

# TESIS CON CARACTER ABIERTO

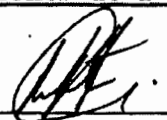
PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: MA. CONCEPCIÓN GARCÍA CASTAÑEDA FIRMA



TITULO: “Uso de Radiaciones Ionizantes en Formulaciones de PVC Rígido para Incrementar sus Propiedades Térmicas”.

ASESORES: Dr. Roberto Benavides Cantú FIRMA



Dra. María Esther Martínez Pardo FIRMA

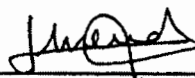
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

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 del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 29 de Septiembre de 2006



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell  
Firma del Director General del CIQA



CENTRO DE INFORMACIÓN

09 JUL 2007

# RECIBIDO



Centro de Investigación en Química Aplicada

TESIS

“Uso de radiaciones ionizantes en formulaciones de PVC  
rígido para incrementar sus propiedades térmicas”

Presentada por:

**MARÍA CONCEPCIÓN GARCÍA CASTAÑEDA**

Para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

Asesor: Dr. Roberto Benavides Cantú

Co-asesor: Dra. María Esther Martínez Pardo (ININ)

Saltillo, Coahuila

Septiembre 2006

**CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

**TESIS**

**Uso de Radiaciones Ionizantes en Formulaciones de PVC Rigido para  
Incrementar sus Propiedades Térmicas**

*Presentada por:*

**MA. CONCEPCIÓN GARCÍA CASTAÑEDA**

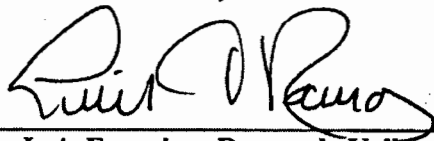
*Para obtener el grado de:*

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

*Asesorada por:*

**Dr. Roberto Benavides Cantú**

**SINODALES**



**Dr. Luis Francisco Ramos de Valle**  
**Presidente**



**Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal**  
**Secretario**



**M.C. Adrián Méndez Prieto**  
**Vocal**

**Saltillo, Coahuila**

**Septiembre, 2006**

## 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 29 de Septiembre de 2006



MA. CONCEPCIÓN GARCÍA CASTAÑEDA

Nombre y Firma

*A mi querido papá,  
a mi amorosa mamá  
y a la mejor hermana del mundo.*

*"Life is what happens to you while you're busy making other plans"*  
J. Lennon

# Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca recibida para la realización de mis estudios de Maestría en Tecnología de Polímeros, con el número de registro 192703.

Al COECyT y Plásticos Rex S.A. de C.V. por el apoyo económico otorgado para realizar una estancia en la Universidad de Kent.

A mis asesores el Dr. Roberto Benavides Cantú y la Dra. Ma. Esther Martínez Pardo por el apoyo brindado para este trabajo de investigación.

Al Dr. Roberto Uribe de la Universidad de Kent por el apoyo brindado para irradiar las muestras con electrones acelerados, así como al personal de la planta del NeoBeam particularmente a Ed Filppi y Karen.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por las facilidades otorgadas para realizar la irradiación con fotones gamma en sus instalaciones y al M.C. Héctor Carrasco por compartir sus conocimientos.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada por permitirme realizar mis estudios de Maestría en sus instalaciones; al Dr. Dámaso Navarro, la Lic. Nancy Gpe. Espinoza y la C.P. Imelda Vargas García por su apoyo como parte de la coordinación de posgrado; así como a Rodrigo Cedillo, Blanca Huerta y Rosario Rangel por el apoyo durante el desarrollo de las pruebas realizadas.

A Guillermo Martínez Colunga y Adali Castañeda Facio por su apoyo y amistad brindada a lo largo de todo este tiempo, ya que sin ellos no habría podido empezar ni terminar este trabajo.

A mis papás Fernando y Angelina pues siempre han confiado en mí y me han alentado a seguir adelante y a mi hermanita Laura por su eterna compañía durante mis horas de desvelo y ayuda incondicional a cualquier hora.

A ese grupo de amigos entrañables, amigos del alma, de correrías y de secretos... Ramiro y Palma; a mis amigos del CIQA para toda la vida, dando ánimos, sinceros, que todo lo aguantan y a veces sin recibir nada a cambio, siempre perseverantes hasta el final, Momo, Migda, Chely, Dey, Yeras, Milly, Layza, Rogger, Mike, Yza, Laura y a mi "pupila" Almendra que se convirtió en una gran amiga.

A esos amigos desconocidos, inolvidables, que casualmente encontré en la red o quizás fue el destino, pero que siempre me hicieron compañía en mis días lejos de casa y en mis largas noches de arduo trabajo, Jassil Rafael Núñez Cortes y Gerardo Santos Galván.

A mis amigos en general y aquellas personas que de una u otra forma estuvieron conmigo a lo largo de este camino, en las buenas y en las malas... Gracias!

## CONTENIDO

1. Resumen .....	iv
2. Introducción .....	1
3. Antecedentes .....	4
3.1 Obtención del PVC .....	4
3.2 Defectos estructurales .....	4
3.2.1 Ramificaciones .....	5
3.2.2 Grupos cloro alílicos .....	6
3.2.3 Estructuras cabeza-cabeza .....	6
3.3 Degradación térmica .....	7
3.4 Radiactividad .....	9
3.5 Interacción de la radiación con la materia .....	9
3.5.1 Absorción alfa .....	10
3.5.2 Absorción de neutrones.....	11
3.5.3 Absorción beta .....	11
3.5.4 Absorción gamma .....	12
3.6 Efecto de la radiación en polímeros .....	14
3.6.1 Entrecruzamiento por radiación ionizante .....	19
3.6.2 Degradación por radiación ionizante .....	22
3.7 Fuentes de radiación .....	23
3.7.1 Fuente de radiación gamma .....	23
3.7.2 Acelerador de electrones .....	24
3.8 Dosimetría .....	25
3.8.1 Actividad .....	25
3.8.2 Dosis .....	25
3.8.3 Tasa de dosis .....	26
3.8.1 Medición de la dosis .....	26
4. Justificación .....	28
5. Hipótesis .....	29
6. Objetivo .....	30

7. Parte Experimental .....	31
7.1 Preparación de formulaciones .....	31
7.1.1 Materiales .....	31
7.1.2 Mezclado .....	31
7.1.3 Extrusión .....	32
7.2 Irradiación gamma .....	33
7.2.1 Dosimetría del irradiador Transelektro LGI-01 .....	33
7.2.1.1 Descripción del equipo .....	33
7.2.1.2 Dosimetría .....	34
7.2.2 Irradiación de muestras .....	35
7.3 Irradiación con electrones acelerados .....	37
7.3.1 Dosimetría del acelerador de electrones Dynamitron .....	37
7.3.2 Irradiación de muestras .....	39
7.4 Caracterización de muestras .....	39
7.4.1 Porciento de gel .....	39
7.4.2 Evaluación de color .....	40
7.4.3 Índice de amarillamiento (YI) .....	40
7.4.4 Luminiscencia .....	40
7.4.5 Espectroscopía Infrarroja (FTIR) .....	41
7.4.6 Resistencia al impacto .....	41
7.4.7 Temperatura de ablandamiento Vicat .....	41
7.4.8 Análisis Dinámico Mecánico (DMA) .....	42
7.4.9 Evolución de HCl .....	42
7.4.10 Energías de activación .....	43
8. Resultados y discusiones .....	44
8.1 Caracterización de muestras .....	44
8.1.1 Porciento de gel .....	44
8.1.2 Evaluación de color .....	46
8.1.3 Índice de amarillamiento (YI) .....	48
8.1.4 Luminiscencia .....	50
8.1.5 Espectroscopía Infrarroja (FTIR) .....	54
8.1.6 Resistencia al impacto .....	58
8.1.7 Temperatura de ablandamiento Vicat .....	59



---



---

8.1.8 Análisis Dinámico Mecánico (DMA) .....	61
8.1.9 Evolución de HCl .....	64
8.1.10 Energías de activación .....	66
9. Conclusiones .....	70
10. Referencias .....	72
11. Anexos .....	75

## 1. Resumen

Se prepararon cuatro formulaciones de PVC rígido de uso en tubería hidráulica; dos de ellas conteniendo un estabilizador térmico de mercapturo de butil estaño y las otras dos conteniendo un sistema estabilizante de estearatos de Ca/Zn (2:1). Una de cada formulación fue aditivada con trimetacrilato de trimetilol propano (TMPTMA) como agente entrecruzante, con la intención de reticular la resina de PVC mediante tratamientos a diferentes dosis de radiación gamma y electrones acelerados. Los materiales fueron evaluados para obtener el nivel de entrecruzamiento (% gel), los cambios de coloración (colores primarios e índice de amarillamiento), cambios químicos (luminiscencia y FTIR), propiedades mecánicas (resistencia al impacto, temperatura vicat y DMA) y su resistencia térmica (evolución de HCl y TGA). Se observaron cambios notables en el porcentaje de material insoluble que muestran el beneficio de utilizar el agente entrecruzante en las formulaciones; mientras que la coloración se vuelve más intensa cuando este aditivo está presente. La razón de la coloración se demuestra mediante la formación de dobles enlaces conjugados y especies oxidadas en la resina, que al parecer no afectan en gran medida las propiedades mecánicas, ya que la resistencia al impacto y la temperatura vicat se incrementan con la dosis de radiación y que se corrobora contundentemente, sobre todo para la formulación de estaño, por medio del DMA. Finalmente la estabilidad térmica se reduce drásticamente cuando las evaluaciones se hacen a condiciones isotérmicas, pero que es menos importante cuando se obtienen las energías de activación por análisis termogravimétrico (TGA). Se concluye que la radiación gamma es más conveniente para entrecruzar el PVC bajo las condiciones evaluadas, debido principalmente a que se utilizó una atmósfera inerte y tiempos largos de tratamiento que favorecieron el entrecruzamiento de las cadenas del polímero, además de que la formulación de PVC estabilizada con el aditivo de estaño responde más eficientemente al tratamiento con radiaciones.

## 2. Introducción

El PVC es uno de los polímeros termoplásticos de mayor consumo gracias a sus bajos costos de producción y procesamiento.<sup>1, 2</sup> Debido a su versatilidad con el uso de aditivos<sup>3-5</sup> el PVC tiene diversas aplicaciones y una de ellas es en su forma rígida, la cuál se desarrolló más lentamente debido a su gran dificultad de procesamiento; se emplea principalmente en la fabricación de tuberías, perfiles para ventanas, construcciones y revestimientos entre otras aplicaciones.<sup>6, 7</sup> Sin embargo, para el caso de tuberías de uso hidráulico su uso se restringe para la conducción del agua caliente debido a que es muy susceptible a la degradación térmica, liberando HCl, formando secuencias de dobles enlaces y un progresivo detrimento en sus propiedades mecánicas.<sup>8</sup> Una posible solución a este problema consiste en provocar el entrecruzamiento del polímero y existen dos métodos comunes para hacerlo: entrecruzamiento químico y entrecruzamiento por radiación.<sup>1, 9</sup> Sin embargo el uso de peróxidos durante el entrecruzamiento químico deja residuos que desde un punto de vista ecológico no son aceptables.<sup>10, 11</sup> Mientras que el empleo de la radiación tiene beneficios como realizar reacciones en estado sólido a temperatura ambiente y en tiempos cortos de tratamiento.

En la actualidad el uso de radiación ionizante (de alta energía) es empleado para muchos procesos químicos industriales, tales como reacciones de polimerización y de injerto, sin embargo desde un punto de vista práctico la reacción más importante que ocurre al irradiar polímeros es el entrecruzamiento de las cadenas del mismo,<sup>12-14</sup> para producir cambios en su estructura molecular con alteraciones consecuentes de sus propiedades físico-mecánicas y químicas.<sup>15</sup> Los efectos de la radiación en PVC han sido estudiados durante las últimas cuatro décadas; en 1959 Miller introdujo el concepto de entrecruzamiento del PVC con dosis bajas de radiación en presencia de monómeros polifuncionales insaturados. Debido a que el PVC tiene un bajo rendimiento de entrecruzamiento químico con la acción de la radiación es necesario el uso de monómeros polifuncionales que mejoran la eficiencia del entrecruzamiento. Posteriormente Bowmer y Davis en 1981 estudiaron la cinética y el mecanismo de entrecruzamiento del PVC con el TMPTMA (Trimetacrilato de trimetilol propano) y con TMPTA (Triacrilato de trimetilol propano) obteniendo buenos resultados al irradiar con una fuente de <sup>60</sup>Co, reportaron que el tratamiento térmico de la muestra durante y después de la irradiación es importante para

determinar la extensión de la reacción así como sus propiedades mecánicas finales y además concluyeron que el TMPTA era mejor agente entrecruzante para el PVC sin plastificante. En 1988, Nethsinghe investigó la influencia de diferentes dosis de radiación y niveles de TMPTMA en las muestras bajo una atmósfera inerte y reportó que las propiedades dependen del contenido de gel y del tipo de red estructural formada durante la irradiación lo cual depende de la dosis de irradiación y la cantidad de monómero.<sup>16-19</sup> En 1995, Burillo y colaboradores probaron un nuevo monómero polifuncional (hexaquisalilaminociclotrifosfazatrina) que al ser irradiado con radiación gamma también incrementa el porcentaje de entrecruzamiento.<sup>20</sup> En ese mismo año Sharma trabajó con diferentes monómeros polifuncionales y encontró que el TMPTMA era el mejor agente entrecruzante para el PVC<sup>21</sup> y finalmente, en el 2001 García-Quesada trabajó con PVC rígido sin irradiar usando como agentes entrecruzantes silanos y una mezcla de peróxidos/TMPTMA y reportó que éstos últimos favorecían más al entrecruzamiento y un incremento en propiedades mecánicas así como estabilidad térmica dependiendo de la relación de monómero en la formulación.<sup>22</sup> Entonces de acuerdo a lo anterior el entrecruzamiento del PVC está en función del tipo de monómero, la dosis de radiación y la temperatura.

Debido a los bajos costos, la facilidad de instalación, la rigidez, la resistencia a la corrosión y la buena resistencia al impacto se ha incrementado el uso de este polímero en su forma rígida para tuberías de conducción de agua. Por lo que se ha requerido buscar estabilizar apropiadamente al PVC para evitar su degradación durante el procesamiento, almacenamiento y servicio. En 1997, Burn y Schafer reportaron que en Australia, Asia y Europa se emplean estabilizadores a base de plomo,<sup>7</sup> mientras que en Estados Unidos, Canadá y México usan estabilizadores térmicos de estaño. Sin embargo se han realizado algunas investigaciones recientes por Saidiki y Williams en donde se han reportando cantidades considerables de compuestos organoestánicos en el agua debido a la migración de varios aditivos en las tuberías de PVC<sup>23</sup> y que incluso pueden promover el crecimiento de microorganismos en las mismas.<sup>24</sup> Por esta razón se ha buscado reemplazar estas formulaciones con estabilizadores tóxicos por estearatos de calcio-zinc.<sup>25</sup> En 1999 Naimian estudió la estabilidad del PVC con radiación gamma a bajas dosis, en presencia de estabilizadores de Ca/Zn y observó que las unidades cloro alílicas fueron convertidas en estructuras alílicas estables, retardando el desarrollo de polienos.<sup>26</sup> Se ha encontrado también un efecto sinérgico en las formulaciones que contienen mezclas de

estabilizadores Ca/Zn y la relación óptima, la cual sugiere 2:3 si el color inicial fuera importante y 4:1 para proporcionar tiempos largos de vida útil.<sup>27</sup>

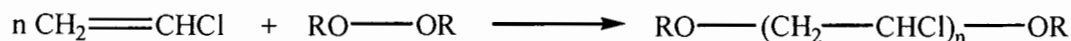
Lo anterior muestra que existen varios estudios sobre la irradiación de PVC y que en la actualidad hay empresas interesadas en el uso de este tipo de técnica para entrecruzar polímeros así como ambientalistas promoviendo el uso de estabilizadores no tóxicos en las formulaciones.

### 3. Antecedentes

#### 3.1 Obtención del PVC

El poli(cloruro de vinilo) es un polímero termoplástico de gran importancia comercial que resulta de la asociación molecular del cloruro de vinilo, materia prima que en México es producida por Petróleos Mexicanos (PEMEX).

Se obtiene polimerizando cloruro de vinilo en presencia de peróxidos que actúan como iniciadores.<sup>5</sup>



Puede polimerizarse como un homopolímero, cuando únicamente participa el monómero de cloruro de vinilo en la polimerización. También se puede obtener un copolímero cuando interviene otro monómero, generalmente acetato de vinilo; y finalmente existe un tercer polímero que es el PVC posclorado que se obtiene después de realizar una cloración adicional para impartir resistencia mecánica y térmica al material.<sup>28</sup>

Las técnicas de polimerización usadas para producir polímeros de PVC son, en orden de importancia comercial:<sup>2, 29</sup>

- Polimerización en suspensión.
- Polimerización en emulsión.
- Polimerización en masa.
- Polimerización en solución.

#### 3.2 Defectos estructurales

Si la estructura del polímero fuese realmente una secuencia de unidades  $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$  sin defecto alguno en ella, el PVC sería un material más estable. La realidad es que el polímero adquiere ciertos defectos estructurales debido a reacciones secundarias durante la polimerización, que lo hacen degradarse con relativa facilidad por el calor, la luz, el oxígeno o la acción combinada de estos agentes, además de afectar factores

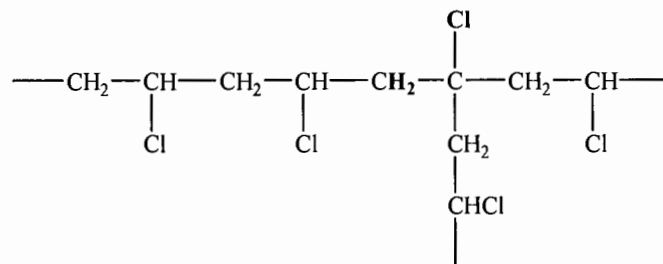
importantes como la estabilidad térmica, el color del material, cristalinidad, procesamiento y las propiedades mecánicas de los materiales. El PVC contiene aproximadamente 1000 unidades monoméricas de cloruro de vinilo, unidas por lo general en una forma cabeza-cola, otro tipo de orden es considerado como defecto.<sup>2,5</sup>

Los posibles defectos estructurales en el PVC son:

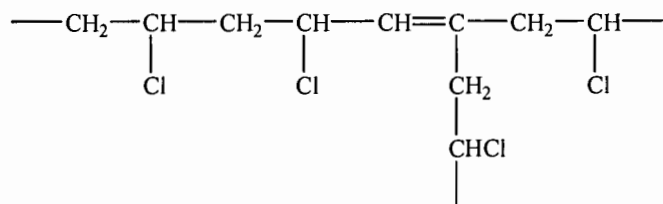
- Ramificaciones.
- Grupos cloro alílicos y terminales.
- Estructuras cabeza-cabeza.<sup>30</sup>

### 3.2.1 Ramificaciones

La presencia de ramificaciones hace que el PVC sea muy susceptible a la degradación.

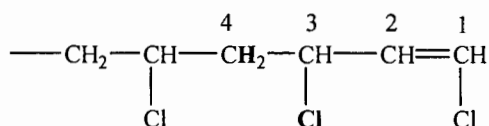


En el sitio de la ramificación queda un cloro terciario muy reactivo, que con un hidrógeno adyacente es eliminado por calentamiento como HCl formando un doble enlace y un cloro alílico.

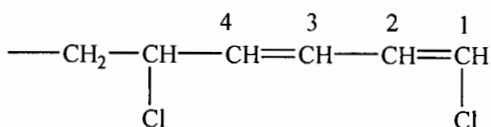


El HCl que se forma durante la degradación, además de causar serios problemas corrosivos en el equipo de procesamiento cataliza la propia reacción de eliminación, ya sea directamente o formando cloruros de hierro al reaccionar con el acero del equipo.

### 3.2.2 Grupos cloro alílicos



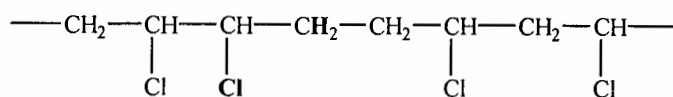
Los átomos de cloro vinílicos situados en el carbono 1 son inertes, mientras que los del carbono 3, llamados cloros alílicos son extremadamente reactivos. Estos cloros alílicos, junto con protones del carbono 4, son eliminados por calentamiento en forma de HCl, produciendo otro doble enlace y un nuevo cloro alílico.



De esta manera se producen rápidamente secuencias de dobles enlaces conjugados que le imparten color al polímero durante la degradación. Al mismo tiempo hay otros cambios físicos, tales como el entrecruzamiento de las cadenas, así como la oxidación del polímero y su eventual destrucción.<sup>5</sup>

### 3.2.3 Estructuras cabeza-cabeza

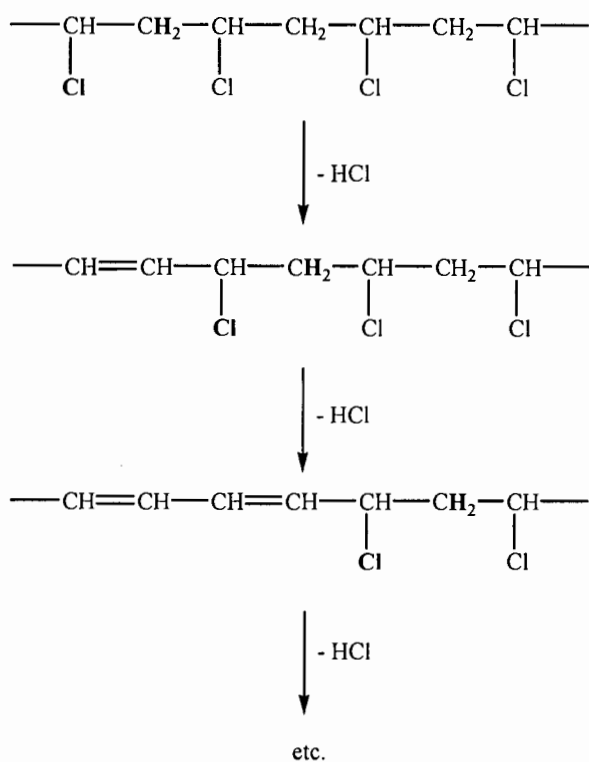
Las estructuras cabeza-cabeza se forman durante la reacción de polimerización por adición de cloros a dobles enlaces. Los polímeros con estructura cabeza-cabeza tienen una temperatura de degradación inicial más baja que el PVC normal. Crawley y McNeill explicaron el daño en el polímero manifestado por la aparición de dobles enlaces conjugados causados por las estructuras cabeza-cabeza.<sup>30</sup>





### 3.3 Degradación térmica

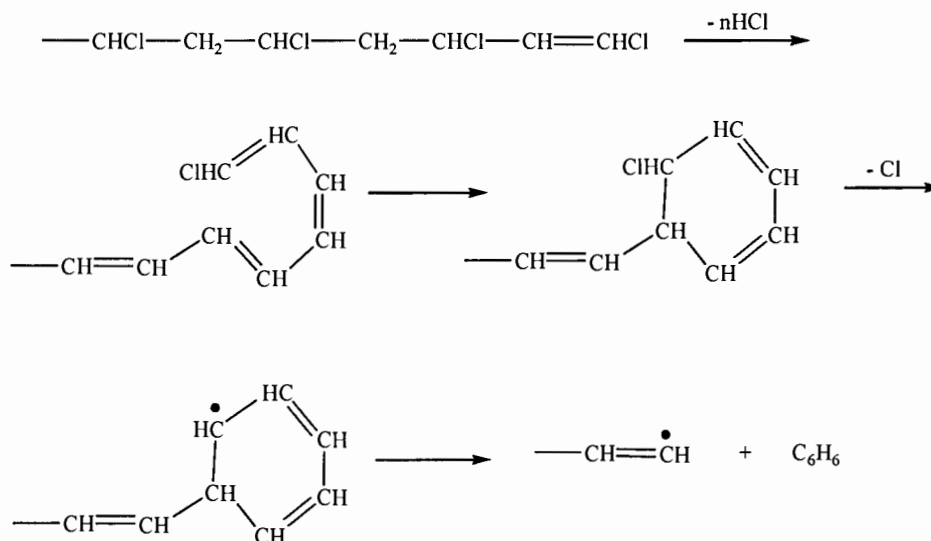
La principal limitación del PVC, además del detrimento en determinadas propiedades mecánicas con el tiempo, es sin duda alguna su inestabilidad frente al calor, debido a la presencia de los defectos estructurales anteriormente mencionados. La formación de secuencias de dobles enlaces conjugados (polienos), por la degradación térmica del polímero y la evolución de HCl, es una reacción en cadena a través de un proceso especial llamado “eliminación zipper”, que puede llevarse a cabo por varios mecanismos.<sup>8, 31</sup>



**Esquema 1.** Mecanismo de eliminación zipper

En primer lugar, el proceso de deshidrocloración del PVC, que puede iniciarse por mecanismos radicálicos, iónicos o moleculares, produce un gas corrosivo, HCl que de alguna forma autocataliza la reacción de eliminación,<sup>32</sup> y esto conduce a la formación de polienos altamente reactivos, que trae como consecuencia la coloración en el polímero que va desde amarillo hasta casi negro en algunos casos. Una característica importante de este tipo de propagación de dobles enlaces es la restricción de la longitud en la cadena de la secuencia de polienos, es decir, el proceso es detenido en una secuencia de 1 a 25 dobles

enlaces aproximadamente.<sup>31</sup> Esto puede ser debido a un incremento en el entrecruzamiento de las cadenas del polímero y a reacciones secundarias como por ejemplo la formación de compuestos aromáticos y ciclaciones internas.<sup>3, 33-35</sup> Bellenger propuso un probable mecanismo donde se involucra una ciclación de polienos formado en la parte terminal de la cadena del polímero.<sup>36</sup>



**Esquema 2.** Mecanismo de formación de benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

### 3.4 Radiactividad

La primera evidencia de radiactividad se reportó en 1896 por Becquerel; se define como una propiedad atómica y se refiere al proceso por el cual los núcleos de los átomos de un elemento decaen o se desintegran espontáneamente. A pesar de que la radiactividad es espontánea, la actividad es un proceso que puede prolongarse durante unas cuantas fracciones de segundos, hasta millones de años. Después del descubrimiento de la radiactividad, se hicieron numerosos ensayos para estudiar las propiedades de esta radiación, especialmente para medir el poder de penetración en diferentes materiales.

