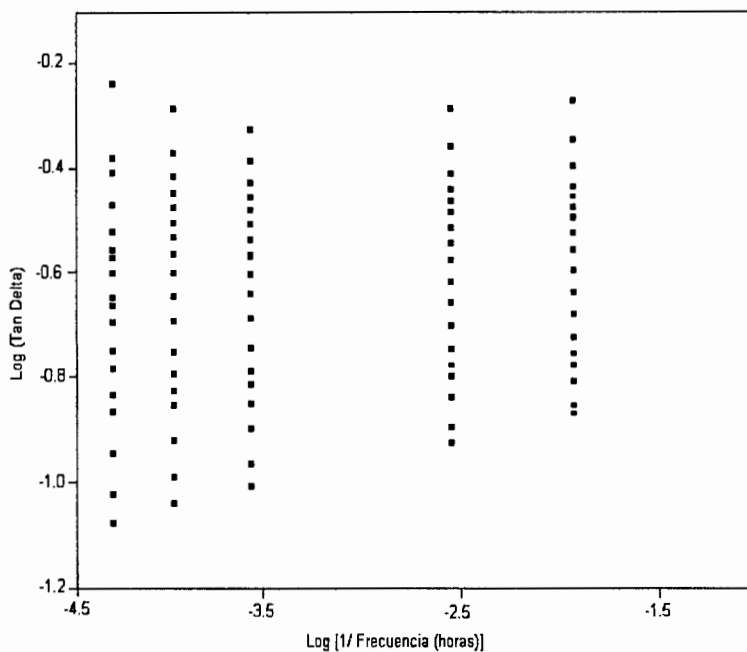


Figura 7.- Datos de la Tan Delta (antes del desplazamiento) para la formulación de Pb irradiada a tasa de dosis baja