Durante los últimos 30 años los avances en tecnología nuclear han impulsado el estudio de la radiación ionizante así como su uso a nivel industrial, ya que es una poderosa fuente de energía para muchas aplicaciones en los procesos químicos. El hecho de que la radiación pueda iniciar reacciones químicas o destruir microorganismos ha conducido al uso a gran escala de la radiación en varios procesos industriales. Algunas de las aplicaciones que se han establecido y aceptado en la industria durante los últimos años son las siguientes:<sup>12, 37-39</sup>

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

### 3.5 Interacción de la radiación con la materia

Las radiaciones nucleares, corpusculares y electromagnéticas se detectan sólo a través de su interacción con la materia. Las radiaciones emitidas por los núcleos atómicos pueden atravesar cierto espesor de materia antes de perder totalmente la energía que tenían inicialmente. El carácter de tales interacciones depende del tipo de radiación, de su energía

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.

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

Un radioelemento puede emitir cuatro tipos de partículas o radiaciones principales: partículas pesadas cargadas positivamente ( $\alpha$ ), partículas menos pesadas con masas iguales y cargas opuestas ( $\beta^-$  y  $\beta^+$ ), radiación electromagnética (fotones  $\gamma$  y rayos X), y en el caso particular de núcleos que se fisionan partículas que son emitidas desde adentro del núcleo además de ser neutras eléctricamente (neutrones).

### **3.5.1 Absorción alfa ( $\alpha$ )**

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

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

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

### **3.5.2 Absorción de neutrones**

Los neutrones pierden su energía mediante ionización con el medio que los absorbe, pero sin interacciones relacionadas a efectos eléctricos, por su falta de carga, no son altamente penetrantes y su masa es muy similar a la del protón.

### **3.5.3 Absorción beta ( $\beta$ )**

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 opuesta a la del núcleo atómico, sufre una atracción cuando se aproxima a este.

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

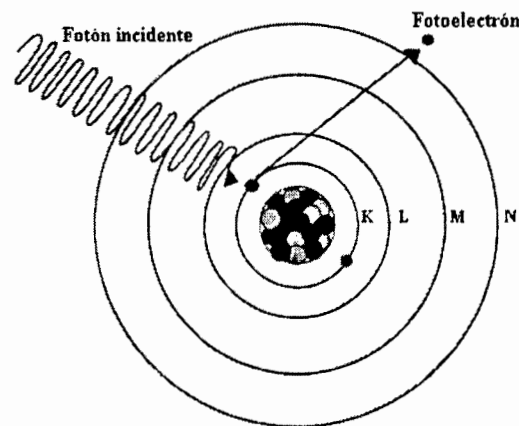
Debido a que las partículas beta son de menor tamaño y menor carga que las partículas alfa, existe una probabilidad menor de que interaccionen con un medio dado, consecuentemente, su alcance es considerablemente mayor que el de las partículas alfa de energía comparable.

### 3.5.3 Absorción gamma ( $\gamma$ )

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 más cortas. Los rayos X y gamma no tienen masa en reposo ni carga eléctrica y viajan a la velocidad de la luz, básicamente son sólo distorsiones en el campo electromagnético del espacio y por esta razón, interaccionan eléctricamente con los átomos para producir ionización, aunque por si mismos no poseen carga eléctrica.

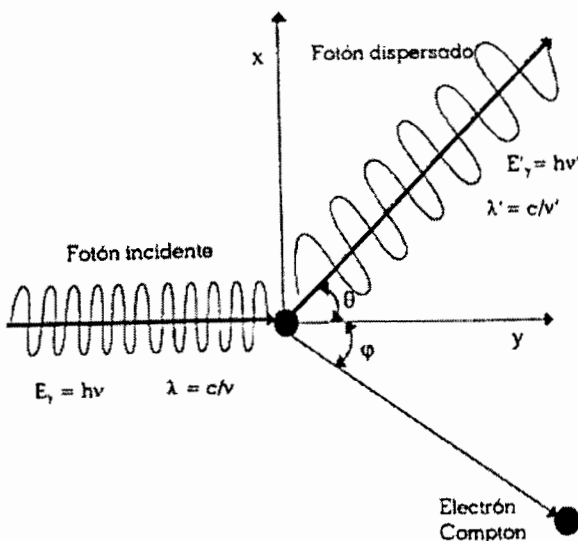
Existen tres mecanismos por los cuales los rayos gamma pierden su energía cuando interaccionan con la materia:

- 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 éste sea expulsado de su órbita 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 órbitas, produciendo así pares de iones secundarios, hasta que toda su energía se ha consumido. El efecto fotoeléctrico es más probable cuando el electrón esta más fuertemente unido, es decir, la probabilidad de que se lleve a cabo con electrones de la capa K es mayor que con electrones de capas más externas.



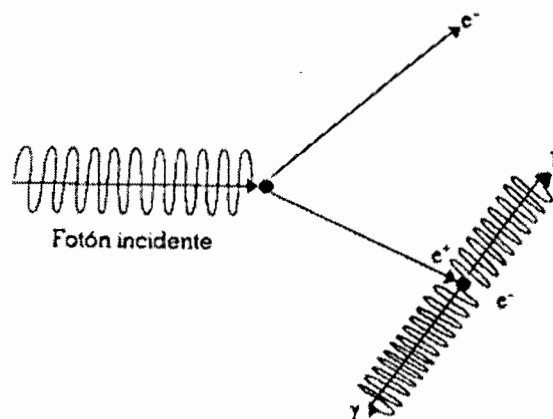
**Figura 1.** Efecto Fotoeléctrico

- Efecto Compton.- se refiere solo a la pérdida parcial de energía de la radiación gamma incidente, el rayo interacciona 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.



**Figura 2.** 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 está en movimiento, pero cuando pierde su energía y se frena hasta casi detenerse, encuentra por ahí un electrón libre y por tener cargas opuestas, se atraen y aniquilan entre sí, convirtiéndose la masa de cada uno en energía pura; de esta manera se obtienen dos rayos gamma de aniquilación de 0.51 MeV cada uno.<sup>37, 40</sup>



**Figura 3.-** Producción de un par electrón-positrón y aniquilación sucesiva de este último.

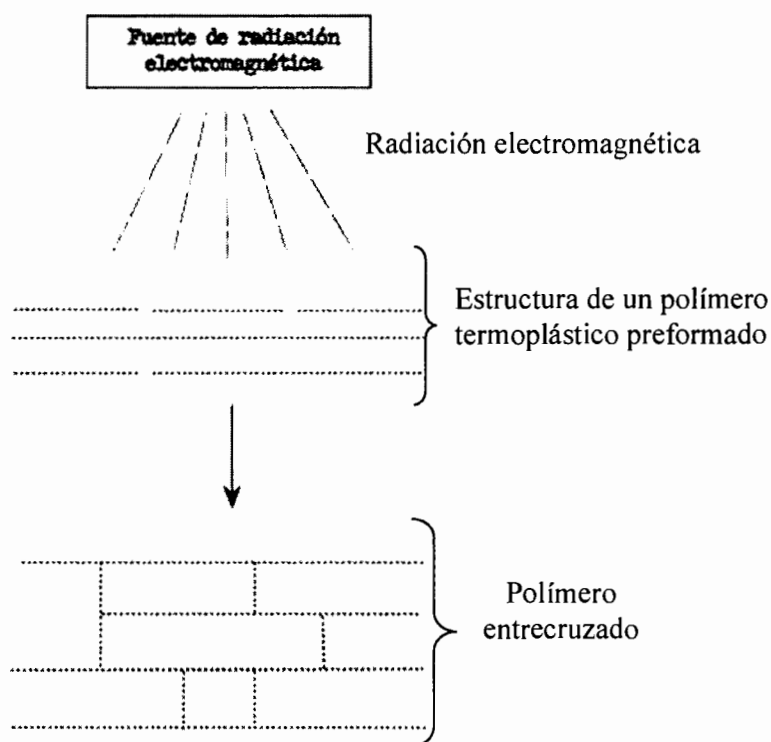
### 3.6 Efecto de la radiación en polímeros

Los primeros experimentos en irradiación de polímeros datan de 1929, cuando E.B. Newton “vulcanizó” hojas delgadas de hule en atmósfera de nitrógeno, exponiéndolas a un haz de electrones proveniente de un tubo de rayos catódicos operado a 250 kV. Posteriormente Davidson y Geib estudiaron el efecto de la radiación en hule y poli(isobutileno), encontraron que el peso molecular del hule se incrementaba mientras que el poli(isobutileno) se degradaba. Farmer y Armistead, observaron cambios en las propiedades dieléctricas de los polímeros durante y después de la irradiación. En 1948 Dole reportó el trabajo realizado por Rose acerca del efecto de la reticulación del polietileno al ser irradiado tanto en aire como en vacío. Sin embargo, el interés mundial en la química de radiaciones de polímeros se incrementó cuando en 1952, Charlesby demostró que el polietileno (PE) podía convertirse en un material reticulado, irradiándolo con rayos gamma y electrones acelerados. El PE así reticulado soporta temperaturas mayores que el punto de fusión del PE sin irradiar, presentando además propiedades de insolubilidad con solventes convencionales y mayor resistencia a la tensión y a la abrasión.<sup>41</sup>

Los cambios químicos más importantes que la radiación causa en los polímeros son el entrecruzamiento y la degradación. Sin embargo también puede llevarse a cabo la evolución de gases, formación de insaturaciones, ciclaciones y oxidación del polímero.<sup>13</sup> En un sentido práctico, el cambio de peso molecular es una consecuencia crítica de la



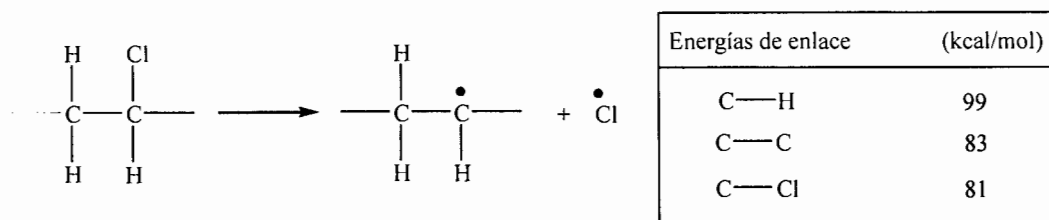
irradiación de polímeros, ya que la reducción en el peso molecular a consecuencia del rompimiento de cadenas se reflejará en la pérdida de propiedades mecánicas, mientras que el entrecruzamiento incrementará el tamaño de la molécula y mejorará dichas propiedades. El entrecruzamiento crea nuevos enlaces entre las cadenas principales de moléculas adyacentes del polímero, esto es posible únicamente si las cadenas son libres de impedimento estérico. En general, los polímeros con átomos de carbono secundarios o terciarios en la cadena principal son quienes propician el entrecruzamiento, mientras que la degradación tiende a ocurrir cuando la cadena polimérica contiene algún átomo de carbono cuaternario, incluso la irradiación de polímeros en presencia de oxígeno puede propiciar la formación de peróxidos, los cuales pueden a su vez degradar al material.<sup>42, 43</sup> Un polímero termoplástico que interactúa directamente con cierto tipo de radiación ionizante puede desarrollar estructuras entrecruzadas o tridimensionales con alta temperatura de fusión, mayor resistencia tensil y mayor resistencia química que el polímero termoplástico original, convirtiéndose en un polímero termofijo. En la siguiente Figura se puede observar un esquema de la interacción de la radiación electromagnética con un polímero termoplástico.<sup>44</sup>



**Figura 4.** Representación de la transformación de termoplástico a termofijo.

En el caso de la radiación gamma y el PVC, el modo de interacción para la absorción de la radiación es mediante el efecto Compton. Una vez que se crea un electrón libre en la matriz polimérica, se pueden generar una serie de procesos secundarios y en general corresponden a dos categorías: dispersión elástica e inelástica. Para la dispersión elástica, el electrón simplemente es desviado de una dirección a otra sin la pérdida de energía, por consiguiente, el proceso primario de interés es la dispersión inelástica. Si el electrón impacta a una molécula o a un átomo, con energía mayor que la energía de unión del electrón, puede generarse ionización. El electrón formado por el efecto Compton proveniente de la radiación gamma es más energético que la energía de unión de las típicas moléculas encontradas en los polímeros, por lo que es probable que un electrón produzca la ionización de muchas moléculas. Una vez que las moléculas son ionizadas, pueden suceder varios eventos. El electrón expulsado de una molécula ionizada puede ser recuperado, esto es particularmente probable en el caso de una matriz polimérica sólida, dando lugar a un estado altamente excitado, algunas veces llamadas moléculas súper-excitadas. La molécula súper-excitada, puede perder energía mediante varios procesos para llegar a un estado de energía menos excitado. Esto sucede internamente por un proceso de transferencia, donde la energía de excitación es distribuida en toda la molécula y ésta 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.

El caso más común para el PVC se muestra en el Esquema 3, dónde la molécula excitada puede formar radicales enlazándose a uno u otro de los enlaces de la molécula, principalmente un enlace C-H, C-C ó C-Cl. La energía de enlace indica que tan débil es, y se observa que la ruptura más probable es la de C-Cl, debido a su baja energía de enlace. Esto propaga la formación del radical cloro y una molécula de PVC como radical. Aún cuando el enlace carbono-cloro no sea el punto del polímero donde la radiación es absorbida, ocurren procesos internos que transfieren esta energía a estos enlaces débiles.



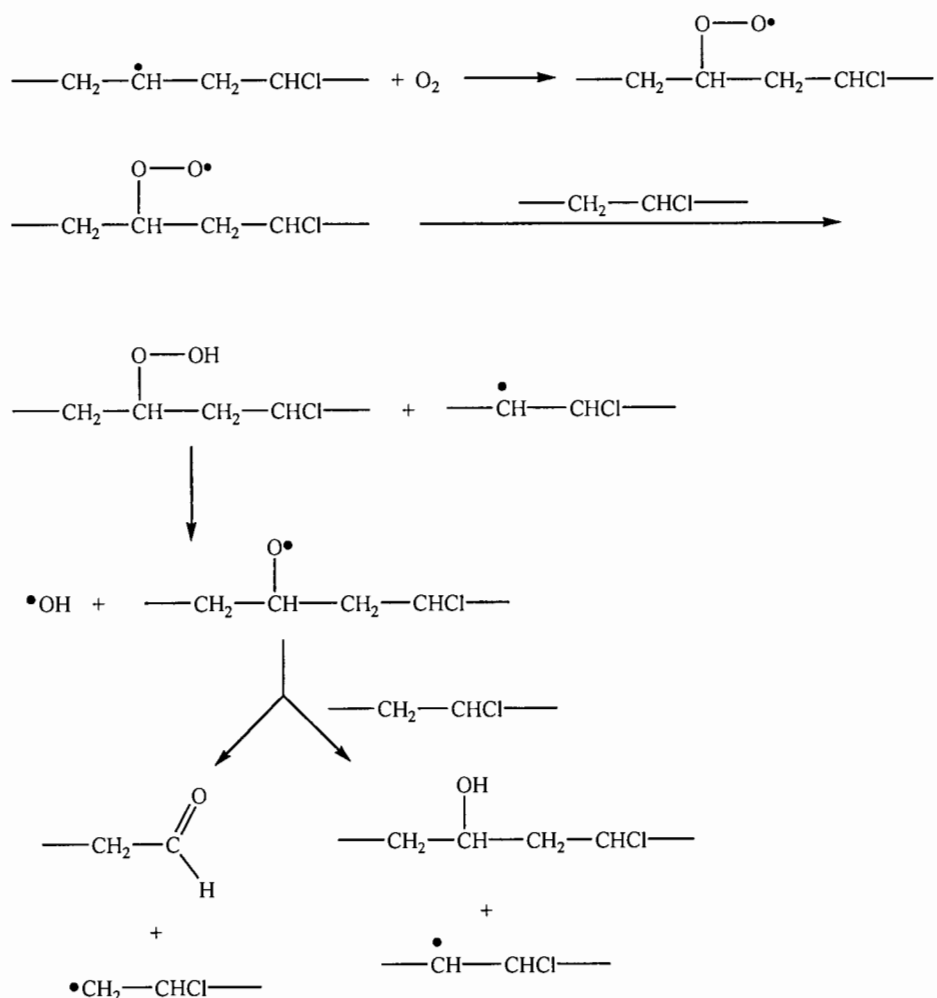
**Esquema 3.** Formación de radicales libres durante la interacción de la radiación gamma con el PVC

Una vez que estos dos radicales se han formado, ciertos eventos pueden llevarse a cabo: el cloro radical puede atacar cualquier parte de la cadena polimérica ó a otra cadena polimérica, para eliminar un hidrógeno radical, dando como resultado una molécula de PVC radical y una molécula de ácido clorhídrico. El polímero radical formado puede eliminar un cloro radical con la formación de un doble enlace y ésto 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 de eliminación zipper muy común en la degradación de PVC, formándose como resultado poliolefinas, coloración en el PVC y formación de HCl como se mencionó anteriormente en la sección 3.3.

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

Todos estos procesos descritos sobre una molécula de PVC excitada son en ausencia de oxígeno. La reacción es aún más compleja en la presencia de oxígeno, como se muestra en el Esquema 4. La formación de peróxidos es una reacción que forma grupos carbonilos e hidroxilos, rompimientos de cadena y entrecruzamiento; también existe evolución de HCl y en general la degradación del polímero. La característica común de

todas las reacciones que ocurren en el PVC, es la presencia obligatoria de radicales libres. Estos están presentes en el origen de la degradación de PVC y son los responsables de la coloración, entrecruzamiento, formación de HCl, rompimientos de cadena y oxidación. La clave para prevenir estas reacciones y la degradación de PVC ante la exposición a la radiación ionizante, es eliminar eficazmente los estados excitados formados o los radicales que se producen.<sup>45, 46</sup>



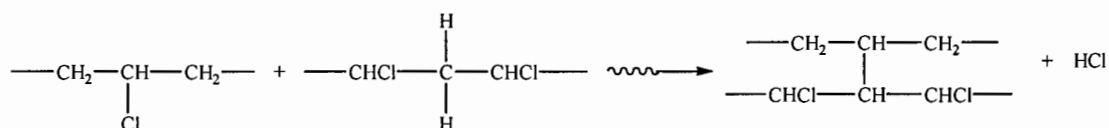
**Esquema 4.** Ejemplo de las posibles reacciones entre el oxígeno molecular y el PVC radical.

En el caso de la interacción de los electrones con el material, cada electrón pierde energía por medio de interacciones con electrones orbitales para producir ionización y excitación, siendo dispersados de su trayectoria original. Es claro que el efecto en el material irradiado variará de acuerdo a su espesor. La ionización produce un par formado

por un ión positivo y un electrón libre. El ión positivo altamente inestable, puede reaccionar con las moléculas vecinas u otros iones. El electrón libre puede regresar a su molécula madre para originar una molécula altamente excitada o puede ser capturado generando un ión negativo y producir después radicales libres.<sup>47</sup>

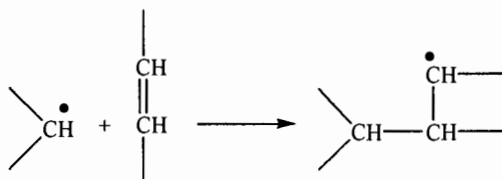
### 3.6.1 Entrecruzamiento por radiación ionizante

La irradiación del PVC en estado rígido (sin plastificante), dificulta el entrecruzamiento de los macro-radicales debido a la falta de movilidad de las cadenas y al impedimento estérico. Sin embargo la reacción de entrecruzamiento puede ocurrir a consecuencia de una deshidrocloración intermolecular, como se muestra en el Esquema 5.



**Esquema 5.** Entrecruzamiento del PVC

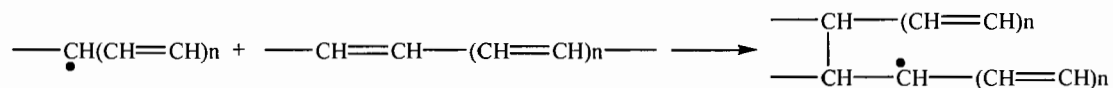
En el Esquema 6 se observa que también puede llevarse a cabo por una reacción que involucra la interacción de un átomo excitado o como resultado de la interacción de radicales del polímero con los dobles enlaces.



**Esquema 6.** Entrecruzamiento por medio de dobles enlaces

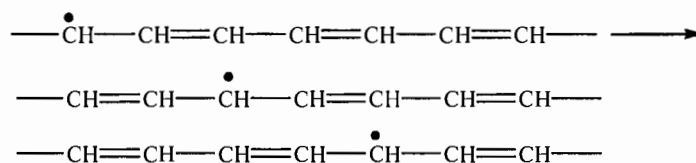
El radical polimérico formado en el Esquema 6, puede abstraer un átomo de cloro de otra molécula polimérica, de esta manera se regenera el radical original. Un mecanismo de entrecruzamiento basado en la reacción del Esquema 5, procedería linealmente bajo la dosis de radiación, mientras que un mecanismo tal como el del Esquema 6, sólo puede llevarse a cabo cuando hay dobles enlaces acumulados en el polímero. En el Esquema 7 se

puede apreciar un proceso adicional, que puede ocurrir mediante el mecanismo de transferencia de un electrón desapareado, proveniente de un radical polienil, a un doble enlace en otro sistema conjugado:



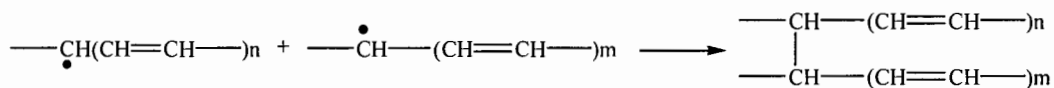
**Esquema 7.** Mecanismo de entrecruzamiento por transferencia

Esta reacción es muy probable, debido a que el electrón desapareado se encuentra deslocalizado, como se puede ver en el Esquema 8:



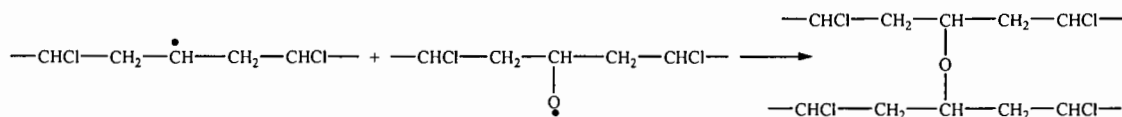
**Esquema 8.** Deslocalización del electrón en un sistema conjugado

Tal estructura de resonancia permite el traslado del electrón desapareado a lo largo de la secuencia de dobles enlaces conjugados de un extremo a otro. También es probable que se combinen dos radicales polienil deslocalizados (Esquema 9):

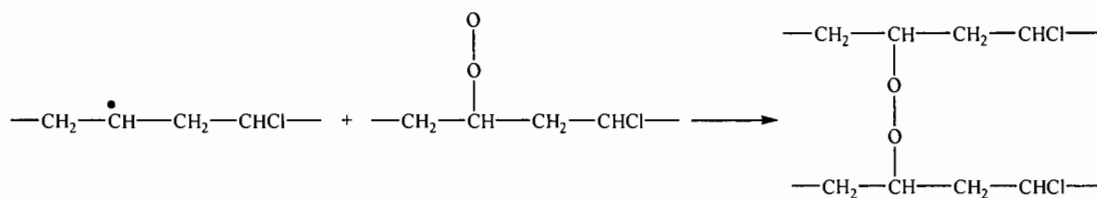


**Esquema 9.** Combinación de radicales

En presencia de aire, los oxo y peroxi radicales pueden participar en la reacción de entrecruzamiento por terminación,<sup>48</sup> como se observa en los Esquemas 10 y 11.