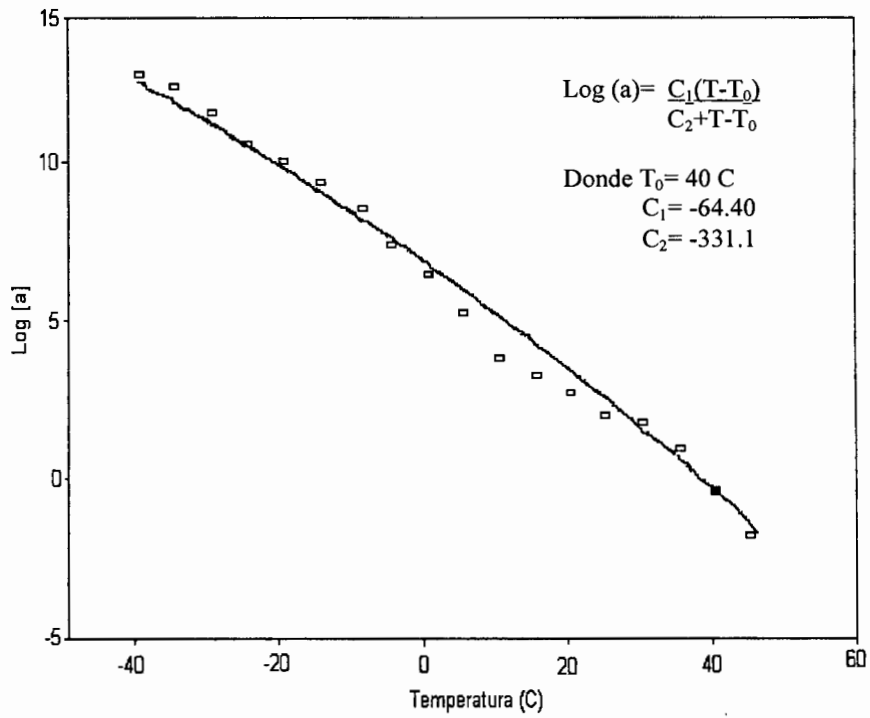


Figura 8.- Ecuación WLF para PVC + Pb irradiada a tasa de dosis baja

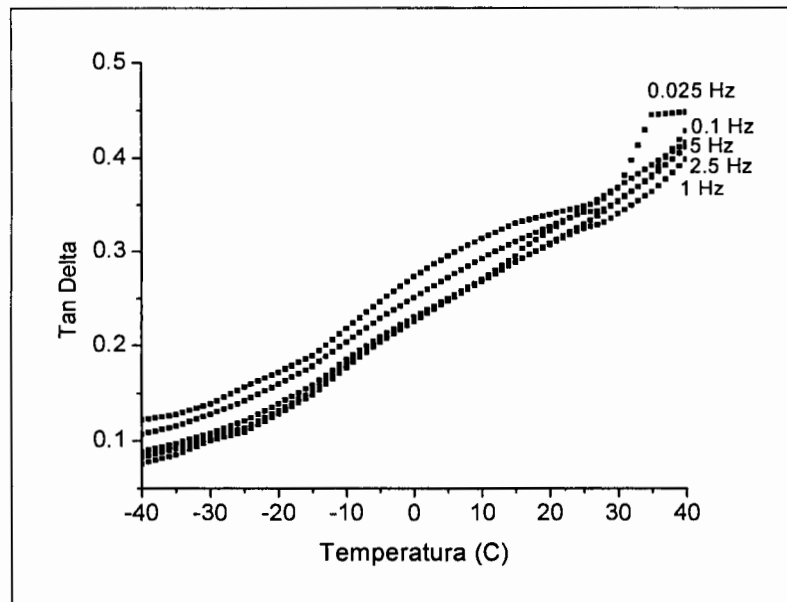


Figura 9.- DMA para la formulación de Pb irradiada a tasa de dosis alta

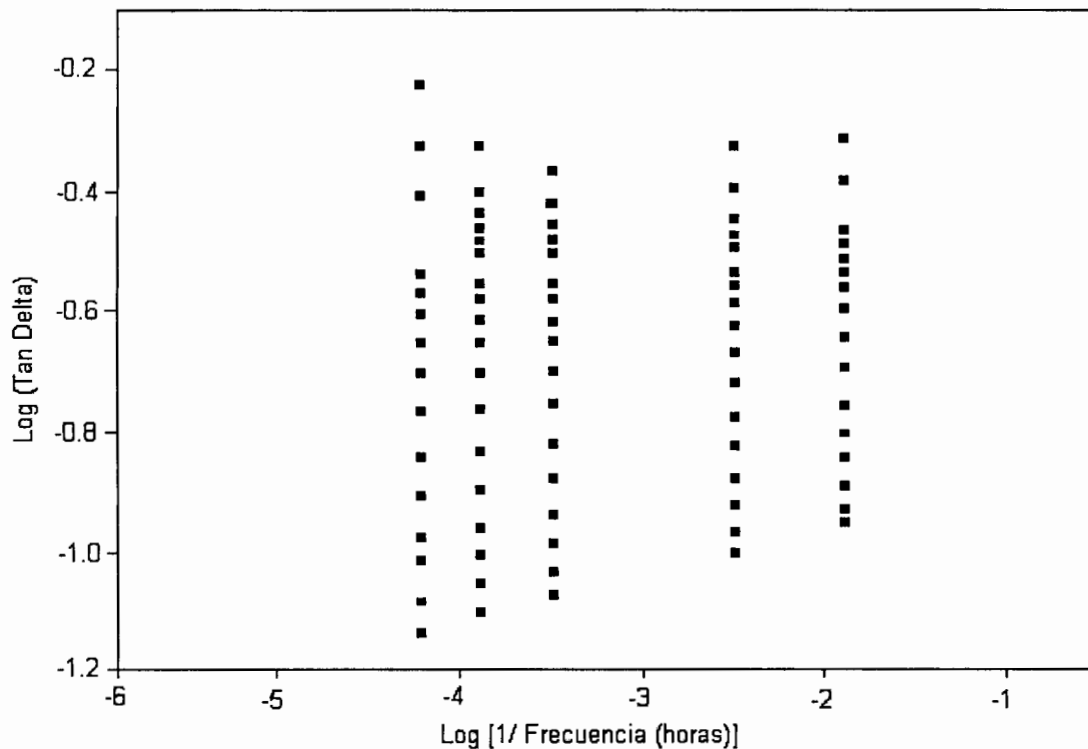


Figura 10.-Datos de la Tan Delta para la formulación de Pb irradiada a tasa de dosis alta

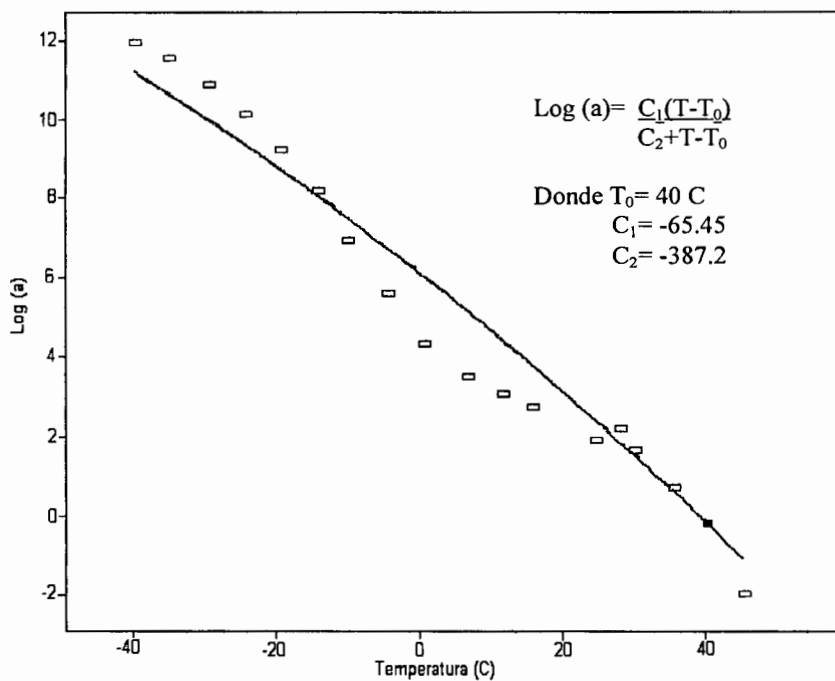


Figura 11.- Ecuación WLF para PVC + Pb irradiada a tasa de dosis baja

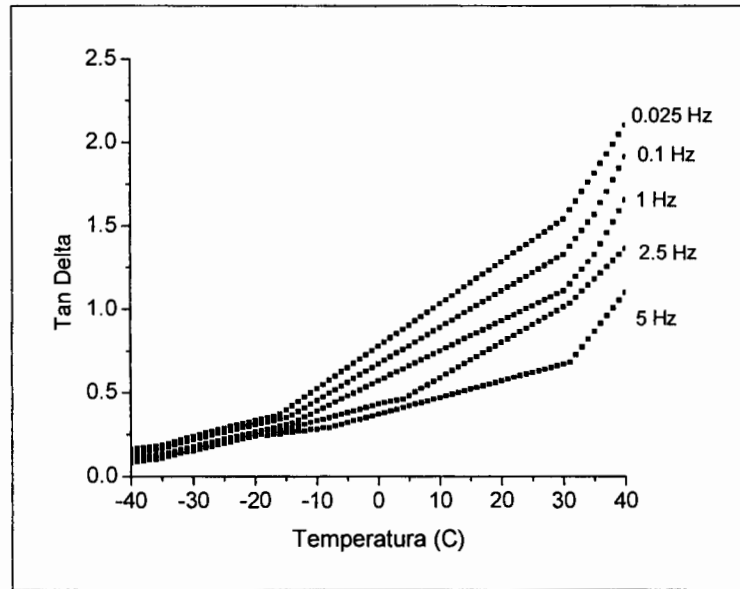


Figura 12.- DMA para la formulación PVC + CaZn sin irradiada