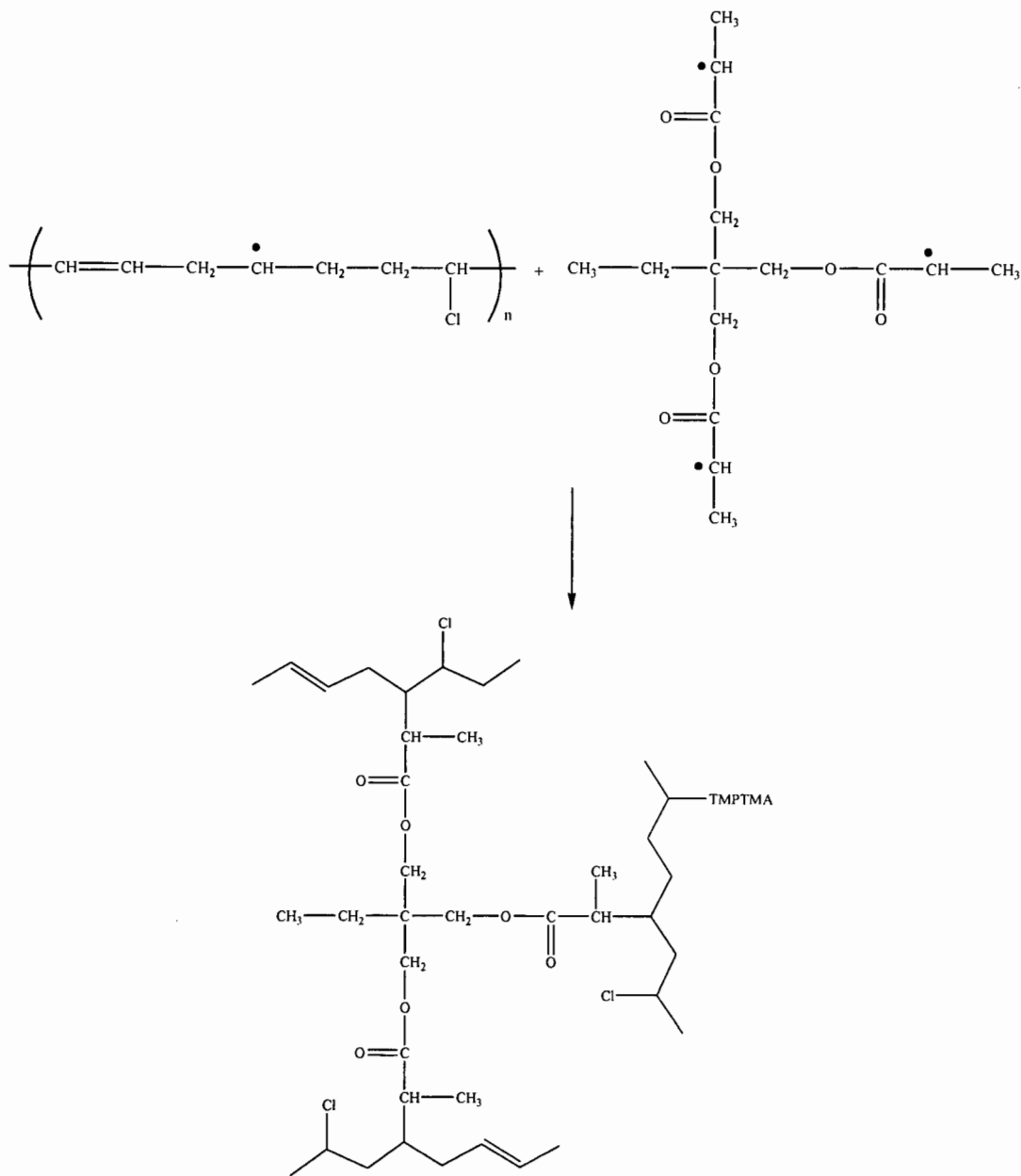


**Esquema 10.** Entrecruzamiento por oxo-radicales



Esquema 11. Entrecruzamiento por peroxi-radicales

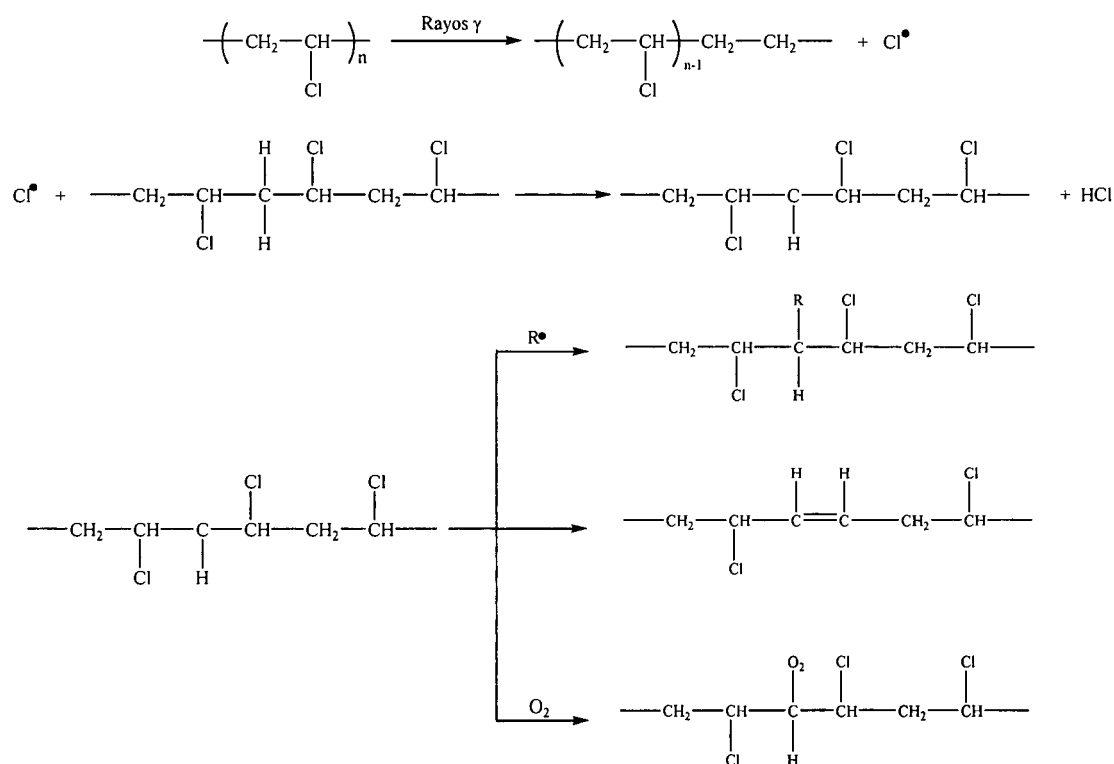
y en el Esquema 12 se puede ver el caso de entrecruzamiento en presencia de un monómero polifuncional:



Esquema 12. Entrecruzamiento en presencia de un monómero polifuncional (TMPTMA)

### 3.6.2 Degradación por radiación ionizante

La exposición del poli(cloruro de vinilo) a la radiación ionizante es similar a la degradación térmica en una reacción inducida por radicales libres, acompañada por la formación de polienos en el polímero, lo cual origina la aparición de color en el material y la evolución de ácido clorhídrico.<sup>46</sup> Durante la interacción de la radiación con el PVC resulta una expulsión de electrones de los átomos del polímero, formando pares geminales de radicales catiónicos y electrones. Estos radicales y electrones sufren un proceso de transferencia de electrones en cascada, para formar intermediarios secundarios cargados, que se recombinan para generar moléculas con estados altamente excitados. Las moléculas energizadas pueden disociarse homolíticamente para producir radicales. Las transformaciones que sufre el PVC con la interacción de la radiación gamma, las cuales son muy similares a las que suceden durante su foto-oxidación, se presentan en el Esquema 13.



**Esquema 13.** Reacciones al irradiar PVC con rayos gamma

Un cloro radical puede generarse por el rompimiento de un enlace C-Cl. El átomo de cloro generado puede atraer un hidrógeno de otra cadena de PVC, preferentemente a un grupo



metileno, originando la formación de radicales de carbono adicionales 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 peroxi-radical. Estos radicales también se recombinan con otros para formar productos de cadena terminales. Muchos de estos procesos descritos en el Esquema 13, involucran la formación de nuevos radicales, los cuales propagarán el proceso de degradación.<sup>49</sup>

### 3.7 Fuentes de radiación

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

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

#### 3.7.1 Fuente de radiación gamma

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

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

En las circunstancias actuales, es preferible el cobalto-60, al menos para uso en gran escala, aunque el cesio es más barato, considerando su actividad, y tiene un tiempo de utilidad más largo. El cobalto tiene cuatro veces más producción de radiación por actividad inicial. Su radiación  $\gamma$  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.

### 3.7.2 Acelerador de electrones

Un acelerador de electrones consiste básicamente de una fuente de electrones (filamento de tungsteno), un generador de alto voltaje y un tubo acelerador. Los aceleradores de electrones pueden ser clasificados como: electrostático (Van der Graaff, Pelletron), de radiofrecuencia (Dynamitron, Figura 5), 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.<sup>13</sup>

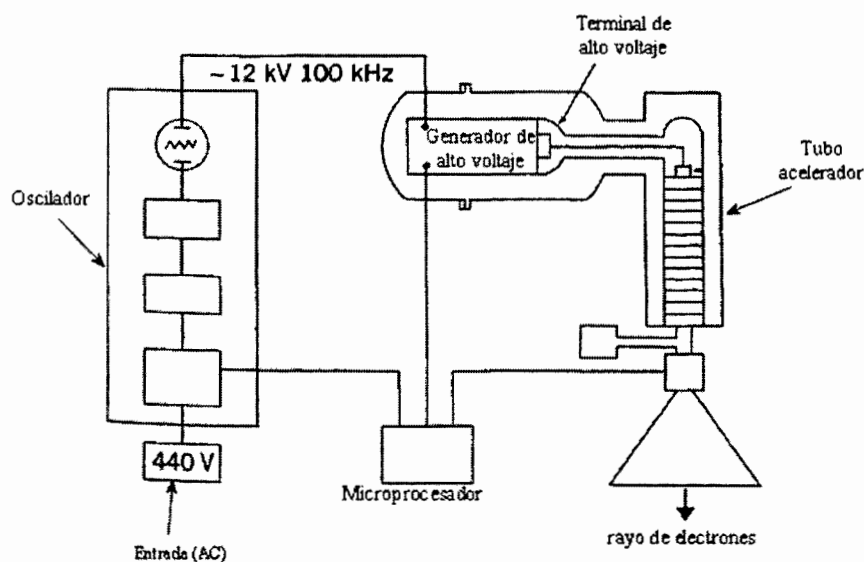


Figura 5. Acelerador de electrones Dynamitron

### 3.8 Dosimetría

Desde el descubrimiento de la radiactividad, fue necesario el uso de aparatos y métodos que permitieran detectar las radiaciones nucleares y, en seguida, medir su intensidad y energía

La detección y medida de la radiación debe hacerse con instrumentos, ya que el hombre no está provisto de sentidos capaces de responder a su presencia. Todos los procedimientos usados se basan en la interacción de las partículas cargadas y la radiación electromagnética con la materia que atraviesan. Los instrumentos de monitoreo personal se diseñan para medir la exposición a la radiación total acumulada, en unidades tales que puedan relacionarse con la dosis absorbida.

#### 3.8.1 Actividad (A)

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

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

#### 3.8.2 Dosis (D)

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

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

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

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

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

### 3.8.3 Tasa de dosis

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

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

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

### 3.8.4 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 en base a dosímetros físicos primarios.

Las características principales de respuesta que deben tener los dosímetros son:

- 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  $\pm 2 - 5\%$
- estable a condiciones normales, antes y después de la irradiación
- simple de usar
- de fácil preparación

Los tipos de sistemas dosímetros más usados son:<sup>50</sup>

- dosímetros de solución acuosa (Fricke)
- dosímetros de absorción óptica (Perspex, acrílico rojo y películas de tinte radiocrómico)

#### 4. Justificación

La aplicación del PVC en su forma rígida se desarrolló más lentamente que en su forma flexible, debido principalmente a su gran dificultad de procesamiento. Se emplea principalmente en la fabricación de tuberías de uso hidráulico, pero no es posible usarlo en tuberías para conducir agua caliente ya que se degrada rápidamente por efecto de la temperatura.

Una posible solución a este problema sería la fabricación de tubería de PVC que soporte la temperatura del agua caliente, lo que técnicamente se puede obtener irradiando formulaciones que contengan un aditivo entrecruzante con radiación gamma o electrones acelerados para lograr un alto porcentaje de entrecruzamiento entre cadenas poliméricas.

Debe mencionarse que el uso de la radiación ionizante es un proceso rápido, eficiente y limpio, que a diferencia de los procesos químicos usados para entrecruzar materiales no deja residuos, es por esto que es importante estudiar formulaciones de PVC rígido que contengan los componentes necesarios para lograr altos niveles de entrecruzamiento y conocer las condiciones que alteran la efectividad del proceso.

## **5. Hipótesis**

Considerando que existen formulaciones de PVC plastificado que son tratadas con radiaciones ionizantes para mejorar sus propiedades térmicas y mecánicas, además de que se irradia tubería de polietileno con electrones acelerados para obtener productos que resisten las condiciones del agua caliente, se considera factible que se pueden obtener formulaciones y condiciones de preparación e irradiación de PVC rígido que soporten la temperatura del agua caliente.

## 6. Objetivo

Entender los mecanismos que rigen el entrecruzamiento de una formulación no tóxica de PVC rígido que haya sido tratada con radiaciones ionizantes (gamma y electrones acelerados) y que sea capaz de conducir agua caliente sin deteriorarse.



## 7. Parte experimental

### 7.1 Preparación de formulaciones

#### 7.1.1 Materiales

Se prepararon cuatro formulaciones para la elaboración de las probetas de PVC rígido, fue utilizada una resina de PVC en suspensión de la empresa POLICYD S.A de C.V. con un valor K de 65-67, y la Tabla 1 muestra los materiales y cantidades en pcr (por ciento de resina) utilizados.

**Tabla 1.** Formulaciones preparadas

<b>MATERIAL</b>	<b>F<sub>1</sub> (pcr)</b> (Sn)	<b>F<sub>2</sub> (pcr)</b> (Ca/Zn)	<b>F<sub>1</sub>T (pcr)</b> (Sn +TMPTMA)	<b>F<sub>2</sub>T (pcr)</b> (Ca/Zn +TMPTMA)
<b>PVC</b>	100	100	100	100
<b>Carbonato de calcio</b>	7	7	7	7
<b>Dióxido de titanio</b>	1	1	1	1
<b>Cera polietilénica</b>	0.15	2	0.15	2
<b>Cera parafínica</b>	1	----	1	----
<b>Estearato de calcio</b>	0.6	2	0.6	2
<b>Estearato de zinc</b>	----	1	----	1
<b>Mercapturo de butil estaño</b>	0.65	----	0.65	----
<b>TMPTMA</b>	----	----	10	10
<b>Ayuda de proceso paraloid K-120 NR</b>	----	1	----	1
<b>Pentaeritritol</b>	----	1	----	1

#### 7.1.2 Mezclado

La operación de mezclado se llevó a cabo para cada una de las formulaciones en un Mezclador Intensivo Henschel Mod. ZS 332-11Y; inicialmente la resina se encontraba sola dentro del mezclador, a una velocidad de 2800 rpm, hasta alcanzar una temperatura de

40°C. Posteriormente se agregó el estabilizador térmico de estaño (para las formulaciones F<sub>1</sub> y F<sub>1</sub>T) hasta alcanzar los 50°C, para finalmente añadir el resto de los aditivos. Se continuó mezclando para homogeneizar hasta alcanzar los 60°C y evitar que la muestra se degrade. Para las formulaciones F<sub>2</sub> y F<sub>2</sub>T todos los aditivos, incluyendo los estearatos de calcio y zinc como estabilizadores térmicos, se agregan cuando la resina alcanza la temperatura de 40°C y se deja homogeneizar hasta 60°C. El agente entrecruzante (TMPTMA) para el caso de las formulaciones F<sub>1</sub>T y F<sub>2</sub>T se agrega después de los 60°C y se deja homogeneizar con el resto de la formulación por 1 minuto.

### 7.1.3 Extrusión

El proceso de extrusión fue llevado a cabo en un extrusor Brabender de doble husillo Mod. CTSE-V, las condiciones óptimas de trabajo fueron: una velocidad del husillo de 70 rpm y diferentes temperaturas para cada zona de calentamiento (150, 160, 170 y 180°C para el dado). En la zona del dado se retiró la boquilla para obtener una pasta fundida de las diferentes formulaciones, que posteriormente fue usada para la elaboración de placas de 1/8 de pulgada de espesor, en las prensas hidráulicas (PHI Mod. Q230). En los moldes se colocaron 100 gramos de la mezcla, calentando a 180°C durante 1 min, manteniendo 10 Tons de presión, en el siguiente minuto se ejerció presión de 15 Tons, y finalmente se pasaron a la prensa fría por 5 min a 25 Tons.

Una vez obtenidas las placas de las diferentes formulaciones se cortaron con una sierra circular Delta Mod. 28-150 para reducir el tamaño y finalmente se usó un maquinador de probetas CEAST Mod. CEF-82 para obtener especímenes para pruebas de resistencia al impacto, con las siguientes dimensiones finales: 1/2 x 1/8 x 2 1/2 pulgadas.

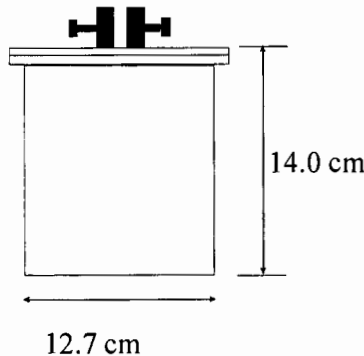
## 7.2 Irradiación gamma

### 7.2.1 Dosimetría del irradiador Transelektro LGI-01

#### 7.2.1.1 Descripción de equipo

- Cámara de irradiación.

Esta integrada por un recipiente cilíndrico de aluminio, un empaque de neopreno y una tapa de acero inoxidable que se fija al recipiente por medio de tornillos. La tapa tiene dos válvulas a las que se le conectan mangueras, una para crear vacío o adicionar argón y la otra para observar la presión con un manómetro. La Figura 6 muestra el esquema de la cámara de irradiación.

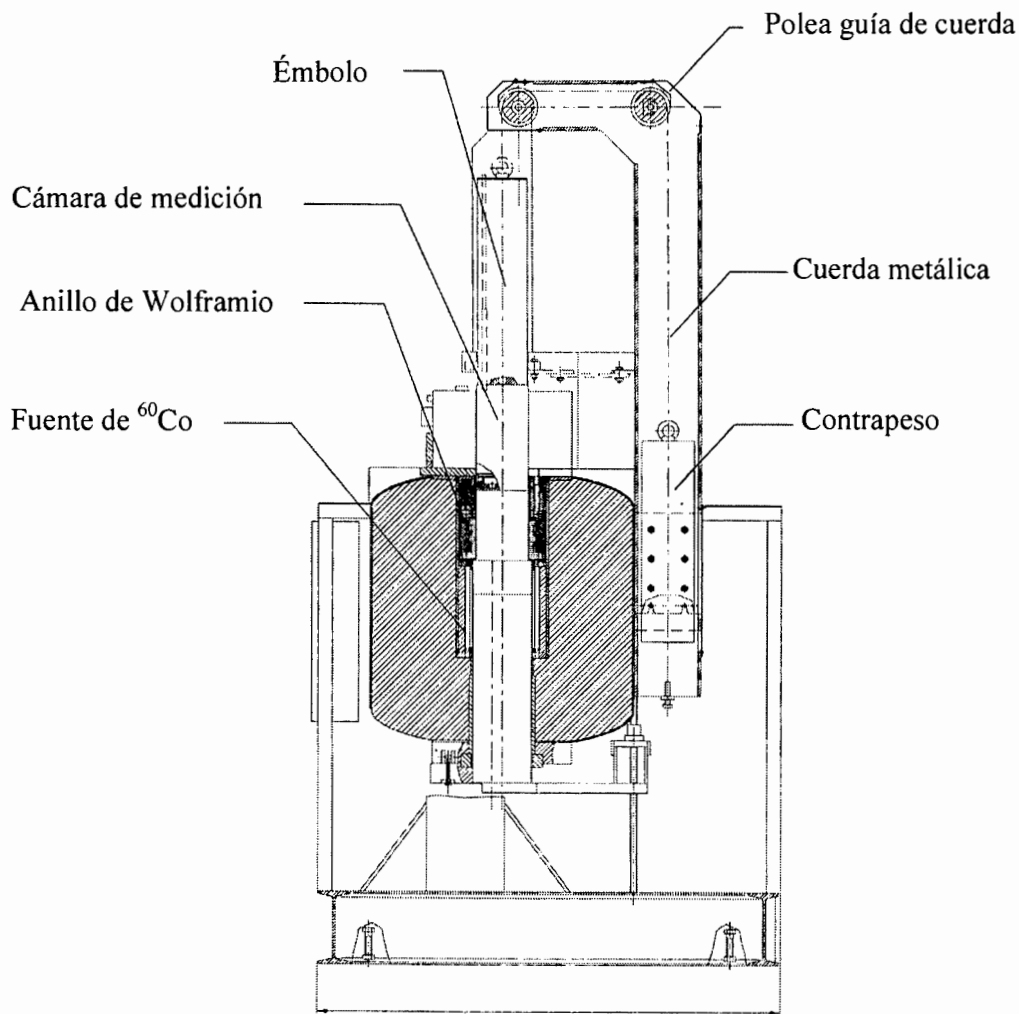


**Figura 6.** Esquema de la cámara de irradiación

- Irradiador

Para la etapa de irradiación gamma del proyecto se empleó el irradiador de investigación autoblandado TRANSELEKTRO LGI-01 IZOTOP, cuyas componentes principales se muestran en la Figura 7. Cuenta con una fuente de radiación cilíndrica, integrada por 12 lápices sellados de  $^{60}\text{Co}$  del tipo CoS-44HH dentro de un blindaje de plomo. En la parte inferior de la fuente se encuentra la zona de irradiación, que cuenta con un émbolo para el transporte vertical del material a irradiar; el ascenso y descenso de dicho émbolo se realiza de modo manual o automático, controlando el tiempo de irradiación mediante dos cronómetros ubicados en la consola.

Las características principales de este irradiador son: Actividad del  $^{60}\text{Co}$  en agosto 30 de 1999 de 42.5 TBq y su sistema eléctrico trabaja a 220 V

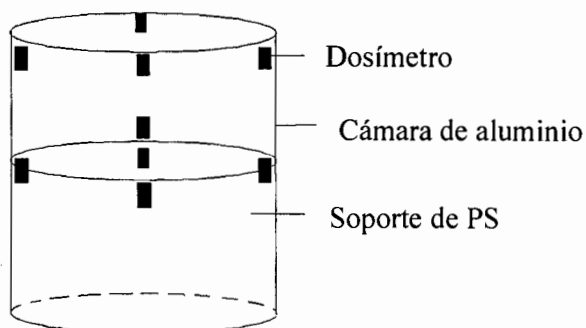


**Figura 7.** Esquema del irradiador TRANSELEKTRO LGI-01

### 7.2.1.2 Dosimetría

Al irradiar un material debe conocerse previamente la rapidez de dosis del irradiador. Dicha evaluación se llevó a cabo en el irradiador TRANSELEKTRO LGI-01 utilizado para nuestras muestras. Se emplearon nueve dosímetros cilíndricos de acrílico rojo L8-C1, apropiados para dosis altas de radiación gamma, los cuales se oscurecen con la radiación y el cambio de color se evalúa en un espectrofotómetro a 520 y 524 nm.

Los dosímetros fueron colocados dentro de la cámara de irradiación que está integrada por un recipiente cilíndrico de aluminio, un empaque de neopreno, un soporte de poliestireno y una tapa de acero inoxidable. En la Figura siguiente se observa la ubicación de los dosímetros dentro de la cámara de irradiación.



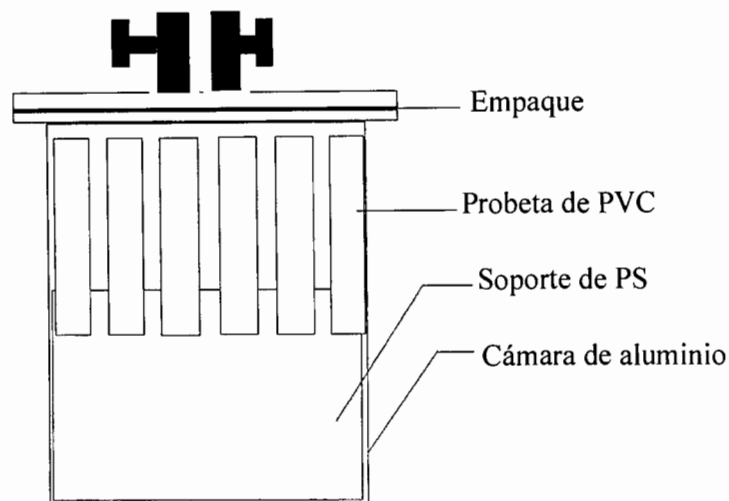
**Figura 8.** Posición de los dosímetros dentro de la cámara de irradiación

Los dosímetros fueron irradiados durante 5 horas y evaluados en dos espectrofotómetros visibles BC-2, cuyos datos se correlacionan con sus correspondientes tablas de calibración (520 y 524) en función del equipo al que pertenecen. La rapidez de dosis fue calculada dividiendo la dosis obtenida en las tablas de calibración entre el tiempo de irradiación de los dosímetros.

La tasa de dosis promedio calculada que se consideró como referencia fue de 3.898 kGy/h para el 8 de septiembre del 2005.

### 7.2.2 Irradiación de muestras

Se fijaron seis probetas de PVC rígido de cada una de formulaciones en el portamuestras, con ayuda de un soporte de poliestireno en el interior de la cámara de irradiación. Las probetas fueron colocadas según se muestra en la Figura 9.



**Figura 9.** Esquema de la posición de las probetas dentro de la cámara de irradiación

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

Una vez que se selló la cámara de irradiación, se ajustó una manguera a una de las válvulas conectada a una bomba de vacío, mientras que en la otra válvula se le conectó un manómetro, para posteriormente abrir ambas válvulas y crear un vacío de aproximadamente  $10^{-3}$  lb/in<sup>2</sup>. Posteriormente, la manguera que estaba conectada a la bomba de vacío se cerró y se conectó a un tanque de argón de ultra alta pureza para crear una atmósfera inerte dentro de la cámara. La presión final en el interior de la cámara de reacción fue de 1.6 lb/in<sup>2</sup>.

Cuando la presión en el interior de la cámara de irradiación fue estable, es decir, que no se encontraron fugas, se llevó la cámara al irradiador TRANSELEKTRO LGI-01. Al sacar la cámara del irradiador, ésta se conectó nuevamente a una de las válvulas del manómetro, para confirmar que la presión de argón se mantuvo constante. Con esta verificación se dio por concluida la irradiación del grupo de probetas y se preparó la cámara para el siguiente grupo de ellas.

Se irradiaron tres grupos de muestras de PVC, uno para cada una de las tres dosis diferentes: 50, 75 y 100 kGy. En la Tabla 2 se muestran los tiempos de irradiación para cada una de las dosis empleadas.

**Tabla 2.** Tiempos de irradiación

<b>Dosis (kGy)</b>	<b>Tiempo (h)</b>
50	12.78
75	19.17
100	25.57

### 7.3 Irradiación con electrones acelerados

#### 7.3.1 Dosimetría del acelerador de electrones Dynamitron

La dosimetría del acelerador de electrones se llevó a cabo usando dosímetros de película de tinte radiocrómico (Ris0 B3) que son susceptibles a la luz UV. Se realizó en el sistema de transportación por carros con una probeta del mismo material que se iba a irradiar.

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

La energía del haz de electrones fue de 5 MeV, una constante de proporcionalidad (K) de 27 kGy((ft/min)/mA) y barrido de ventana del 100% de tal forma que se calculó la velocidad del carro que transportaba la muestra usando la siguiente fórmula:

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

Donde:

V = velocidad del transportador

K = constante de proporcionalidad

I = corriente

D = dosis

Se empleó un corriente de 30 mA y la dosis que se usó fue de 25 kGy. La Tabla 3 muestra los pasos que fueron requeridos para obtener la dosis deseada a una velocidad calculada de 32.4 ft/min.

**Tabla 3.** Vueltas bajo el haz de electrones acelerados para obtener la dosis requerida

Dosis requerida (kGy)	Pasos bajo el haz
25	1
50	2
75	3
100	4

Posteriormente los dosímetros de cada corrida se colocaron en una estufa a 60°C por 15 minutos para que se estabilizaran, ésto por recomendación del personal de la planta para homogeneizar las condiciones de lectura. Después se introdujo uno a uno en una celda para ser leídos en un espectrofotómetro de luz UV Genesis 20 a una longitud de onda de 554 nm y las absorbancias registradas fueron procesadas por un programa desarrollado en las mismas instalaciones del acelerador el cual calculaba la dosis recibida. Por cada corrida se obtuvo un promedio de dosis y la dosis total fue de 22 kGy por paso bajo el haz de electrones. Para obtener la dosis deseada se volvió a calcular la velocidad del transportador recalculando el valor de la constante de proporcionalidad con el nuevo valor de dosis y finalmente se obtuvo una velocidad de 28.5 ft/min. La dosis obtenida después de leer nuevamente los dosímetros fue de 24.6 kGy.



### 7.3.2 Irradiación de muestras

Finalmente, después de las pruebas selectivas, las condiciones de la irradiación de las muestras fueron: energía de 3 MeV, corriente de 30 mA, velocidad del carro transportador de 28.5 ft/min y un barrido de ventana del 100 %.

Las probetas fueron colocadas sobre una base de cartón y nuevamente con un grupo de dosímetros para monitorear la dosis total y el número de vueltas bajo el haz de electrones corresponden a los ya mencionados en la Tabla 3.

### 7.4 Caracterización de muestras tratadas con radiación ionizante

#### 7.4.1 Porciento de Gel

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

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

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

#### **7.4.2 Evaluación de color**

Para esta prueba se tomó una fotografía digital de las diferentes formulaciones para posteriormente hacer un muestreo en 10 puntos diferentes de cada una de las formulaciones tratadas con radiación ionizante y obtener un promedio de los diferentes componentes del color (rojo, azul y verde) los cuales tienen una escala que va de 0 a 255.

#### **7.4.3 Índice de amarillamiento (YI)**

Para la evaluación de la formación de color amarillo en las muestras tratadas fue necesario usar un colorímetro Color Eye Mod. XTH de acuerdo a la norma ASTM D-1925, el cuál se colocó primero sobre un blanco para calibrar y después sobre las muestras irradiadas.

Este equipo viene provisto del software OPTIVIEW el cuál convierte la señal analógica del colorímetro en una digital para que pueda ser monitoreada electrónicamente.

#### **7.4.4 Luminiscencia**

Para corroborar la aparición de color que está determinado por la aparición de especies cromofóricas que se generan en un proceso degradativo se emplea la técnica de luminiscencia en la cual es de esperarse que dichas especies se exciten a cierta longitud de onda.

Se colocó cada muestra previamente molida en una celda provista de una ventana de vidrio de cuarzo, por el cual se le incidió un 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 8.0 y una abertura de emisión de 2.5. El equipo utilizado fue un Espectrofotómetro de Luminiscencia Perkin Elmer Modelo LS50B.

#### 7.4.5 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Las muestras previamente molidas fueron analizadas en un Espectrofotómetro Infrarrojo Nicolet Nexus 470 FT-IR E.S.P usando el accesorio de ATR (reflectancia total atenuada). De los espectros obtenidos se calcularon los índices de peróxidos, carbonilos y polienos, poniendo la línea base en cero y midiendo la absorbancia de sus respectivas bandas. Para el índice de peróxidos (I.P.) se utilizó la banda a  $3429\text{ cm}^{-1}$ , para el índice de carbonilos (I.C.) se utilizó la banda de  $1799\text{ cm}^{-1}$  y la banda en  $1600\text{ cm}^{-1}$  para el índice de polienos (I.D.), como banda de referencia la de  $880\text{ cm}^{-1}$ .

#### 7.4.6 Resistencia al Impacto

Para esta prueba se utilizó un probador de impacto Izod, bajo la norma ASTM D-256, se evaluaron las diferentes formulaciones irradiadas, haciendo uso de un péndulo con una capacidad de 2.7 Joules. Previamente a la prueba, la ranura de las probetas se llevó a cabo en un equipo maquinador de muestras marca Custom Scientific Instrument (CSI) Mod. CS-93E.

#### 7.4.7 Temperatura de ablandamiento Vicat

Este método de ensayo consiste en la determinación de la temperatura a la cual una aguja penetra 1 mm dentro del espesor de una muestra bajo una fuerza de 49.05 N. Esta prueba fue hecha bajo la norma NMX-E-213-CNCP-2004.

Se colocó una probeta dentro del portamuestras del equipo TINUS OLSEN No. 135096, y se encendió el baño recirculador que contenía aceite de silicón (polidimetil siloxano) hasta observar que penetrara 1 mm de la aguja en la muestra y se registró la temperatura para cada una de las formulaciones.

#### 7.4.8 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

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

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

#### 7.4.9 Evolución de HCl

Esta prueba se realizó en un baño recirculador con aceite de silicón para altas temperaturas en el cual se introdujo un tubo portamuestras conteniendo 1 g de muestra en polvo; junto al tubo se acopló un serpentín para precalentar el flujo de aire de 100 mL/min empleado como flujo de arrastre del HCl liberado. Para controlar el flujo del aire se utilizó un rotámetro y una válvula reguladora, las cuales estuvieron unidas al serpentín con mangueras flexibles. La temperatura se mantuvo constante a 180°C. El HCl liberado burbujeaba en una celda conteniendo 100 ml de una solución de KCl 0.1 M. Esta celda fue continuamente monitoreada por un sistema de cómputo que daba seguimiento a la evolución del HCl. Dicho sistema consistió de un electrodo como censor 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 10 muestra el sistema para la obtención de la evolución del HCl.

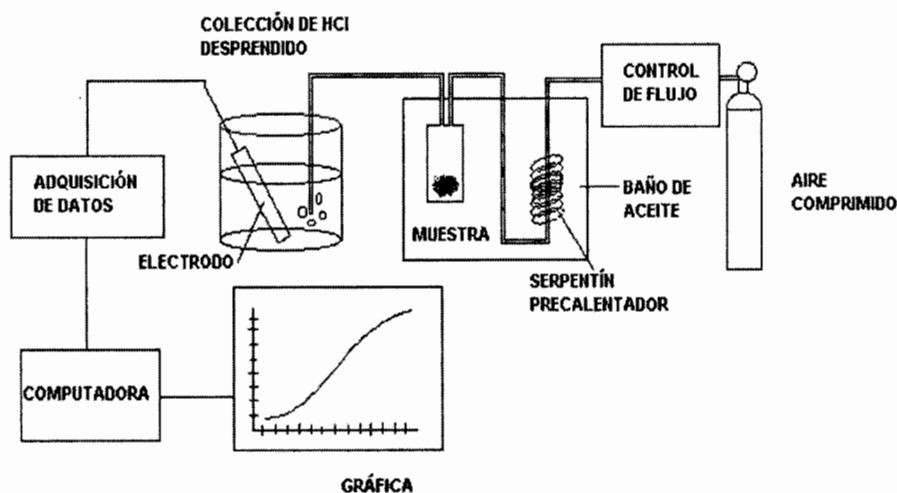


Figura 10. Esquema del sistema de evaluación de la evolución de HCl.

#### 7.4.10 Energías de Activación

Como resultado de los estudios con irradiación gamma y electrones acelerados, se seleccionaron sólo algunas formulaciones de la etapa de electrones acelerados que respondieron a las pruebas realizadas con buenos resultados para ser evaluadas por esta técnica. Para la realización de las energías de activación ( $E_a$ ) fue necesario utilizar un equipo de Análisis Termogravimétrico (TGA) DuPont Mod. 951, haciendo uso de cinco diferentes rampas de calentamiento: 2.5, 5, 10, 15 y 20 °C/min en un intervalo de temperatura de 35 a 600 °C, manteniendo un flujo constante de nitrógeno de 60 mL/min, con el fin de conocer la energía (temperatura) necesaria para activar el proceso de degradación o eliminación de HCl, todo esto de acuerdo a la norma ASTM E-1641.

## 8. Resultados y discusiones

### 8.1 Caracterización de muestras

#### 8.1.1 Porciento de gel

Como resultado del tratamiento con radiación ionizante el PVC se entrecruza formando redes interpenetradas entre las mismas cadenas del polímero y creando geles, debido a esto la solubilidad del polímero decrece notoriamente. Por lo tanto la fracción insoluble en THF corresponde al porciento de gel y de esta manera puede ser evaluado el grado de entrecruzamiento relativo. Sin embargo, el incremento en la fracción insoluble no precisamente se debe al entrecruzamiento de las cadenas de PVC con el monómero trifuncional, también puede ser debido a que una parte del polímero sufre una degradación durante el proceso de irradiación.

La Figura 11 muestra los resultados de porciento de gel para las muestras tratadas con radiación gamma a diferentes dosis. Las formulaciones que no fueron irradiadas tienen un bajo contenido de entrecruzamiento y para todos los casos, conforme se incrementa la dosis de irradiación también aumenta el porcentaje de gel en las muestras. Las formulaciones que contienen agente entrecruzante F1T y F2T muestran valores más altos en el porciento de gel, lo que indica que el TMPTMA si está actuando de acuerdo a lo esperado.

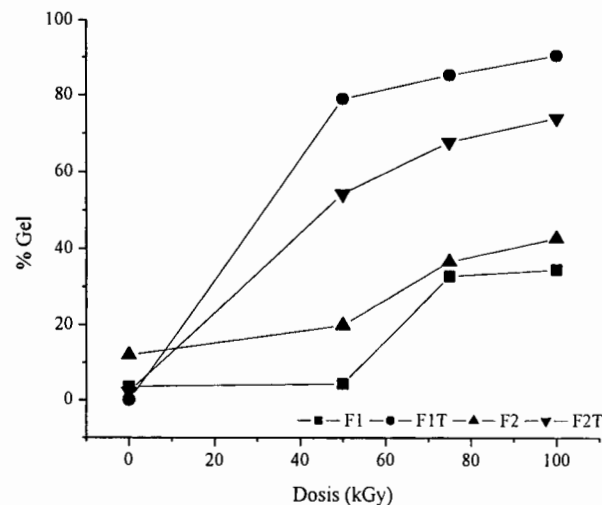
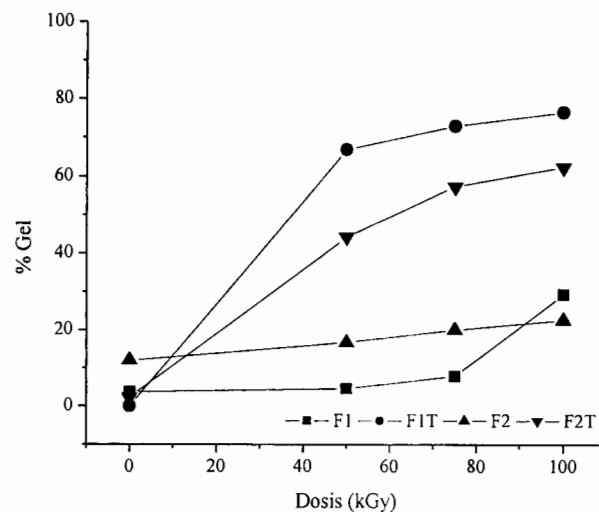


Figura 11. Porciento de gel de las formulaciones irradiadas con fotones gamma

Por otra parte en la Figura 12 se pueden apreciar los resultados obtenidos para las formulaciones irradiadas con electrones acelerados. Se observa que las formulaciones sin agente entrecruzante se mantienen en niveles bajos en valores de gel, con respecto a las muestras no irradiadas; por otro lado, las formulaciones con agente entrecruzante vuelven a incrementar significativamente el porcentaje de entrecruzamiento, siendo para la formulación con estabilizador de estaño (FIT) la más alta con un 80 por ciento a 100 kGy de dosis absorbida.

Es notorio observar que la formulación estabilizada con Ca/Zn siempre obtiene valores de entrecruzamiento inferiores a la estabilidad con estaño, probablemente como consecuencia de la mayor estabilidad de éste último material durante el procesamiento.<sup>51</sup> También es claro que el tratamiento con radiación gamma promueve la obtención de niveles más altos de porcentaje de gel, debido a que el tiempo de radiación tuvo una mayor duración para alcanzar las dosis propuestas y considerando que se realizaron en atmósfera inerte, el material tiene mayores posibilidades de entrecruzarse.



**Figura 12.** Porcentaje de gel de las formulaciones irradiadas con electrones acelerados

### 8.1.2 Evaluación de color

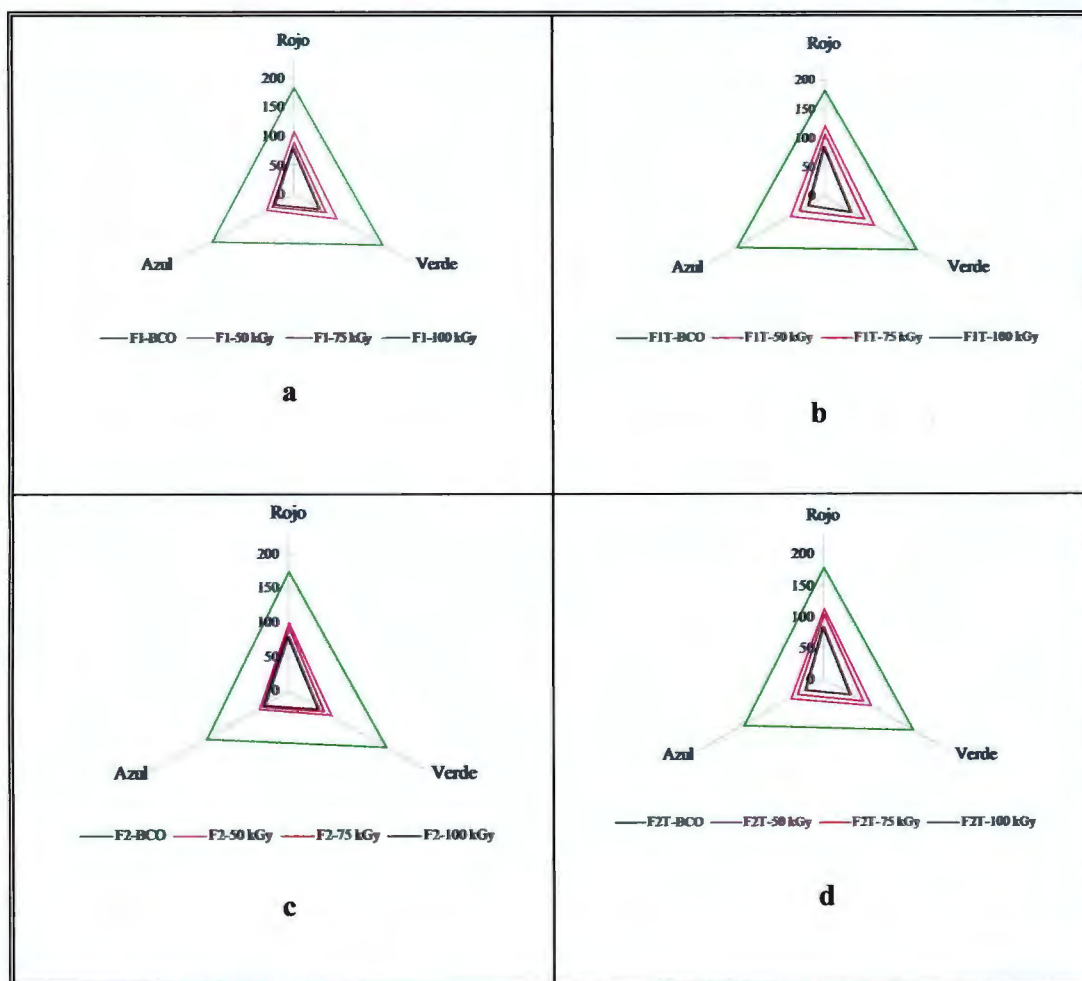
Una manera de evidenciar la formación de secuencias de dobles enlaces en el PVC es monitoreando los cambios de color en las muestras. Para esta prueba se tomaron fotografías digitales y posteriormente se evaluó la pérdida de color utilizando una escala para los colores rojo, azul y verde, con valores en sus ejes que van desde 0 hasta 255; estos extremos corresponden a negro y blanco respectivamente.

En la Figura 13 se muestran los resultados obtenidos después de analizar una fotografía digital de las muestras irradiadas con fotones gamma a dosis de 0, 50, 75 y 100 kGy, donde notoriamente conforme se incrementa la dosis aplicada, el valor se aproxima al 0. Según Gökçel y Balköse<sup>52</sup> el PVC cambia gradualmente de color: blanco-rosa-café-negro dependiendo del número de secuencias de dobles enlaces conjugados en el polímero, lo cual indicaría que el color es consecuencia de la formación de insaturaciones en las muestras irradiadas.

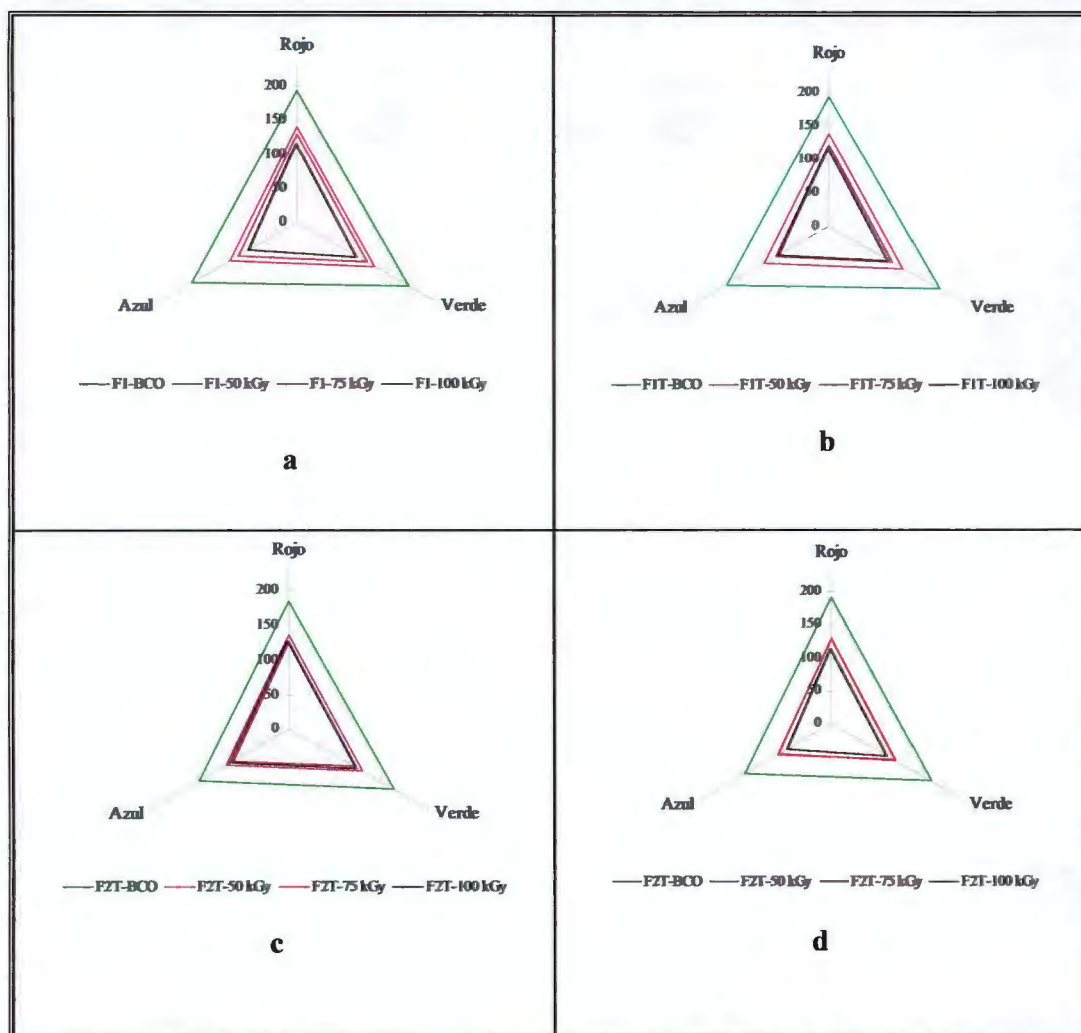
Las muestras no irradiadas tienen un valor aproximado de 175 para los tres colores, ya que el color no es totalmente blanco después del procesado, mientras que para las irradiadas, en todos los casos, los valores están en aproximadamente 100 para el color rojo, 75 para el verde y 50 para el azul. Lo anterior significa que las estructuras poliénicas son muy similares para las dos formulaciones con y sin agente entrecruzante, e irradiadas a cualquiera de las tres dosis aplicadas; sugiriendo que el proceso degradativo es similar para todos los casos.