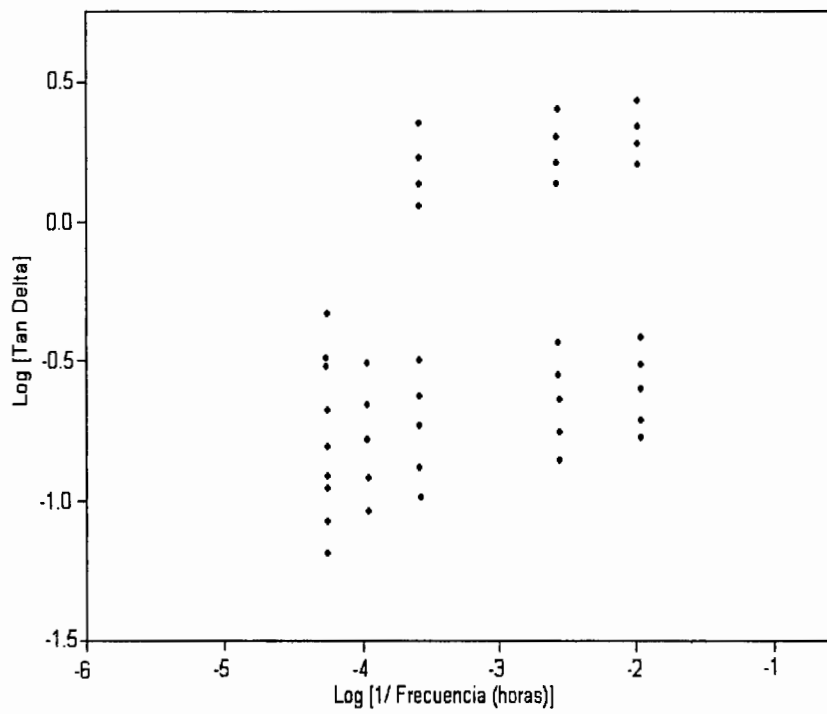


Figura 13.- Datos de la Tan Delta para la formulación PVC + CaZn sin irradiar

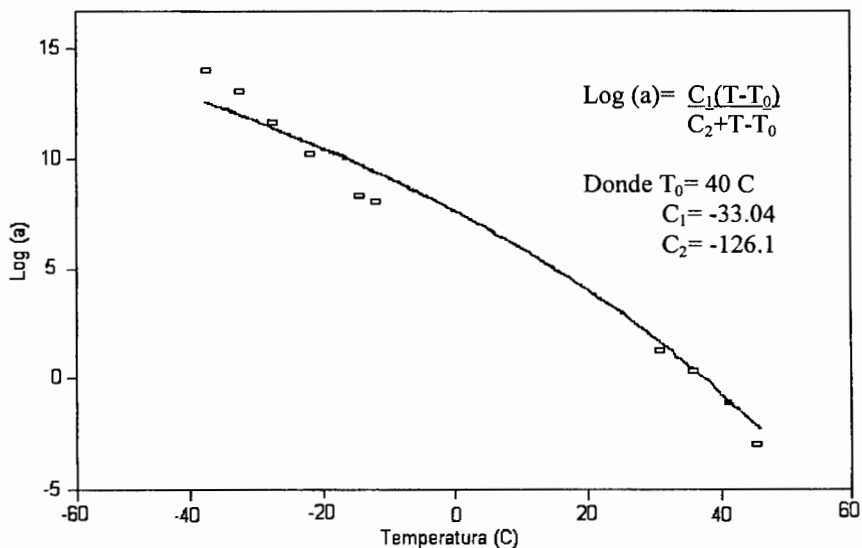


Figura 14.- Ecuación WLF para PVC + CaZn sin irradiar

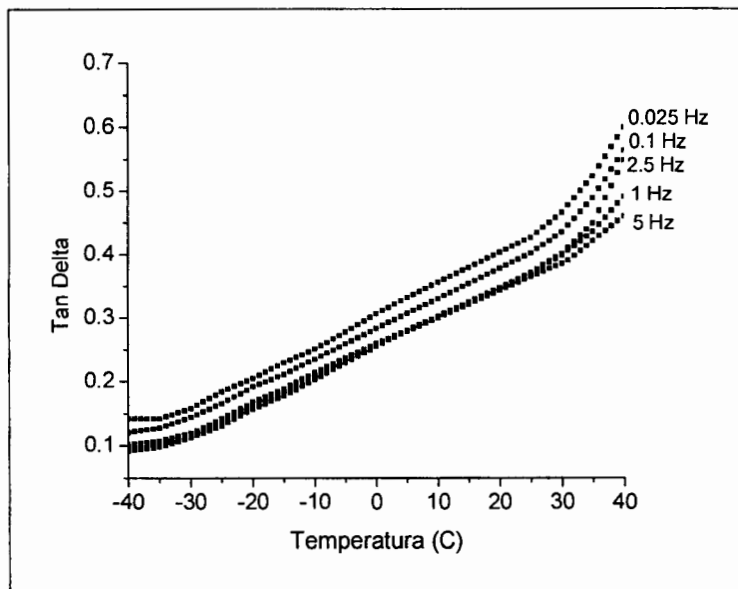