Para el caso de las formulaciones irradiadas con electrones acelerados, la formación de color sigue una tendencia similar a la de las muestras irradiadas con gammas, aunque los valores obtenidos en sus colores primarios son menores a las anteriores. Para el color rojo se reducen los valores a 130, 110 para el verde y 100 para el azul, obteniéndose un color final más claro de los materiales irradiados con electrones, con respecto a los tratados con gammas. Lo anterior puede observarse en la Figura 14.





**Figura 13.** Evaluación de color para las diferentes formulaciones de PVC irradiadas con fotones gamma

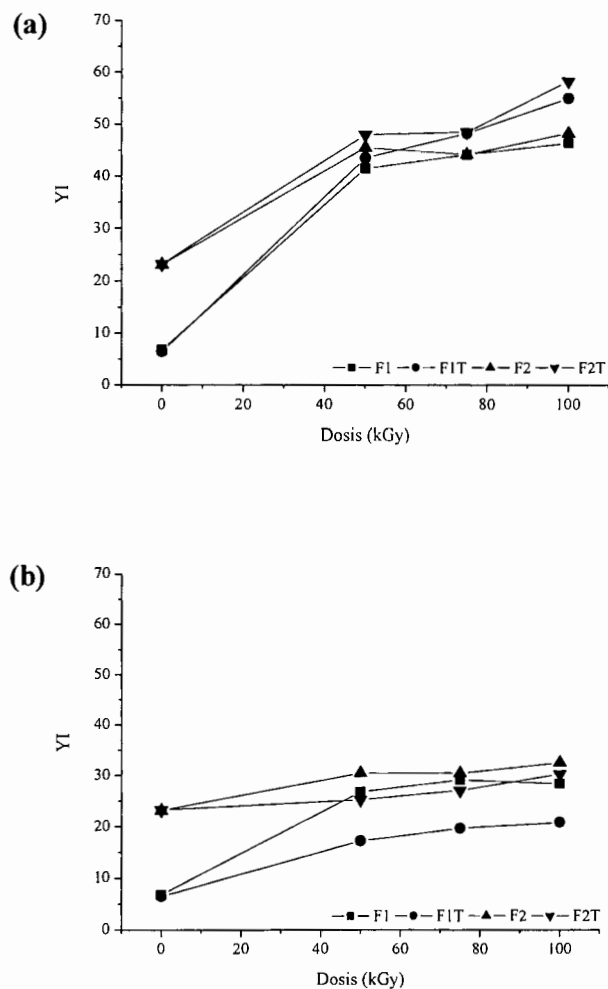


**Figura 14.** Evaluación de color para las diferentes formulaciones de PVC irradiadas con electrones acelerados

### 8.1.3 Índice de amarillamiento (YI)

La técnica de evaluación de color mediante el índice de amarillamiento es muy popular y útil, ya que nos proporciona un indicio directo de la formación de dobles enlaces conjugados. Cuando esta conjugación aumenta, este color se incrementa, pero siempre iniciando con el amarillo. En este caso, las muestras irradiadas no sólo sufren entrecruzamiento, también se presenta un cierto nivel de degradación que puede monitorearse por este método. También se utiliza para corroborar los resultados observados en la técnica anterior.

La Figura 15 nos muestra los resultados obtenidos para las formulaciones irradiadas, tanto con radiación gamma como con electrones. Se observa que la irradiación con electrones acelerados promueve una menor generación de amarillamiento en las formulaciones con respecto al tratamiento con fotones gamma; este comportamiento puede adjudicarse al tiempo total de tratamiento que sufrieron las muestras tanto en un sistema como en el otro, ya que el tiempo bajo utilizado para el tratamiento con electrones no promueve de manera importante la generación de los grupos cromóforas que ocasionan el amarillamiento.



**Figura 15.** Índice de amarillamiento (YI) de las formulaciones de PVC expuestas a la radiación ionizante. (a) radiación gamma (b) electrones acelerados

También es claro observar que la formulación de estaño tiene valores más bajos de amarillamiento en comparación con las estabilizadas con Ca/Zn, incluso desde el inicio de la gráfica a 0 kGy, lo cual puede atribuirse a que desde el proceso de extrusión hubo una cierta degradación, debida a las altas temperaturas de procesamiento, para esta última formulación.

#### 8.1.4 Luminiscencia

La Figura 16 muestra los espectros de luminiscencia a dos longitudes de onda de excitación (280 y 360 nm) para las cuatro formulaciones tratadas con radiación gamma. La finalidad de excitar a una longitud de onda baja (280nm), es observar si hay presencia de cadenas de polienos cortos, es decir secuencias de 2 a 4 dobles enlaces.<sup>26, 53</sup> Para este caso, las formulaciones sin irradiar muestran originalmente señales de emisión entre 375 y 450nm, lo que indica que existe presencia de dobles enlaces desde la etapa de procesamiento del material. Conforme se irradió el material, se observó que se fue reduciendo la intensidad de la señal original, sin embargo sigue existiendo una señal significativa que indica la presencia de los dobles enlaces en la muestra.

La aparición de polienos cortos antes de cualquier tratamiento, puede deberse a su formación durante el procesamiento aplicado a las formulaciones para preparar las probetas, que seguramente produce un nivel bajo de degradación. Otra posibilidad es que el material presente esta señal, puede ser que sean conjugaciones de 2-3 dobles enlaces unidos a una estructura más rígida, como anillos aromáticos o compuestos carbonílicos, según estudios previos en materiales similares<sup>53</sup>

Por otro lado, al excitar en una longitud de onda alta (360 nm) las señales de emisión aparecen centradas entre 400 y 550 nm, correspondientes a cadenas largas de secuencias de dobles enlaces (7-9 conjugaciones). Para las formulaciones con estabilizador de estaño se observa que las intensidades de dichas bandas son muy intensas, particularmente para la que fue irradiada a 75 kGy. Las formulaciones con estabilizador térmico de Ca/Zn presentan bajas intensidades en esta región y están por debajo de la señal de las muestras sin irradiar, sin embargo esto no significa que no haya existencia de polienos largos.

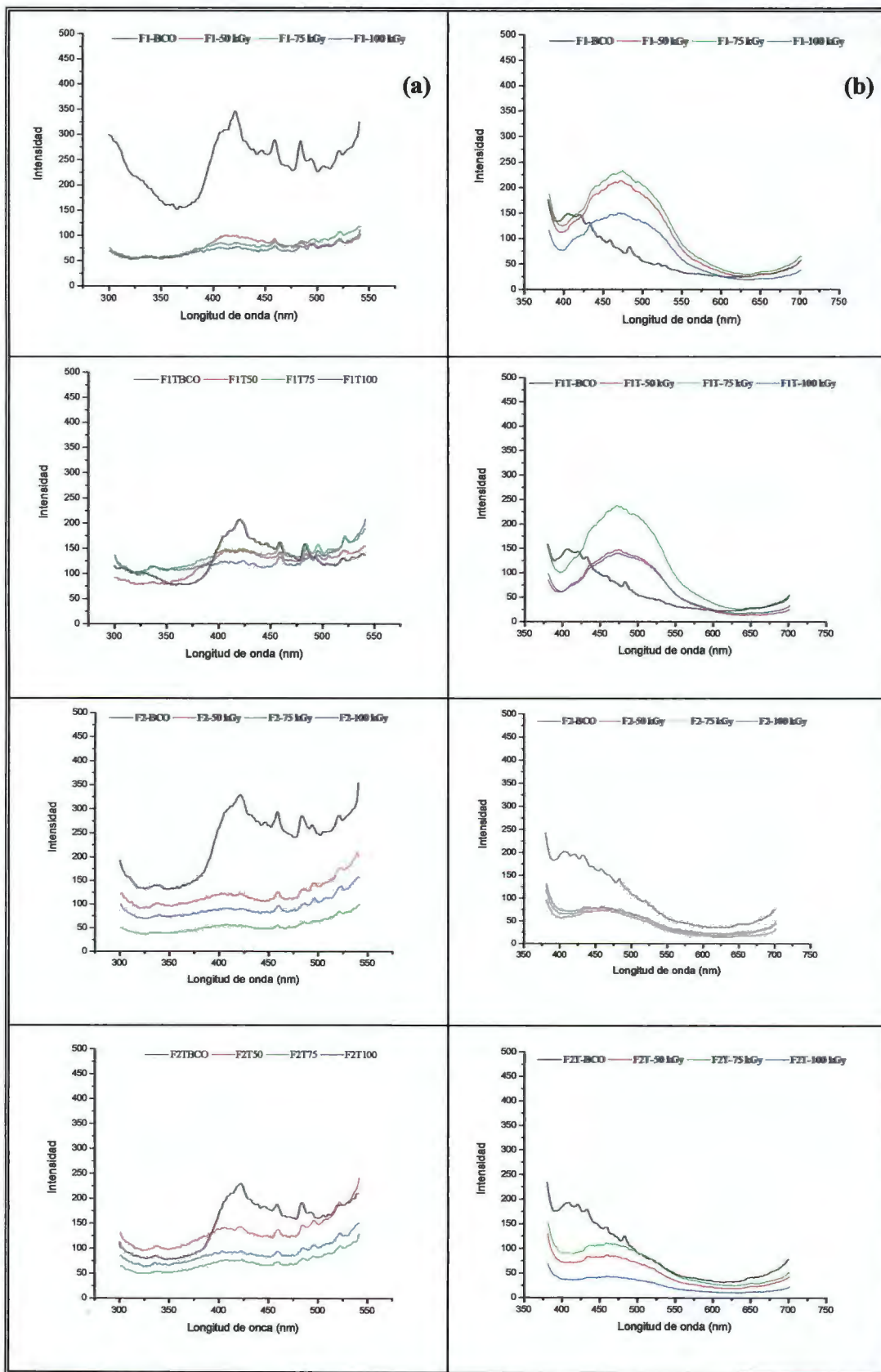


Figura 16. Espectros de luminiscencia para las formulaciones irradiadas con fotones gamma. (a) 280nm (b) 360 nm

La Figura 17 muestra los resultados obtenidos en la prueba de luminiscencia para las muestras irradiadas con electrones acelerados. De igual manera que con las muestras tratadas con radiación gamma, fueron empleadas dos longitudes de onda de excitación para dicho análisis. Al emplear una longitud de onda baja puede apreciarse que existe un incremento muy significativo en la intensidad de las bandas, principalmente para las formulaciones que contienen estaño como estabilizador térmico. La formulación F1 después de haber sido irradiada con una dosis de 50 kGy muestra una señal intensa por encima de la formulación sin irradiar, así como la misma formulación pero con agente entrecruzante a los 75 kGy.

Lo anterior se atribuye a la mayor formación de polienos cortos, que muy probablemente se deba al incremento de temperatura en las muestras durante el tratamiento con electrones acelerados. Por otro lado, las formulaciones con estabilizadores de Ca/Zn también forma bandas similares que corresponden a secuencias poliénicas de la misma longitud, aunque en la figura no se observa un incremento tan significativo, debido a que las escalas no son cuantitativas. No se puede realizar un estudio cuantitativo ya que la escala depende en gran medida de la geometría de las muestras sólidas y por que debido al alto nivel de entrecruzamiento, estas pruebas no pueden hacerse en solución para obtener este tipo de resultados. Los resultados son muy similares para la longitud de onda de excitación alta (360 nm).

Independientemente de la intensidad de las bandas con respecto a las diferentes dosis de irradiación tanto para gammas como con electrones acelerados, se observa claramente que existe un efecto considerable en la aparición de bandas que están relacionadas con la formación de secuencias de dobles enlaces conjugados tanto de cadena corta como larga y que definitivamente están relacionados con la aparición de color, muy probablemente como indicio de la degradación que sufre el material al ser tratado con radiaciones ionizantes.<sup>26</sup>

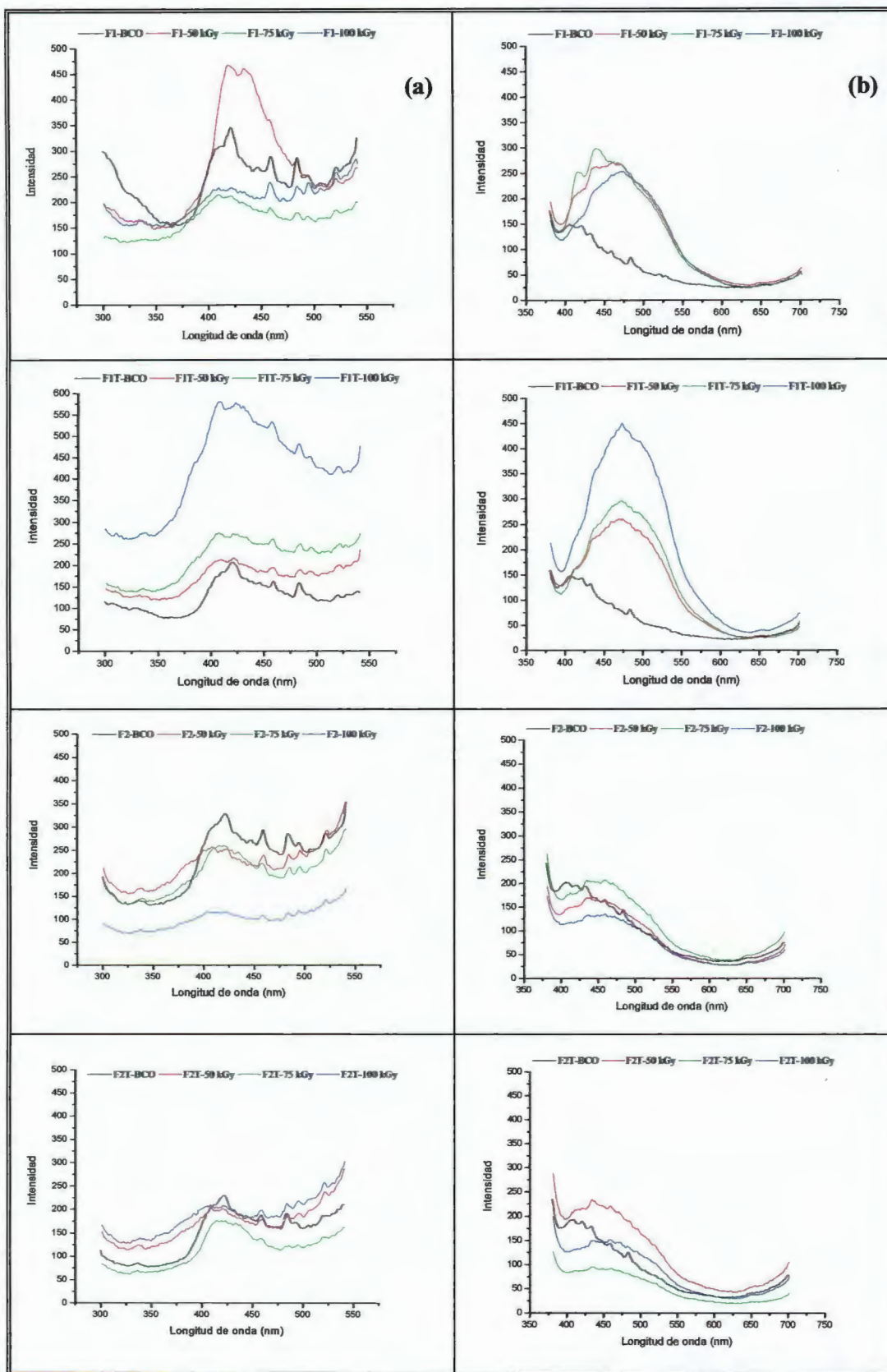
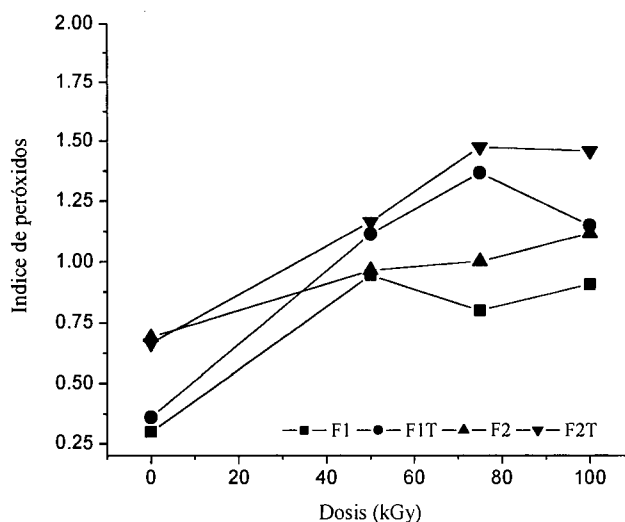


Figura 17. Espectros de luminiscencia para las formulaciones irradiadas con electrones acelerados. (a) 280 nm (b) 360 nm

### 8.1.5 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Después de obtener el espectro de FTIR correspondiente a cada una de las cuatro formulaciones y a las diferentes dosis de irradiación (gamma y electrones acelerados), se dio seguimiento a la aparición de bandas correspondientes a grupos peróxido ( $-\text{OOH}$ ) en la región de  $3426\text{ cm}^{-1}$ , grupos carbonilo ( $-\text{C}=\text{O}$ ) en  $1799\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a grupos oxidados dentro del polímero y finalmente se monitoreó también la banda correspondiente a dobles enlaces ( $\text{C}=\text{C}$ ) en la región de  $1575\text{ cm}^{-1}$ . Esta técnica de espectroscopía infrarroja ayuda a monitorear la degradación térmica en polímeros<sup>54</sup> por medio del análisis del crecimiento de dichas bandas.

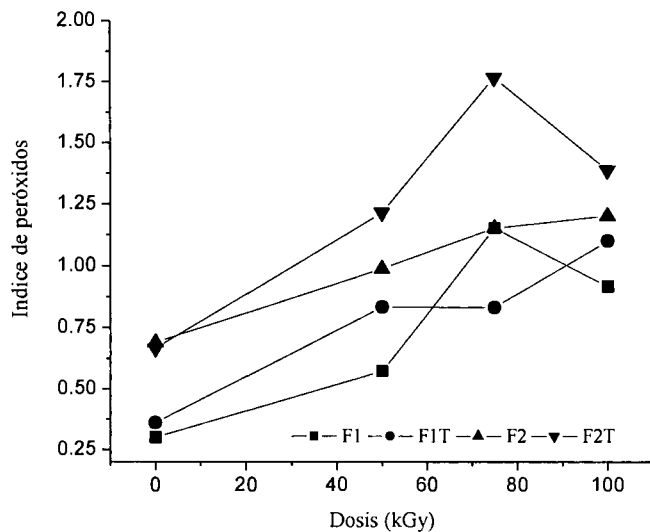
Para estudiar de manera más profunda el comportamiento de los grupos oxidados se evaluó el índice de peróxidos (Figura 18) donde se puede apreciar claramente que existe un incremento de los grupos  $-\text{OOH}$  conforme se va incrementando la dosis de irradiación, siendo evidente que para las formulaciones estabilizadas con  $\text{Ca}/\text{Zn}$  hay mayor cantidad de dichos grupos, con respecto de los estabilizados con  $\text{Sn}$ . La presencia de especies oxidadas en las muestras irradiadas con rayos gamma en atmósfera de argón, indican que durante la etapa de procesado hubo una degradación oxidativa, de aquí la presencia de oxígeno en las diferentes etapas de irradiación gamma.



**Figura 18.** Índice de peróxidos en la banda de  $3429\text{ cm}^{-1}$  a las diferentes dosis de radiación gamma



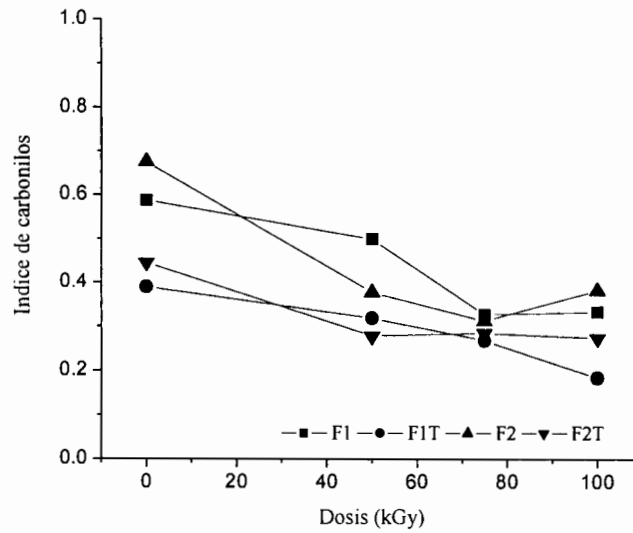
Por otra parte, la Figura 19 presenta los resultados para las mismas formulaciones, en este caso irradiadas con electrones acelerados y se observa una tendencia similar a las anteriores. Las formulaciones estabilizadas con estaño están por debajo de las que contienen Ca/Zn, lo que serviría para comprobar que el mercapturo de butil estaño protege de manera más eficiente a las muestras de la degradación térmica.<sup>55</sup>



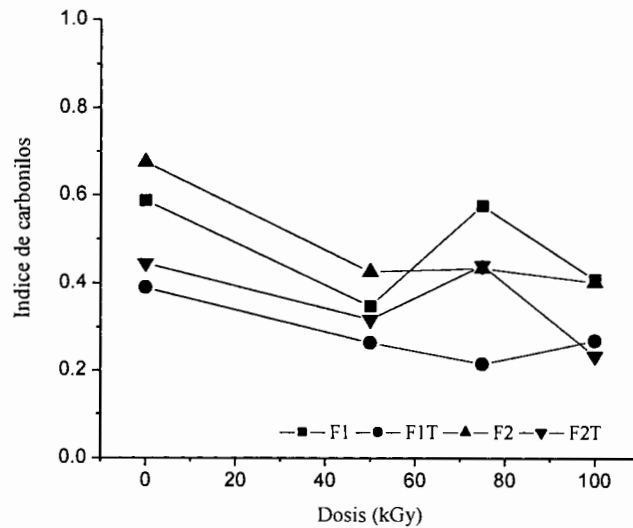
**Figura 19.** Índice de peróxidos en la banda de 3429 cm<sup>-1</sup> a las diferentes dosis de radiación con electrones acelerados

Se puede apreciar que las formulaciones irradiadas con electrones acelerados tienen valores más altos que las que fueron tratadas con radiación gamma, esto es debido a que durante la etapa de irradiación gamma las muestras se mantuvieron siempre bajo una atmósfera inerte (no oxidativa), a diferencia de las muestras que se trataron con electrones acelerados. Estas especies oxidadas se forman en la primera etapa del mecanismo de oxidación y sirven para generar compuestos más específicos como son los carbonílicos, aunque algunas veces pueden desaparecer mediante reacciones alternas.