Figura 15.- DMA para la formulación PVC + CaZn irradiada a tasa de dosis baja

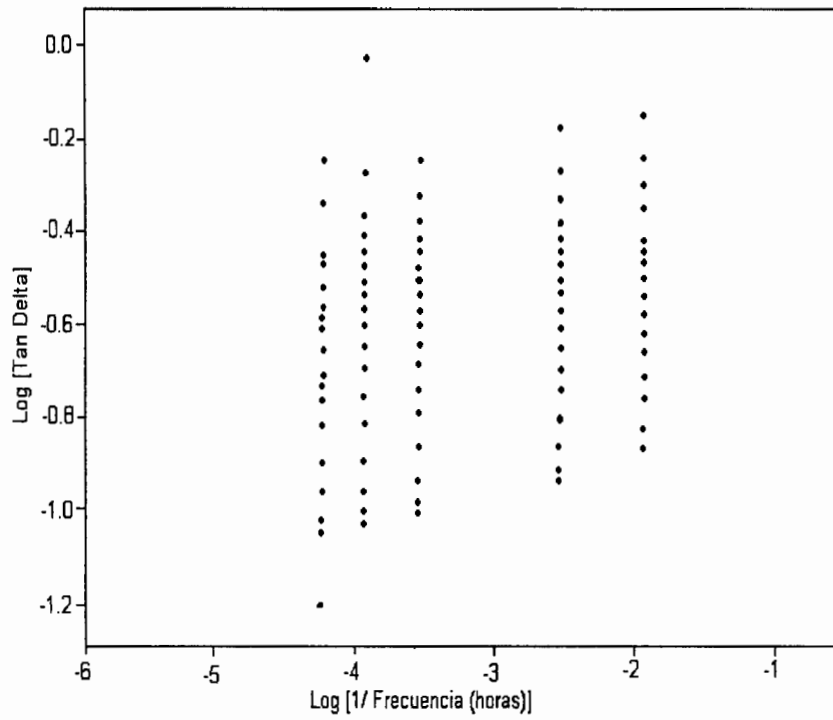


Figura 16.- Datos de la Tan Delta para la formulación PVC + CaZn irradiada a tasa de dosis baja