Del mismo modo, las Figuras 20 y 21 muestran los resultados de los índices de carbonilos para las formulaciones irradiadas con rayos gamma y electrones acelerados respectivamente. Ambas tienen una tendencia a disminuir conforme se incrementa la dosis y esto es debido a que los grupos carbonilos no son estables y son puntos que promueven el entrecruzamiento.



**Figura 20.** Índice de carbonilos en la banda de  $1799\text{ cm}^{-1}$  a las diferentes dosis de radiación con fotones gamma

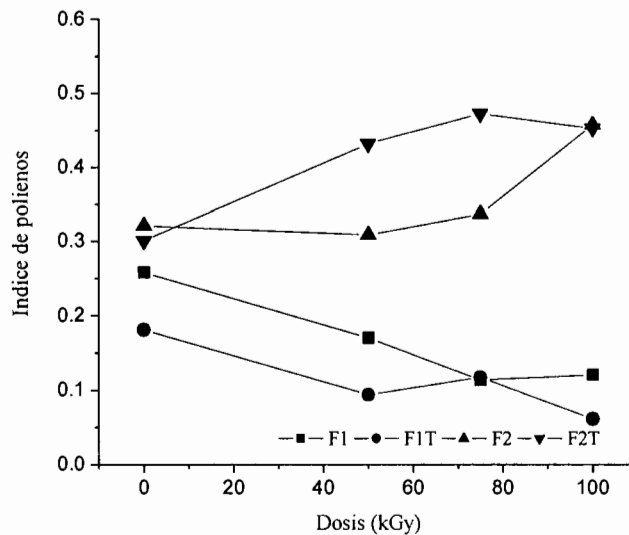


**Figura 21.** Índice de carbonilos en la banda de  $1799\text{ cm}^{-1}$  a las diferentes dosis de radiación con electrones acelerados

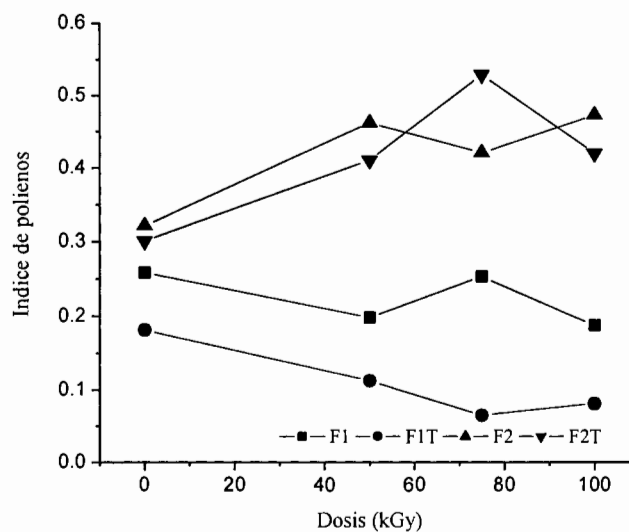
La razón de que las especies correspondientes a grupos carbonílicos presenten niveles importantes antes de ser irradiados, se debe a la presencia del agente entrecruzante en las formulaciones y a las especies formadas durante el procesado de los materiales; así mismo, estos compuestos siempre van en decremento por que el TMPTMA se está

consumiendo durante la irradiación, en mayores cantidades a dosis altas, y no existe formación de parte de los peróxidos para compensar la disminución.

Finalmente los resultados obtenidos con el seguimiento de la señal de  $1575\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la formación de dobles enlaces, se muestran en la Figura 22 para las formulaciones irradiadas con radiación gamma y en la Figura 23 para las irradiadas con electrones acelerados.



**Figura 22.** Índice de polienos en la banda de  $1575\text{ cm}^{-1}$  a las diferentes dosis de radiación con fotones gamma

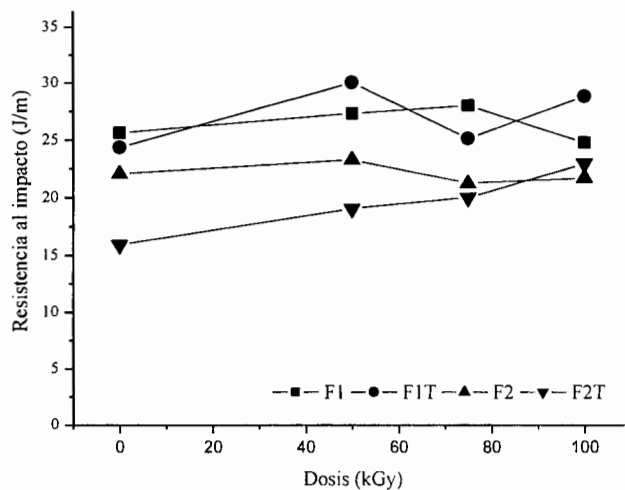


**Figura 23.** Índice de polienos en la banda de  $1575\text{ cm}^{-1}$  a las diferentes dosis de radiación con electrones acelerados

Las formulaciones que contienen estaño para ambos tratamientos muestran que conforme se va incrementando la dosis de irradiación disminuye notablemente la cantidad de dobles enlaces; por otra parte, para las formulaciones de Ca/Zn muestran una tendencia a aumentar. Debe mencionarse que las formulaciones que contienen agente entrecruzante, específicamente las de estaño (F1T), tienen menores absorbancias en esa región de dobles enlaces. Lo anterior corrobora lo mencionado previamente, donde se obtiene una mejor estabilidad empleando aditivos de estaño; también nos sugiere que por alguna razón la formulación de Ca/Zn no promueve de una manera eficiente el entrecruzamiento de cadenas poliénicas con el TMPTMA, de tal manera que el polímero contiene una buena cantidad de dobles enlaces sin reaccionar, con respecto a la formulación estabilizada con el sistema de estearatos metálicos.

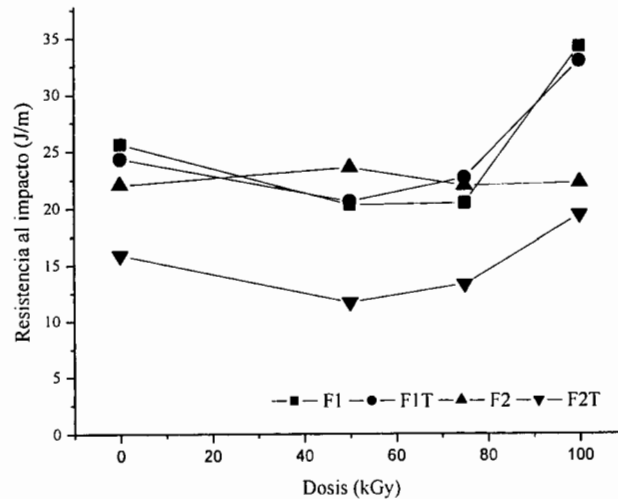
### 8.1.6 Resistencia al impacto

En la Figura 24 se puede apreciar la resistencia al impacto de las muestras irradiadas con rayos gamma respecto a las dosis empleadas, para las cuatro formulaciones de PVC con diferente estabilizador y contenido de agente entrecruzante. Es evidente que para las formulaciones que contienen TMPTMA hay una disminución notable en la resistencia al impacto, con respecto a las muestras de referencia, antes de la irradiación, ya que éste actúa como plastificante dentro de la resina. Sin embargo, a los 50 kGy se observa como hay un incremento significativo en el valor de la propiedad, a diferencia de las que no contienen agente entrecruzante, que se mantienen en niveles similares.



**Figura 24.** Efecto de la resistencia al impacto de las cuatro formulaciones con relación a las dosis empleadas expuestas a radiación gamma

Para las formulaciones irradiadas con electrones acelerados (Figura 25), se observa que la tendencia de la formulación con estabilizador de Ca/Zn y sin agente entrecruzante, se mantiene en el mismo intervalo, con respecto al valor de su misma muestra sin irradiar; por otro lado, la que contiene el TMPTMA tiende a reducir el valor de resistencia al impacto a la dosis de 50 kGy, pero se incrementa con las dosis mayores. El beneficio de utilizar el aditivo de estaño en el polímero se observa en los resultados obtenidos a los 100 kGy.



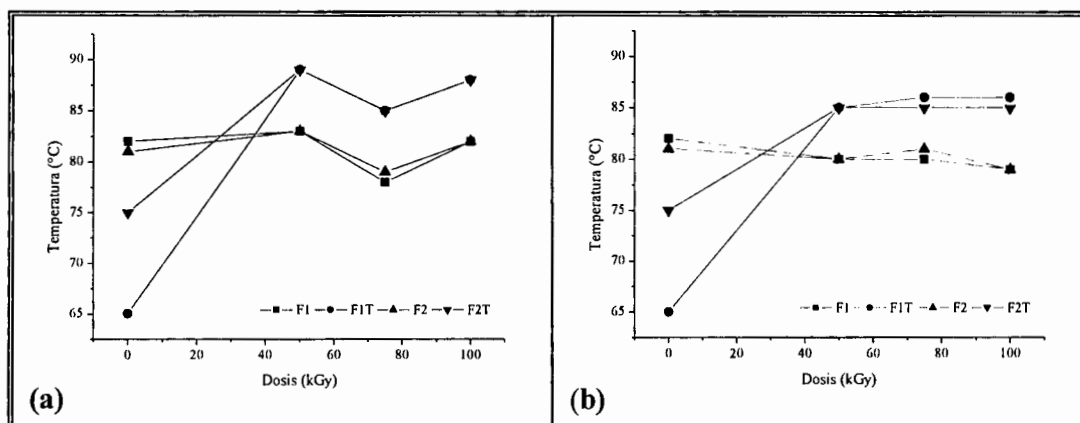
**Figura 25.** Efecto de la resistencia al impacto de las cuatro formulaciones con relación a las dosis empleadas expuestas a radiación con electrones acelerados

El comportamiento anterior puede explicarse considerando que en las reacciones de entrecruzamiento las cadenas se fortalecen unas a otras formando redes poliméricas interpenetradas, adquiriendo la consistencia hulosa característica de materiales de alto impacto al producirse una especie de vulcanización del polímero por el efecto de la exposición a la radiación ionizante.<sup>56</sup>

### 8.1.7 Temperatura de ablandamiento Vicat

La temperatura Vicat es un valor que se utiliza ampliamente en la industria de los polímeros para identificar la propiedad de resistencia térmica de un material a condiciones muy cercanas a una aplicación que involucra temperatura y esfuerzo. Los resultados obtenidos para esta prueba se presentan en la Figura 26, donde se puede observar que el

efecto de adicionar agente entrecruzante es muy significativo para las formulaciones, ya que los valores son notoriamente menores cuando el TMPTMA se encuentra en el material, impartiendo un efecto de plastificación. Una vez que se aplican las dosis de irradiación, las diferencias son aún más notorias, por que las muestras de referencia (F1 y F2), con ambos tratamientos de radiación, no cambian su temperatura Vicat.



**Figura 26.** Efecto de la temperatura de ablandamiento vicat para las formulaciones de PVC irradiadas con: (a) fotones gamma y (b) electrones acelerados

Para el caso de la Figura 26a, es evidente que el tratamiento de ambas formulaciones conteniendo el agente entrecruzante obtienen un incremento óptimo en la temperatura Vicat a los 50 kGy de dosis; particularmente la formulación F1T se incrementa en 25°C aproximadamente, mientras que la formulación F2T se incrementó en 15°C. Por otro lado, para la irradiación con electrones también se observa el beneficio de emplear el agente entrecruzante a la misma dosis de 50 kGy (Figura 26b), después de esta dosis la temperatura de ablandamiento se mantiene constante.

Las formulaciones que estuvieron sometidas a radiación gamma muestran una mayor temperatura Vicat en su dosis óptima (50 kGy), del orden de 90°C, para las dos formulaciones, con respecto a las que fueron irradiadas con electrones acelerados, que solamente se incrementaron hasta los 83°C. Lo anterior nos indica que la propiedad de resistencia mecánica a la temperatura del PVC se mejora sustancialmente si el polímero es irradiado junto con el agente entrecruzante; además nos muestra que la radiación gamma, con su tiempo más largo de exposición y su atmósfera inerte, resulta más conveniente para

aplicar el tratamiento. Esto es una consecuencia del tiempo permitido al material durante el tratamiento, para que se entrecruce correctamente.

### 8.1.8 Análisis dinámico mecánico (DMA)

Los estudios de análisis dinámico mecánico se hicieron con la intención de conocer las propiedades viscoelásticas de las formulaciones, a condiciones de ambiente hasta la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , considerando que el proceso de entrecruzamiento, altera la forma y el valor de esta transición. Se monitorearon los valores de los módulos de almacenamiento ( $E'$ ) y de pérdida ( $E''$ ).

Las Figuras 27 y 28 nos muestran las curvas de módulos para las formulaciones con y sin agente entrecruzante, irradiadas con fotones gamma en atmósfera inerte y electrones acelerados. El inciso (a) de la Figura 27 corresponde al módulo de almacenamiento y nos indica que la caída del módulo es muy similar para todas las formulaciones que no contienen el TMPTMA y que fueron irradiadas a diferentes dosis; sin embargo, cuando la formulación contiene el aditivo, las curvas se extienden a temperaturas más altas, antes de reducir su valor de módulo y contrastando con las curvas de los materiales utilizados como muestras blanco. Otra diferencia importante se observa en los valores de  $E'$  al inicio de las evaluaciones ( $35^\circ\text{C}$ ), donde se observa claramente que algunas formulaciones, especialmente las que contienen el aditivo entrecruzante, tienden a presentar módulos elásticos mayores, como consecuencia de las reacciones de entrecruzamiento propiciadas por el agente.

Por otro lado, el inciso (b) de la misma Figura 27 nos muestra las curvas del módulo de pérdida o viscoso ( $E''$ ) obtenidas de las formulaciones durante las mismas evaluaciones dinámico mecánicas. Estas curvas corroboran mediante esta propiedad las características viscosas que presentan cuando son irradiadas, observándose que el máximo de las curvas se extienden a temperaturas mayores cuando contienen el aditivo entrecruzante y que las hace diferenciarse de las muestras de referencia. Desafortunadamente, no todas las curvas terminaron de mostrar los puntos máximos en las transiciones, debido a las limitaciones del equipo con que fueron evaluadas.

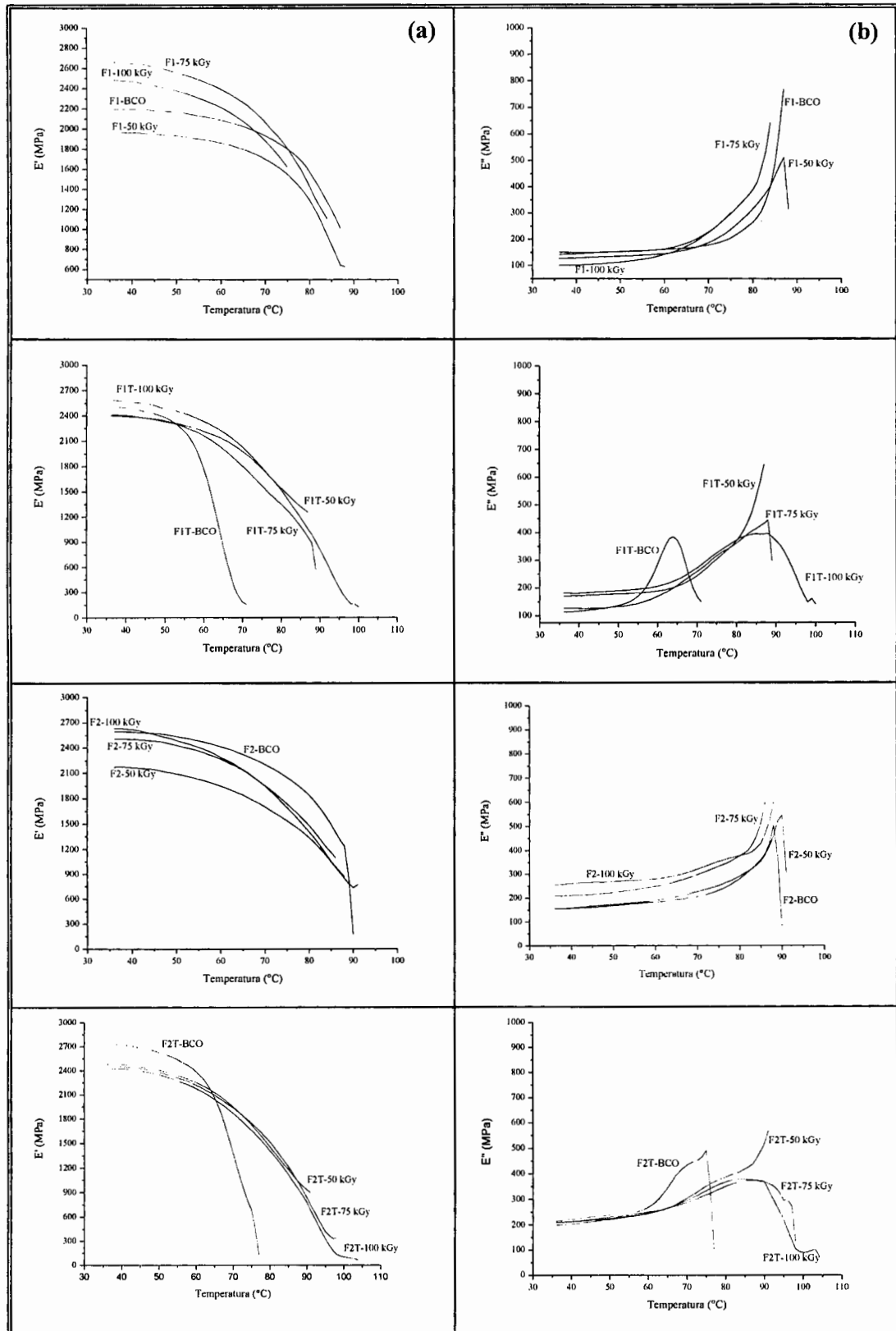
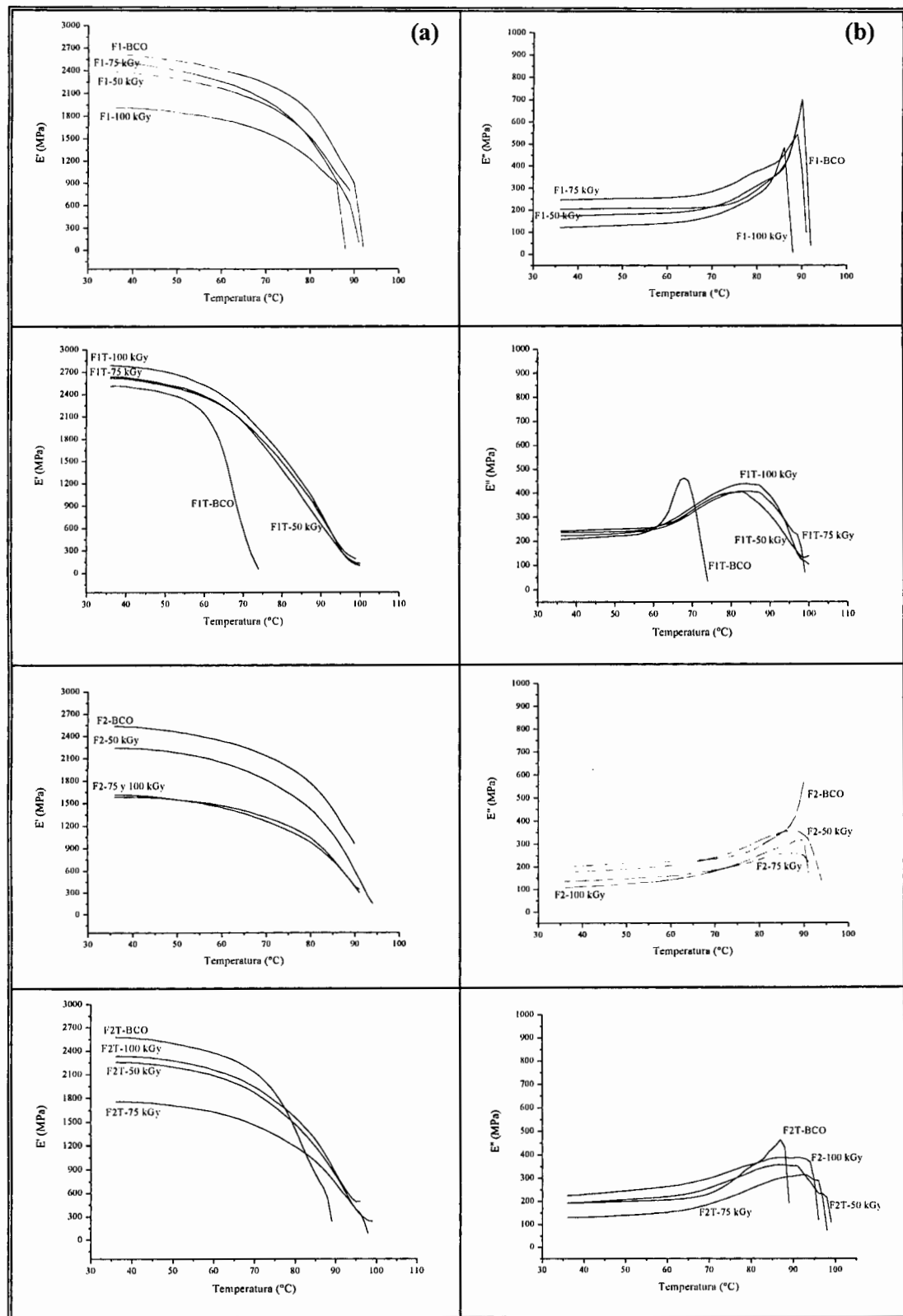


Figura 27. Comparación de los módulos de (a) almacenamiento y (b) pérdida de las formulaciones tratadas con radiación gamma





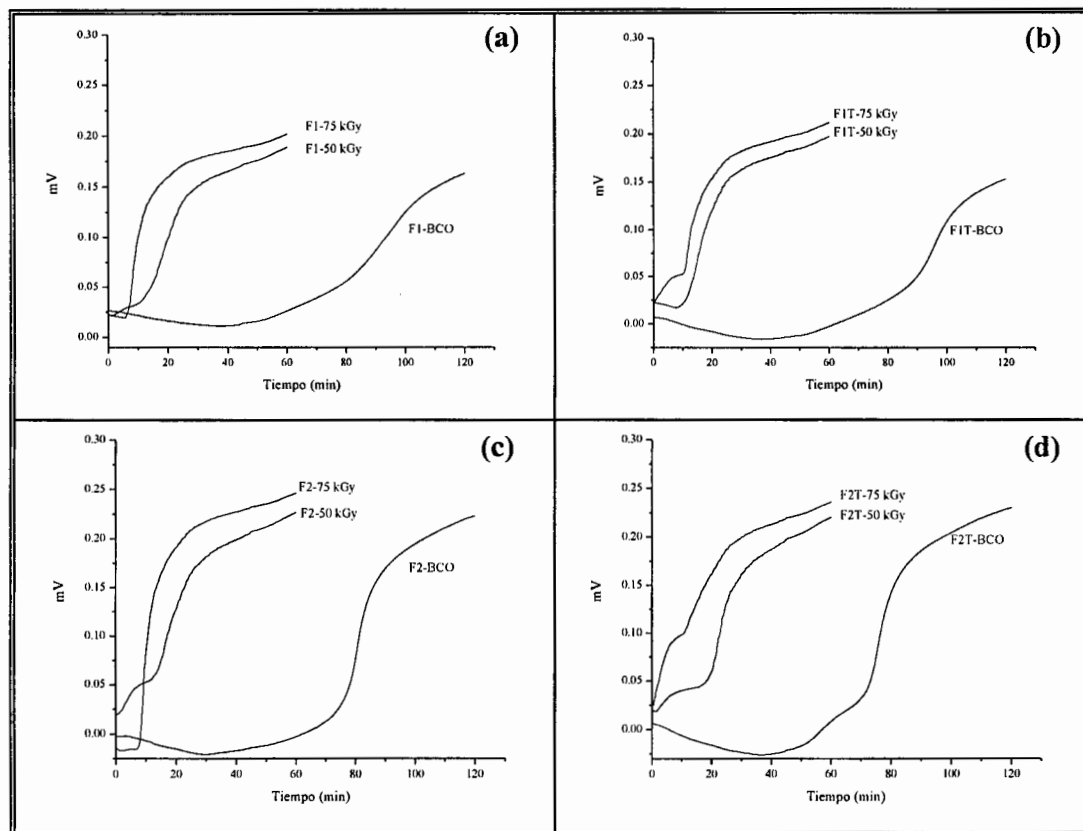
**Figura 28.** Comparación de los módulos de (a) almacenamiento y (b) pérdida de las formulaciones tratadas con electrones acelerados

Finalmente, las mismas formulaciones tratadas con electrones acelerados (Figuras 28 a y b), presentan un comportamiento, en sus curvas de módulos, muy similar a la observada cuando se irradió con radiación gamma, las diferencias notorias se encuentran en las muestras estabilizadas térmicamente con aditivos de calcio-zinc, ya que en este caso, la transición vítrea se extiende muy poco a altas temperaturas, con respecto a su muestra blanco (sin irradiar). El mismo efecto es más notorio en la propiedad viscosa ( $E''$ ), donde el máximo de la curva casi se encuentra traslapado con las muestras irradiadas. Lo anterior sugiere que la irradiación con electrones es menos eficiente en las formulaciones de Ca/Zn para producir entrecruzamiento, muy probablemente como una consecuencia de la presencia de una degradación prematura durante el procesado de las muestras, y del tiempo corto de irradiación mediante esta técnica; lo anterior es más fácil de sortear durante la irradiación con gammas, ya que se utilizó una atmósfera inerte y tiempos suficientemente largos para inducir las reacciones de entrecruzamiento.