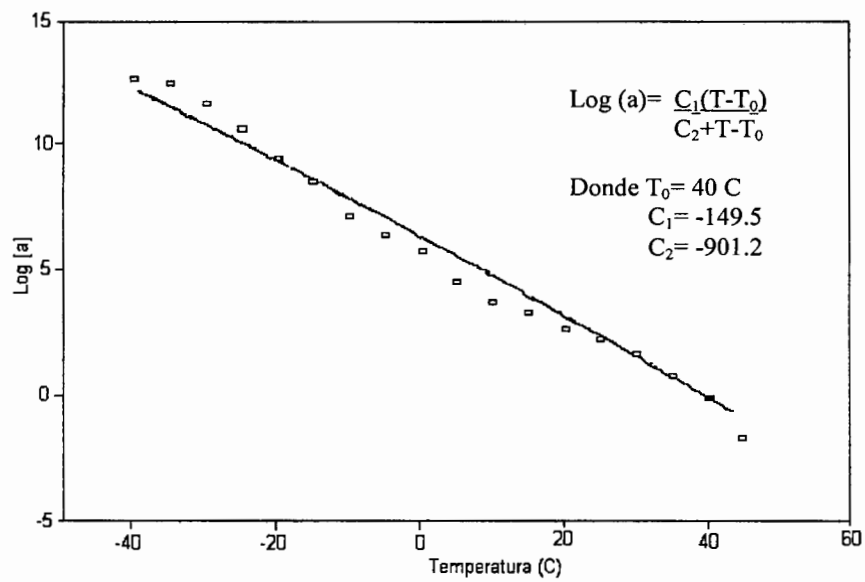


Figura 17.- Ecuación WLF para PVC + CaZn irradiada a tasa de dosis baja

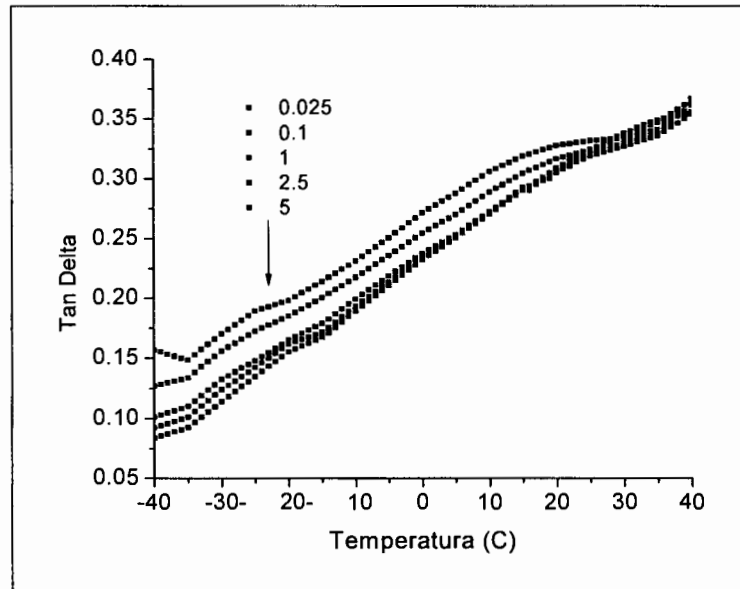


Figura 18.- DMA para la formulación PVC + CaZn irradiada a tasa de dosis alta

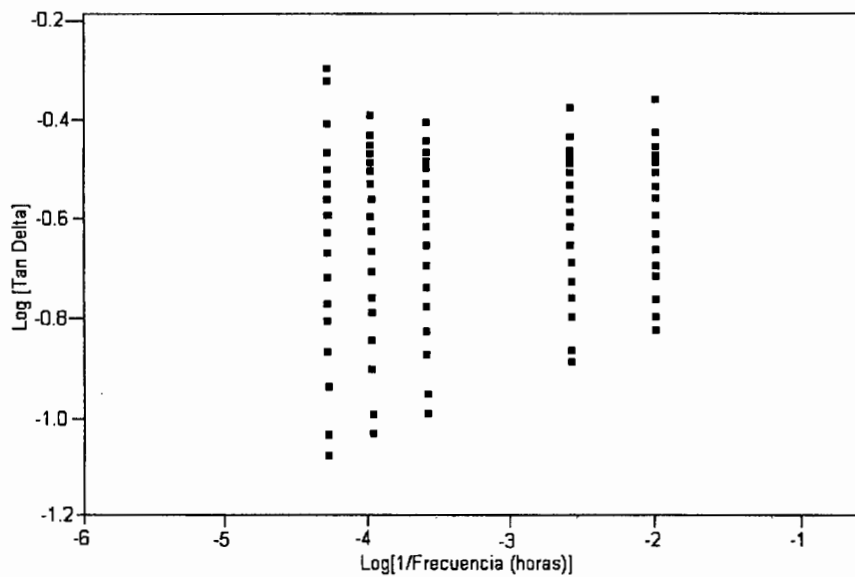


Figura 19.- Datos de la Tan Delta para la formulación PVC + CaZn irradiada a tasa de dosis alta

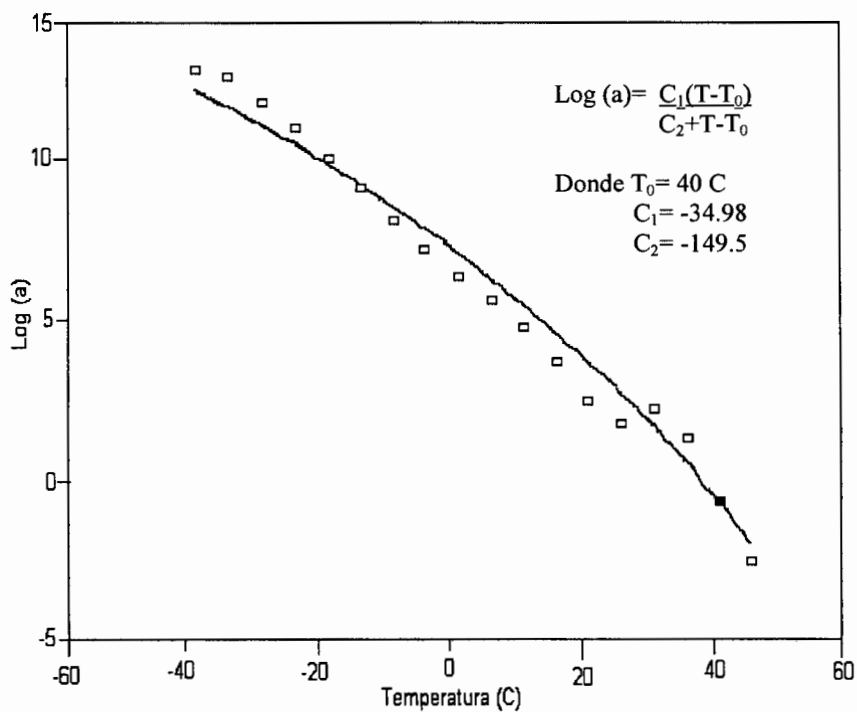


Figura 20.- Ecuación WLF para PVC + CaZn irradiada a tasa de dosis alta

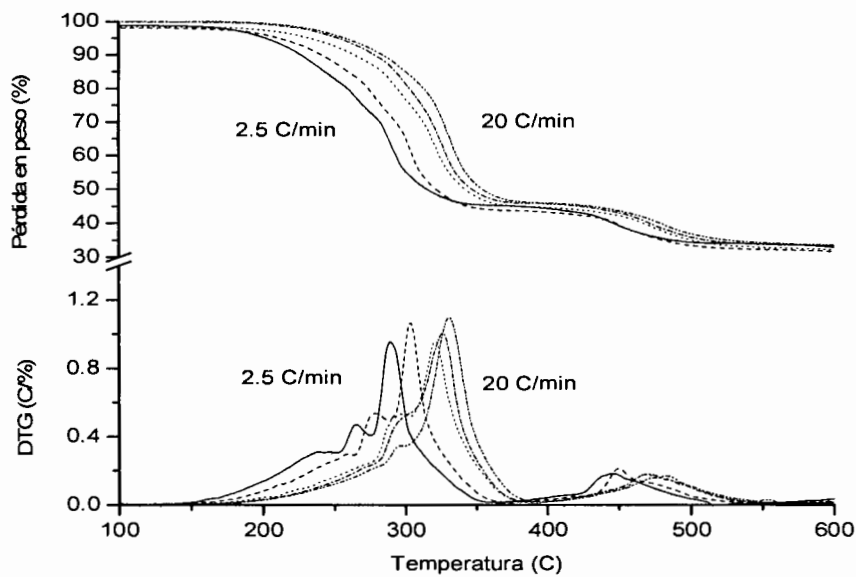


Figura 21.- Termogramas de la muestra de cable con la formulación de plomo sin irradiar

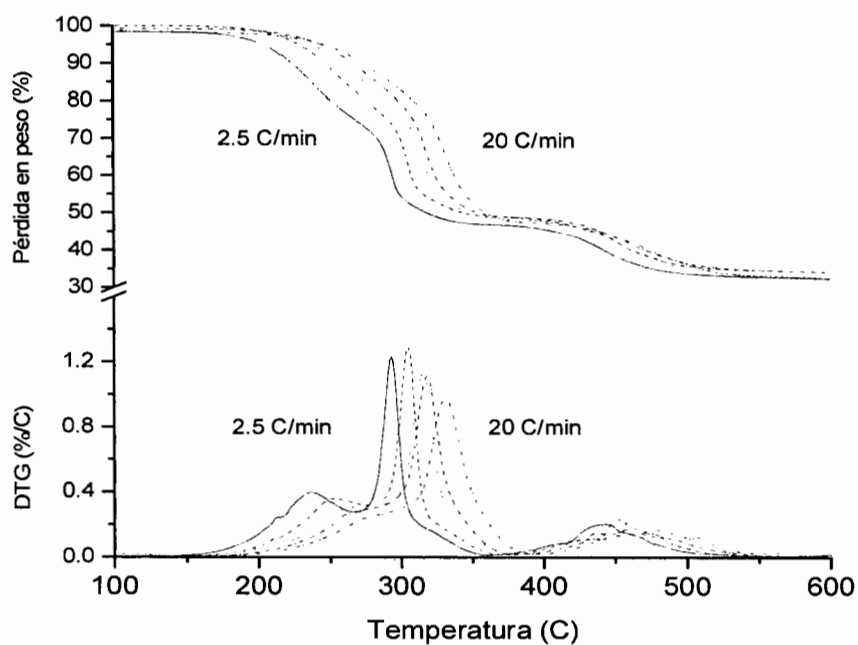


Figura 22.- Termogramas de la muestra de cable con la formulación de plomo irradiada a 200 kGy