#### 8.1.9 Evolución de HCl

Durante la degradación térmica de PVC, los átomos de cloro lábiles comienzan una reacción de eliminación zipper, en donde el primer proceso que ocurre es la deshidrocloración, produciendo un gas corrosivo, HCl y conduciendo a la formación de polienos.<sup>8,29,54</sup> En base a los resultados previamente obtenidos, que generalmente demuestran que 100 kGy es una dosis muy alta para estos materiales, se realizó esta prueba solamente para las formulaciones irradiadas a 0, 50 y 75 kGy. Esta evaluación provee información relacionada con la sensibilidad que tienen los materiales para degradarse térmicamente, lo cual es una característica que fácilmente puede suceder en un material que ha sido tratado con radiaciones ionizantes.

La Figura 29 presenta las curvas de evolución de HCl para las diferentes formulaciones irradiadas con fotones gamma y se observa que cada una de ellas posee un tiempo de inducción a la degradación. En las curvas correspondientes a las muestras sin irradiar se puede apreciar que el tiempo que tarda en liberarse el HCl es considerablemente largo con respecto a las que fueron irradiadas. Es notorio que el proceso de liberación de HCl sucede en dos etapas y es una característica común en este tipo de formulaciones que indica que el proceso de estabilización térmica está sujeto al consumo de dos materiales diferentes en su formulación.



**Figura 29.** Evolución de HCl de las formulaciones irradiadas con fotones gamma

Las formulaciones que fueron tratadas con las radiaciones ionizantes reducen considerablemente su tiempo de inducción, siendo más corto para la dosis de 75 kGy y similar en ambas formulaciones. Esto significa que el tratamiento con radiaciones sensibiliza térmicamente a los materiales. Es probable que se requiera de estabilizadores especiales para reducir este efecto, aunque por otro lado no sea tan drástico a temperaturas de uso de los mismos.

En la Figura 30 se observan las curvas de evolución de HCl para las formulaciones irradiadas con electrones acelerados, presentándose un comportamiento muy similar al anterior donde se generan tiempos cortos de inducción en las muestras irradiadas.

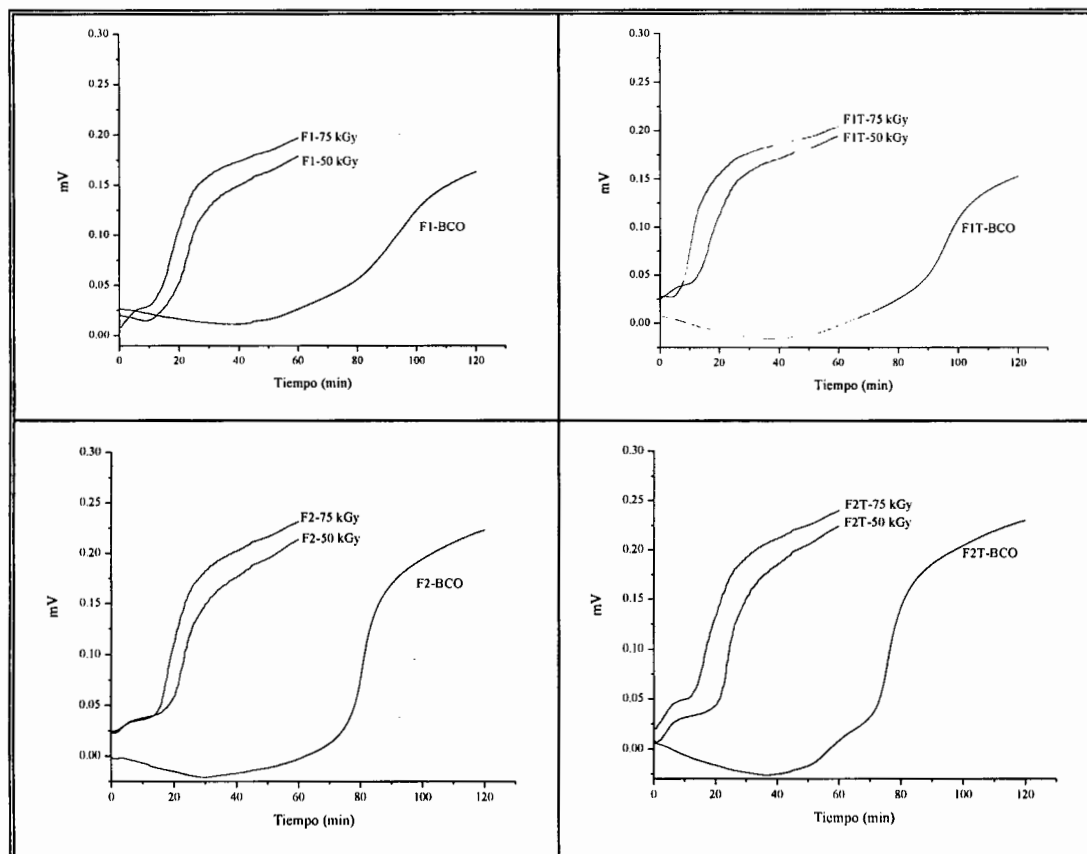
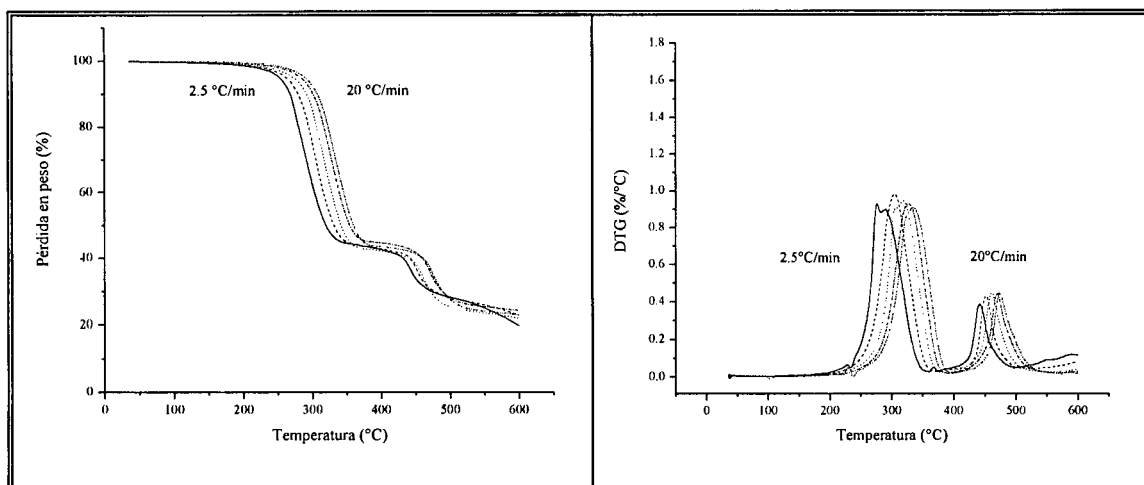


Figura 30. Evolución de HCl de las formulaciones irradiadas con electrones acelerados

### 8.1.10 Energías de activación

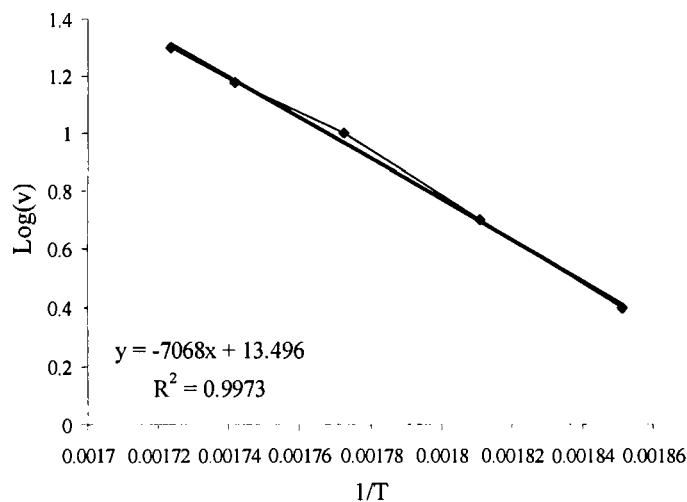
Los cálculos de energías de activación del proceso principal de degradación del PVC se hicieron tomando como base los resultados obtenidos de un analizador termogravimétrico (TGA); se estudiaron solamente las formulaciones sin irradiar y las tratadas a 50 y 75 kGy, únicamente con electrones acelerados. Se siguió el procedimiento marcado en la norma ASTM E-1641, con la diferencia de que se consideraron las temperaturas de pérdida al 10% del peso inicial, en lugar del 5% que marca la norma y evaluando a las velocidades de calentamiento de 2.5, 5, 10, 15 y 20 °C/min.

La Figura 31 muestra los termogramas de pérdida de peso y su respectiva derivada, para mostrar la temperatura de máxima velocidad de pérdida en peso (DTG), para las cinco velocidades de calentamiento evaluadas en la formulación estabilizada con el aditivo de estaño y sin la presencia de agente entrecruzante. Los termogramas correspondientes al resto de las muestras evaluadas se encuentran en el Anexo 1.



**Figura 31.** Termograma de la formulación de PVC + Sn (F1) irradiada a 50 kGy con electrones acelerados a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min

Una vez obtenidos los termogramas, se evaluaron las temperaturas de cada uno de ellos donde sucede el 10% de pérdida en peso, información que se utiliza para obtener la pendiente de la línea recta que forma esta información con respecto a las velocidades de calentamiento utilizadas en el equipo TGA. La Figura 32 muestra el resultado de este análisis cuando se grafica el logaritmo de la velocidad de calentamiento contra el inverso de la temperatura donde se obtuvo el 10% de pérdida en peso ( $1/T$ ), para la formulación de estaño sin TMPTMA irradiada a 50 kGy. Las gráficas con las pendientes obtenidas para el resto de las formulaciones se encuentran en el Anexo 2.



**Figura 32.** Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación estabilizada con Sn e irradiada a 50 kGy con electrones acelerados

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

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

Donde:

$E_e$  = Energía de activación (J/mol)

$R$  = constante de los gases, 8.314 J/molK

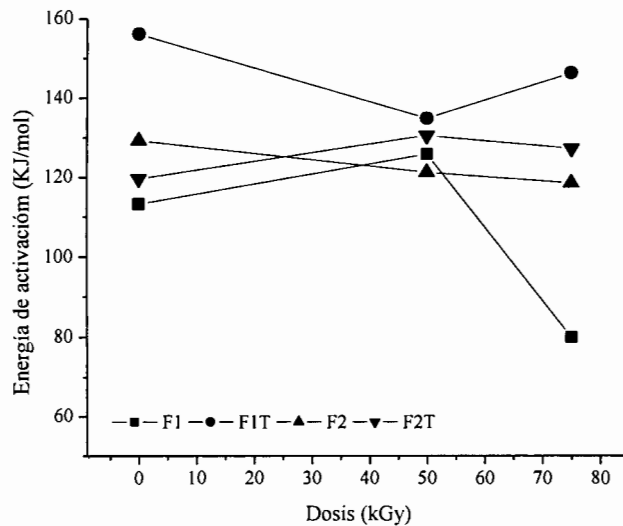
$b$  = constante de integración numérica para la primera iteración (0.457/K)

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

$\beta$  = velocidad de calentamiento, K/min

$T$  = temperatura (K)

Finalmente los valores de energías de activación se utilizaron para comparar gráficamente la estabilidad de las formulaciones evaluadas antes y después del tratamiento con electrones acelerados. La Figura 33 muestra claramente que la formulación estabilizada con el aditivo de estaño y adicionada con el agente entrecruzante (FIT) presenta la estabilidad más alta, antes y después de su irradiación con respecto a las otras. La formulación estabilizada con el aditivo Ca/Zn presenta una energía de activación similar a la de estaño cuando son irradiadas a 50 kGy, mientras que las formulaciones sin agente entrecruzante son las más sensibles a degradarse térmicamente antes y después de su irradiación.



**Figura 33.** Energías de Activación para las cuatro formulaciones irradiadas con electrones acelerados a diferentes tasas de dosis.

Comparando los resultados obtenidos mediante los cálculos de energía de activación con los presentados por las mismas formulaciones en las evaluaciones de evolución de HCl, podemos observar una incongruencia en ambos métodos. Mientras que esta última técnica nos indica que la radiación ionizante sensibiliza térmicamente a los materiales, las energías de activación muestran resistencias térmicas muy similares a las muestras sin irradiar. Lo anterior puede ser una consecuencia del método de evaluación particular que se utilice para diferenciar la propiedad de estabilidad térmica en el PVC, ya que las pruebas de evolución de HCl son isotérmicas a una temperatura suficientemente alta para iniciar el proceso de descomposición y que se inicia en cuanto la muestra es insertada en el baño de aceite a alta temperatura. Por otro lado las energías de activación provienen de evaluaciones dinámicas, en las cuáles la muestra es calentada paulatinamente a una velocidad específica, donde una vez que rebasa la temperatura de transición vítrea y antes de que propicie la descomposición de la resina, pueden suceder reacciones de curado residuales que fortalecen el material previamente entrecruzado con la radiación.

## 9. Conclusiones

El tratamiento de formulaciones de PVC rígido estabilizadas térmicamente con aditivos de estaño y de calcio-zinc, con radiaciones ionizantes como son los fotones gamma y los electrones acelerados, generan reticulación en las cadenas del polímero; aunque existe una diferencia bastante notoria entre materiales con y sin un agente entrecruzante (TMPTMA) para lograr el efecto, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante la evaluación del porcentaje de gel.

El proceso de entrecruzamiento genera efectos colaterales como consecuencia de las reacciones de degradación que suceden simultáneamente durante la irradiación. Las formulaciones cambian su coloración original obteniéndose una secuencia de blanco-amarillo-café particularmente cuando el agente entrecruzante está presente; de acuerdo con los resultados obtenidos mediante el análisis del color y el índice de amarillamiento.

La coloración obtenida en las muestras, aparentemente tiene dos fuentes principales: la formación de secuencias poliénicas en el polímero y la oxidación. Los resultados de luminiscencia demostraron la presencia de especies de dobles enlaces conjugados, tanto cortos como largos en la resina; también el FTIR corrobora lo anterior mediante el índice de polienos, pero además mostró una presencia importante de oxidación en las formulaciones, particularmente como peróxidos.

Los cambios químicos detectados en las formulaciones tuvieron impacto en las propiedades mecánicas de las muestras irradiadas, de tal manera que la resistencia al impacto se reduce a bajas dosis de irradiación pero termina incrementándose a dosis mayores; mientras que la temperatura Vicat fue sustancialmente mayor para cualquiera de las dosis evaluadas y que se corrobora mediante los resultados de módulo de almacenamiento y pérdida en los análisis dinámico mecánicos.

Aún cuando se obtuvieron beneficios importantes en las propiedades mecánicas de los materiales irradiados, también fue muy notorio observar durante las evaluaciones de evolución de HCl, que las formulaciones entrecruzadas son poco sensibles a la degradación térmica debido probablemente a la oxidación del material. Sin embargo, cuando la prueba de estabilidad térmica se hace dinámicamente como en las evaluaciones de TGA, las



energías de activación del proceso de deshidrocloración se incrementan ligeramente para las formulaciones de Ca/Zn irradiadas y se reducen muy poco para las de estaño después del tratamiento. La incongruencia de resultados obtenidos por ambos métodos aparentemente se debe a la diferencia de las técnicas para evaluar estabilidad térmica.

En general, las formulaciones estabilizadas térmicamente con el aditivo de estaño obtienen mejores propiedades que la correspondiente a calcio-zinc, después de ser tratada con las radiaciones. La razón puede ser por la degradación parcial que sufrió esta última formulación durante su procesamiento. Así mismo, el proceso de irradiación con rayos gamma de  $^{60}\text{Co}$  permite obtener mejores propiedades que el tratamiento con electrones acelerados; aparentemente es una consecuencia de la atmósfera inerte utilizada para el tratamiento con radiación gamma y los tiempos largos que ello involucra.

No se logró realizar un estudio con tubería irradiada de PVC, sin embargo en base a los resultados obtenidos en las pruebas realizadas consideramos que si es posible conducir agua caliente a través de un tubo de éste material irradiado.

**10. Referencias**

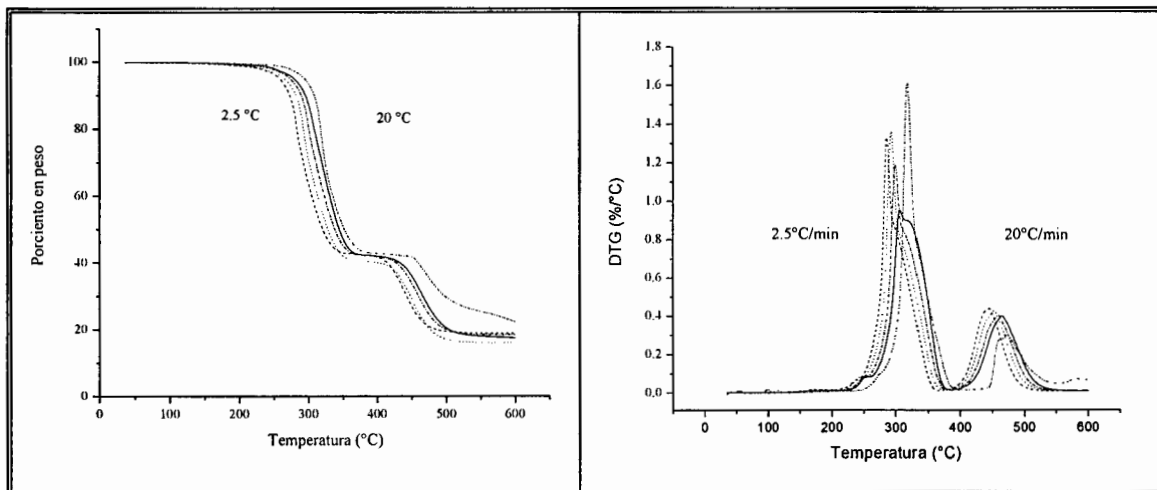
1. Rodríguez-Fernández O., M. Sánchez-Adame; ANTEC, (1991), 1176-1179.
2. Endo K.; Prog. Polym. Sci., (2002) **27**, 2021-2054.
3. Al-Malack M.H., S.Y. Sheikheldin, Water Research, (2001), **35**, 3283-3290.
4. Davis A. and D. Sims; Weathering of Polymers, Applied Science Publishers, London, 1983, 187-197.
5. Ureta B.E.; Estabilizadores térmicos y otros aditivos para PVC, Limusa, México, 1989.
6. Pimentel L., A. Pereira; Polymer Degradation and Stability, (2003), **82**, 235-243.
7. Al-Malack M.H.; Journal of Hazardous Materials, (2001), **B82**, 263-274.
8. Owen E.D., Degradation and Stabilisation of PVC, Elsevier Applied Science Publishers, 1984.
9. Martínez G., J.Millan; Revista de Plásticos Modernos, (1994), **454**, 354-360.
10. Martin D., M. Fiti, A. Radu, M. Dragusin, G. Cojocar; Radiat. Phys. Chem., (1995), **45**, 615-621.
11. Hollain G.; J. of Indust. Irradiation Tech., (1983), **1(1)**, 89-103.
12. Bhattacharya A.; Prog. Polym. Sci., (2000), **25**, 371-401.
13. Woods R.J. and A.K. Pikaev; Applied Radiation Chemistry-Radiation Processing, Wiley Interscience, Canada, 1994.
14. Ajit Singh; Radiation Physics and Chemistry, (2001), **60**, 453-459.
15. Vinhas G.M., R.M. Souto, Y.M.B. de Almeida; Polymer Degradation and Stability, (2004), **83**, 429-433.
16. Youssef H.A., Z.I. Ali, A.H. Zahran, Polymer Degradation and Stability, (2001), **74**, 213-218.
17. Castañeda Facio A., R.Benavides, M.E.Martínez, H.Carrasco; Radiation Physics and Chemistry, (2004), **71**, 245-250.
18. Bowmer T.N., D.D.Davis, T.K. Kwei, W.I.Vroom; Journal of Applied Polymer Science, (1981), **26**, 3669-3688.
19. Chantara Thevy R., Nasir M., Baharin A., Polymer Testing, (2001), **20**, 485-490.
20. Burillo G., García A., Aguirre M.E.; Radiat. Phys. Chem., (1995), **46**, 945-948.
21. Sharma V.K., J.Mahajan, P.K. Bhattacharyya; Radiat. Phys. Chem., (1995), **45**, 695-701.

22. García-Quesada J.C., Marcilla A., Gilbert M.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (2001), **58-59**, 651-666.
23. Saidiki A.I., Williams D.T.; *Chemosphere*, (1999), **38**, 1541-1548.
24. Skjevrak I., Due A., Gjerstad K.O., Herikstad H.; *Water Research*, (2003), **37**, 1912-1920.
25. Chantara Thevy Ratnam, Zaman K.; *Polymer Degradation and Stability*, (1998), **61**, 47-51.
26. Naimian F.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, (1999), **B 151**, 467-470.
27. Balköse D., Gökçel H.I., Göktepe S.E., *European Polymer Journal*, (2001), **37**, 1191-1197.
28. *Enciclopedia del plástico 2000*, Ed. IMPI (2000).
29. Titow W.V.; *PVC Plastics: Properties, Processing and Applications*, Elsevier Applied Science, London and New York (1990).
30. Braun D., *Pure & Appl. Chem.*, (1981), **53**, 549-566.
31. Bacaloglu R., Fisch M.; *Polymer Degradation and Stability*, (1995), **47**, 33-57.
32. Patel K., Velázquez A., Calderon H.S., Brown G.R.; *Journal of Applied Polymer Science*, (1992), **46**, 179-187.
33. Montaudo G., Puglisi C.; *Polymer Degradation and Stability*, (1991), **33**, 229-262.
34. Lattimer R.P., Kroenke W.J.; *Journal of Applied Polymer Science*, (1980), **25**, 101-110.
35. McNeill I.C., Memetea L., Cole W.J.; *Polymer Degradation and Stability*, (1995), **49**, 181-191.
36. Bellenger V., Carette L.B., Fontaine E., Verdu J.; *Eur. Polym. Journal*, (1982), **18**, 337.
37. Iturbe García J.L.; *Fundamentos de radioquímica*, México, (2001), UAEM.
38. *Radiation Processing in Polymer*
39. Clough R.L.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, (2001), **185**, 8-33.
40. España Valenzuela R., Maldonado Rico I.; *Principios básicos sobre protección radiológica a trabajadores profesionalmente expuestos*, editorial U.S. Department of health, Education & Welfare Division of Radiological Health, Training Branch
41. Chapiro A.; *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, (1962), vol XV, Interscience Publishers.