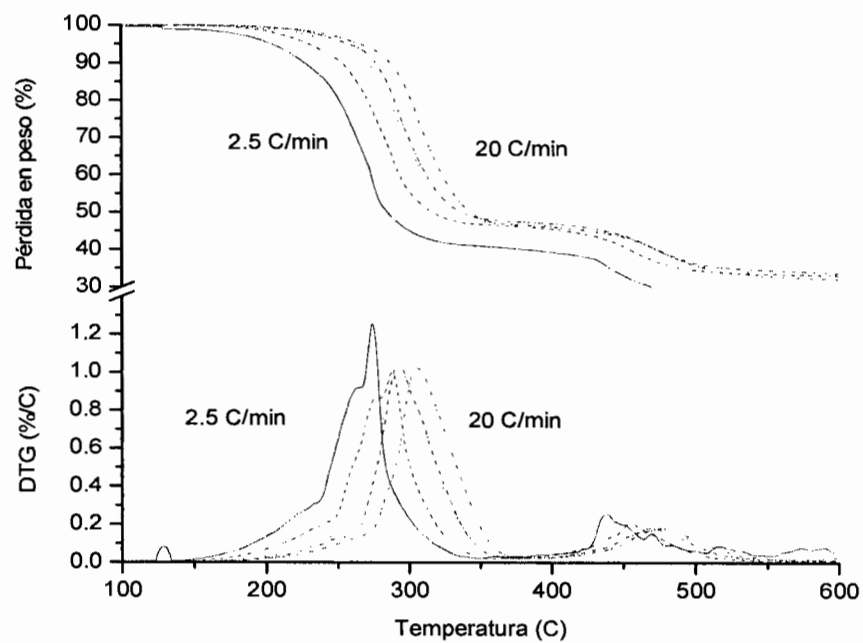


Figura 23.- Termogramas de la muestra de cable con la formulación con CaZn sin irradiar

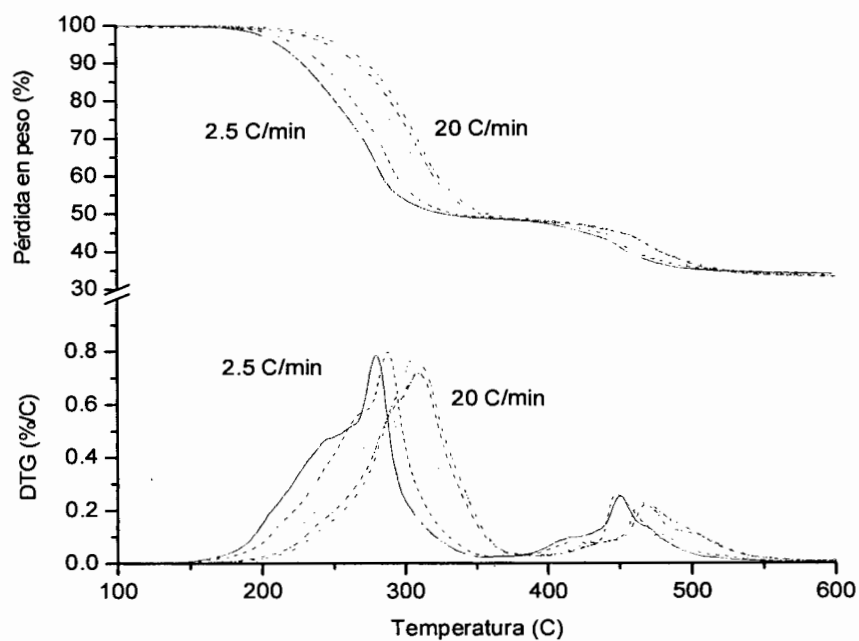


Figura 24.- Termogramas de la muestra de cable con la formulación con CaZn irradiada a 200 kGy