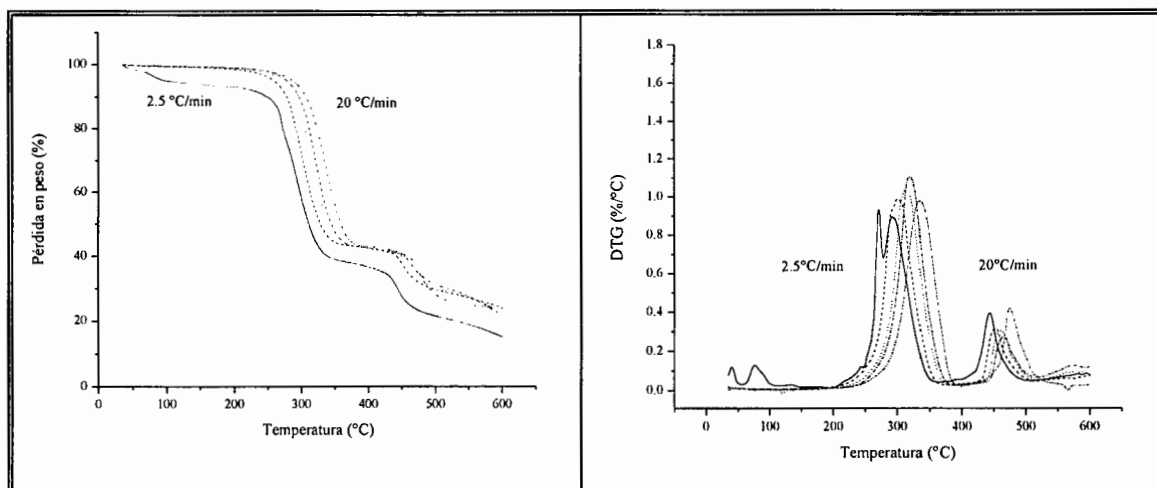
42. Spinks J.W.T. and Woods R.J.; Introduction to Radiation Chemistry, third edition, Ed. Wiley Interscience, Canadá, 1990.
43. Zhen S.J.; Radiation Physics and Chemistry, (2001), **60**, 445-451.
44. Radiation Curing, Encyclopedia of Chemical Technology, 1980, vol. 19.
45. Rakita P.E., Fouré M.; Journal of Vinyl Technology, (1984), vol. 6, No. 2, 73-76.
46. Salovey Ronald; The radiation Chemistry of Macromolecules, (1973), 37-45.
47. Martínez Pardo M.E., Tesis de Maestría en Física de Radiaciones y Seguridad Radiológica, Facultad de Ciencias, U.A.M., México, 1990.
48. Zahran A.H., Ezz Eldin F.M.; Radiat. Phys. Chem., (1986), Vol. 23, No. 3, 175-183.
49. Wang Q., Nagy S.; Journal of Vinyl & Additive Technology, (1999), Vol.5, No.1, 4-11.
50. McLaughlin W.L., Boyd A.W.; Dosimetry for Radiation Processing, Ed. Taylor & Francis, 1989.
51. García-Quesada J.C., Gilbert M.; Journal of Applied Polymer Science, (2000), **77**, 2657-2666.
52. Gökçel Ismet H., Devrim Balköse, Ugur Köktürk, European Polymer Journal, (1999), **35**, 1501-1508.
53. Benavides R., Edge M., Allen N.S., Shah M., Polymer Degradation and Stability, (1997), **57**, 25-30.
54. Beltrán M., A. Marcilla, Eur. Polym. Journal, (1997), **33**, 1135-1142.
55. Arquis E., D. Balköse, Polymer Degradation and Stability, **88**, (2005), 46-51.
56. Shirodkar B.D., Burford R.P.; Radiation Physics and Chemistry, (2001), **62**, 99-105.

## 11. Anexos

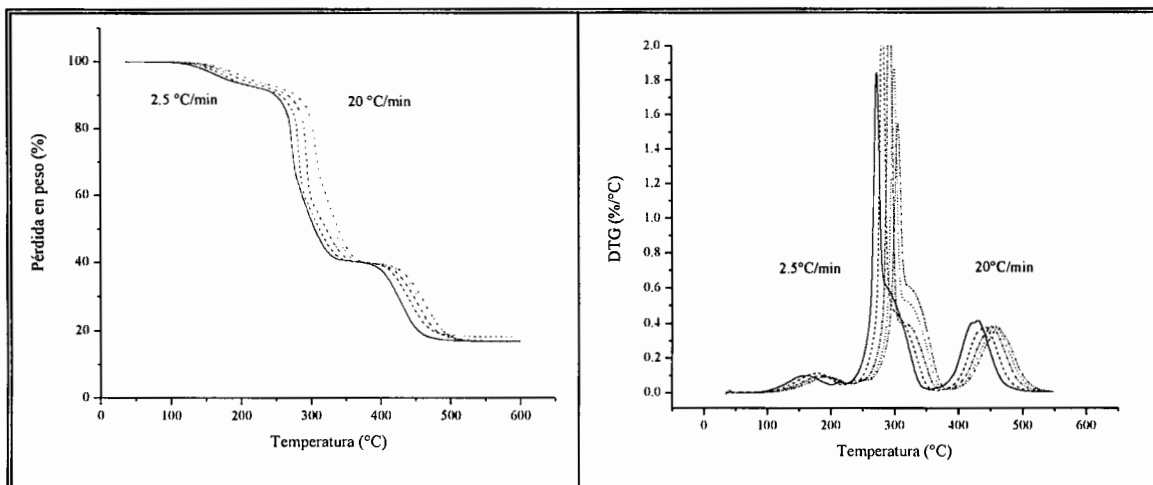
## Anexo 1



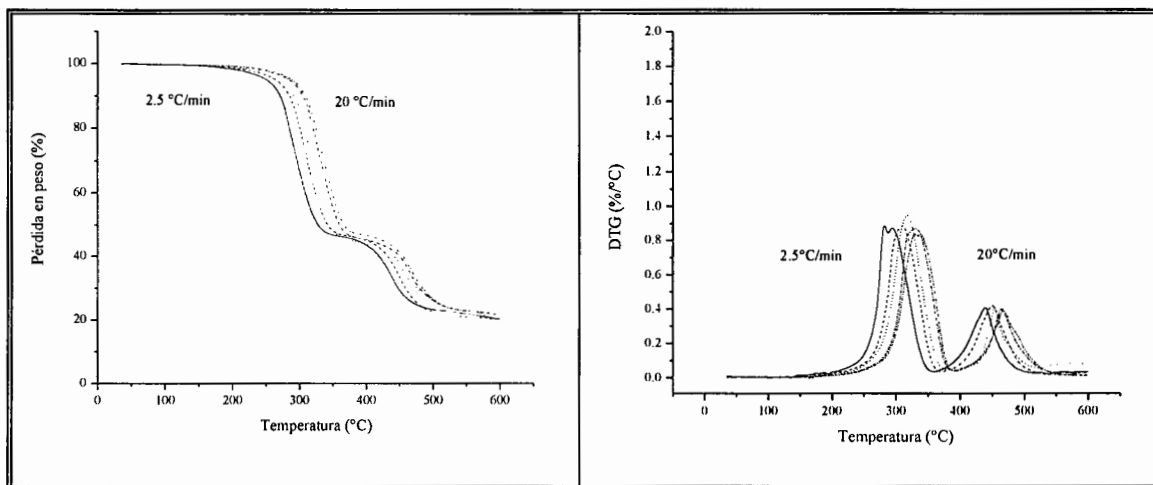
Termograma de la formulación de PVC + Sn (F1) sin irradiar a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min



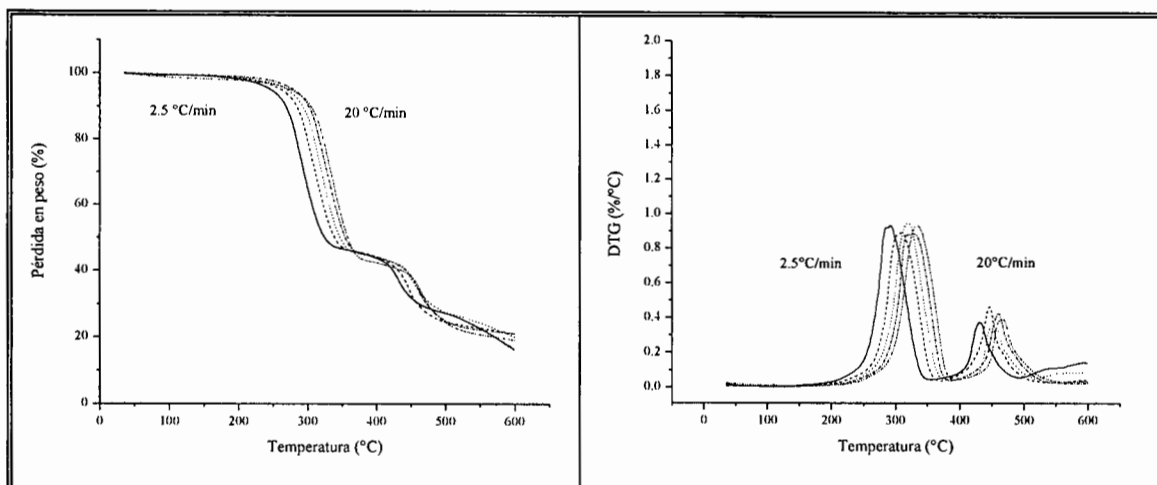
Termograma de la formulación de PVC + Sn (F1) irradiada a 75 kGy con electrones acelerados a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min



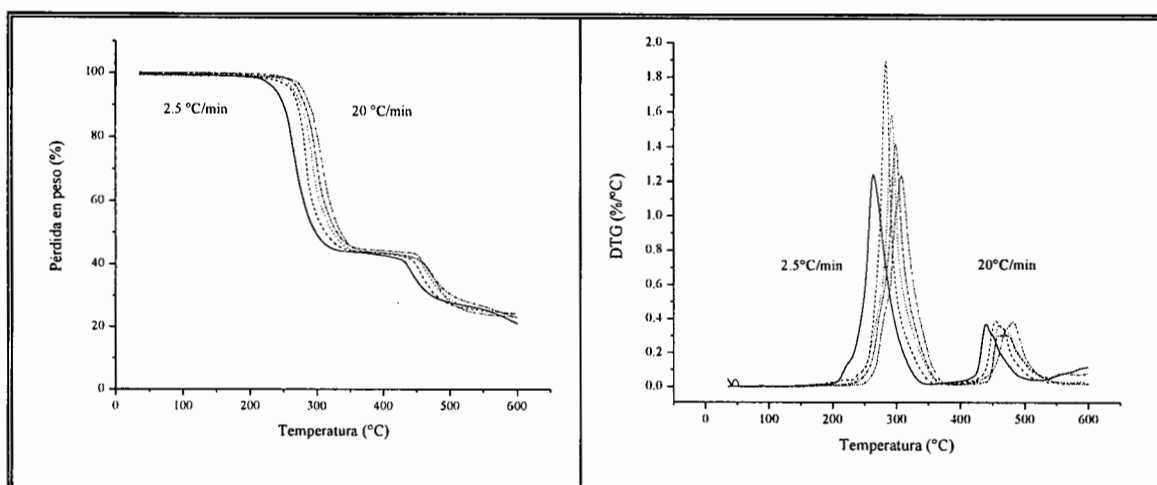
Termograma de la formulación de PVC + Sn + TMPTMA (FIT) sin irradiar a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min



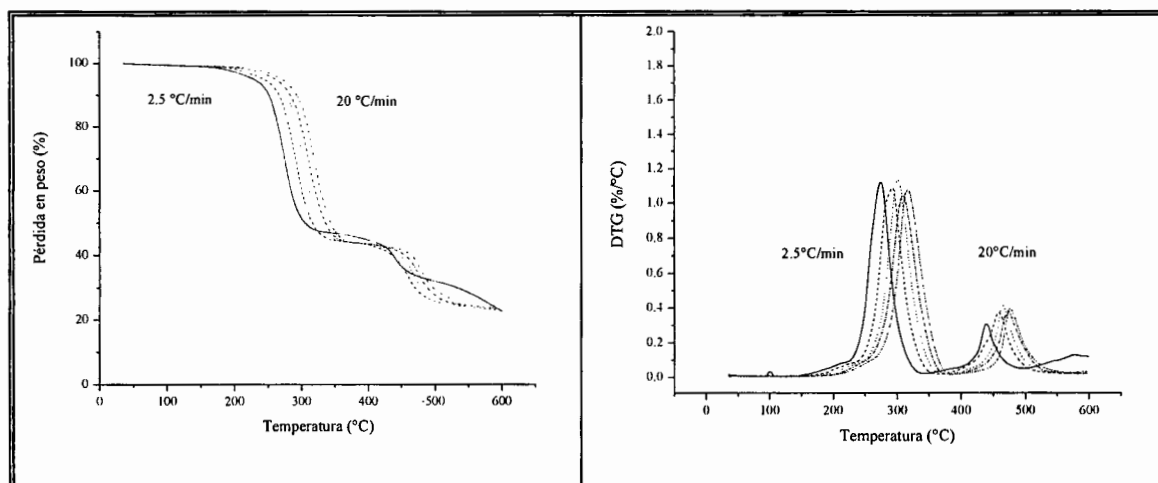
Termograma de la formulación de PVC + Sn + TMPTMA (FIT) irradiada a 50 kGy con electrones acelerados a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min



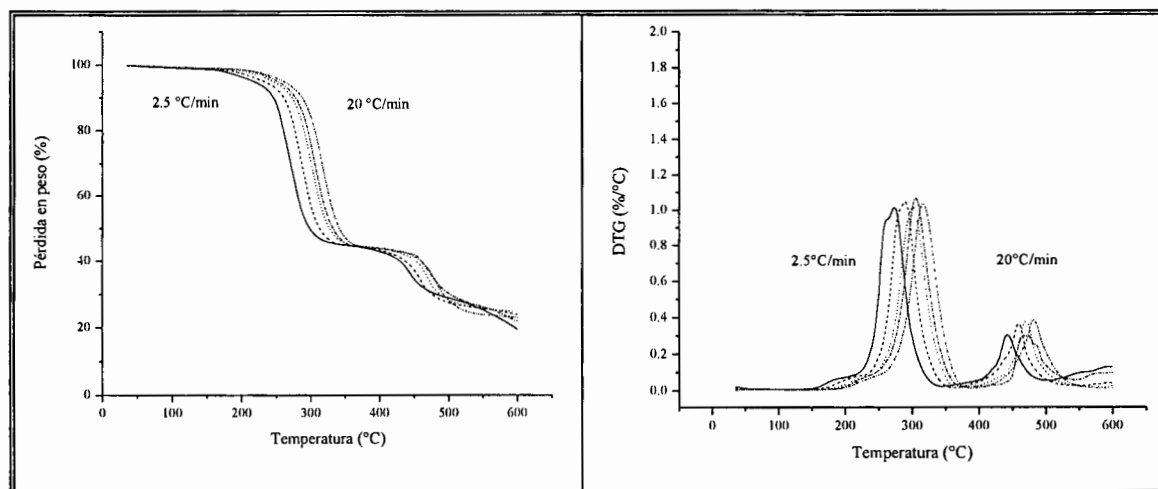
Termograma de la formulación de PVC + Sn + TMPTMA (F1T) irradiada a 75 kGy con electrones acelerados a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min



Termograma de la formulación de PVC + Ca/Zn (F2) sin irradiar a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min

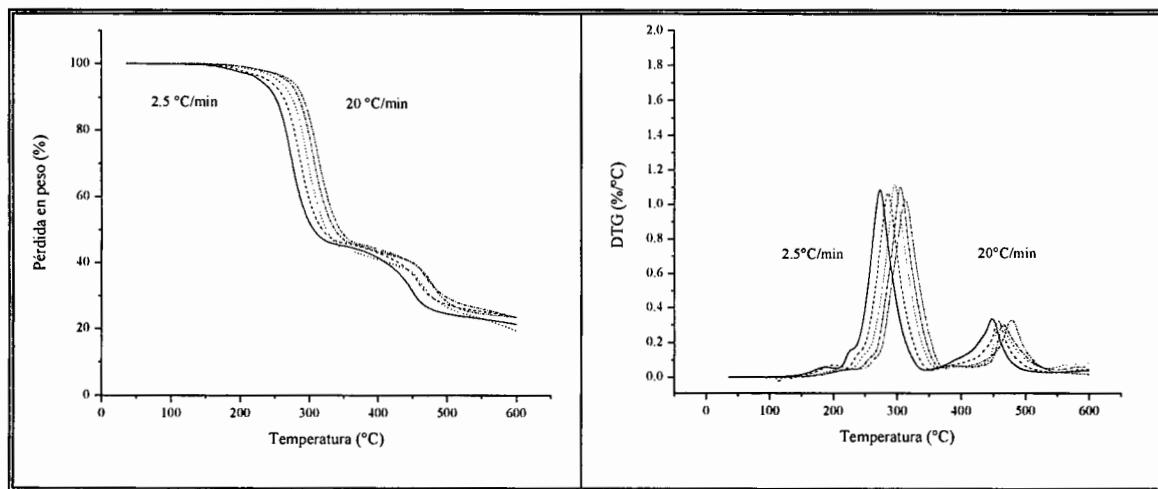


Termograma de la formulación de PVC + Ca/Zn (F2) irradiada a 50 kGy con electrones acelerados a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min

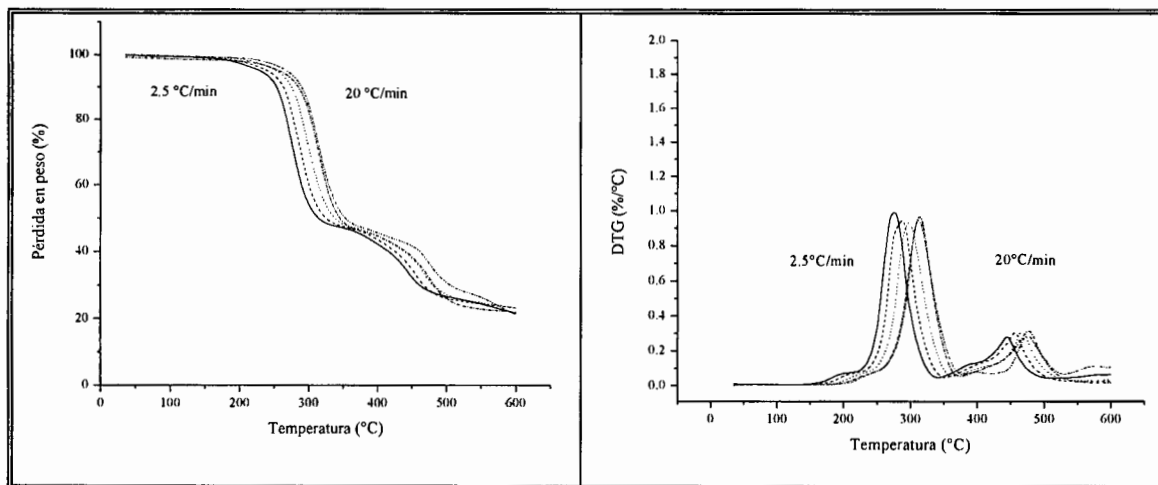


Termograma de la formulación de PVC + Ca/Zn (F2) irradiada a 75 kGy con electrones acelerados a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min

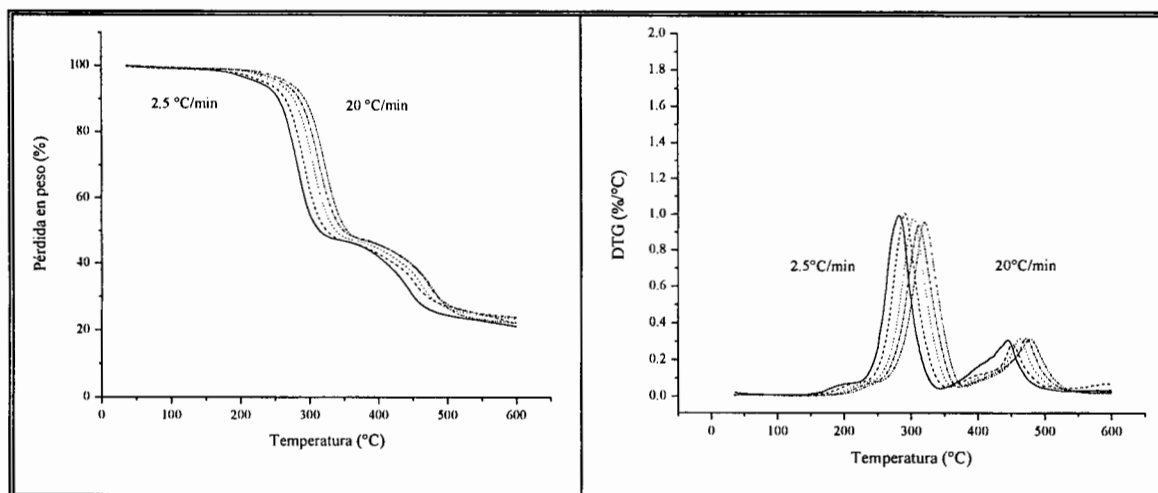




Termograma de la formulación de PVC + Ca/Zn +TMPTMA (F2T) sin irradiar a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min

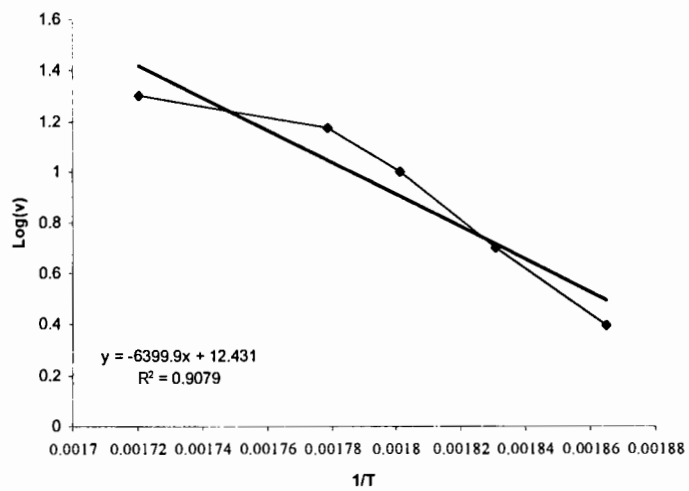


Termograma de la formulación de PVC + Ca/Zn +TMPTMA (F2T) irradiada a 50 kGy con electrones acelerados a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min

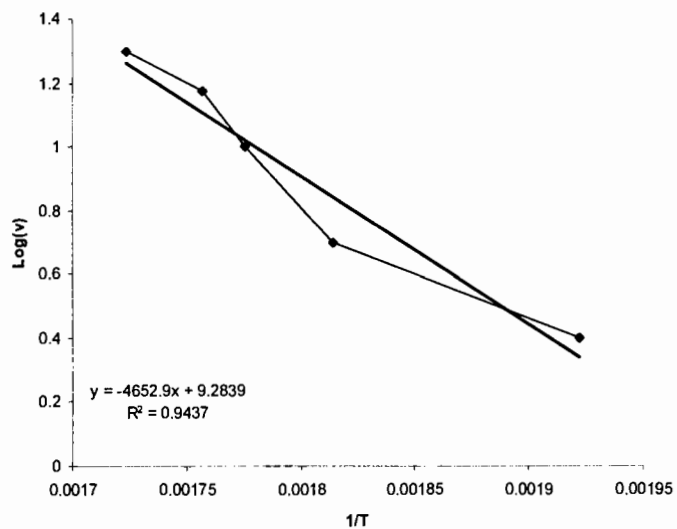


Termograma de la formulación de PVC + Ca/Zn +TMPTMA (F2T) irradiada a 75 kGy con electrones acelerados a velocidades de calentamiento de 2.5, 5,10, 15 y 20 °C/min

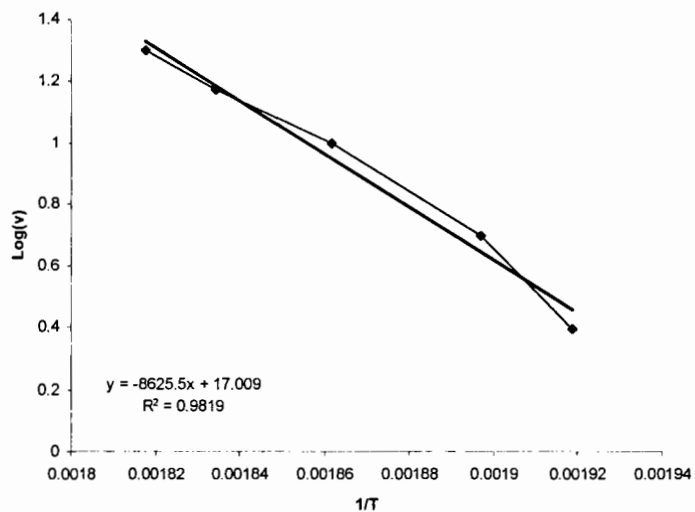
## Anexo 2



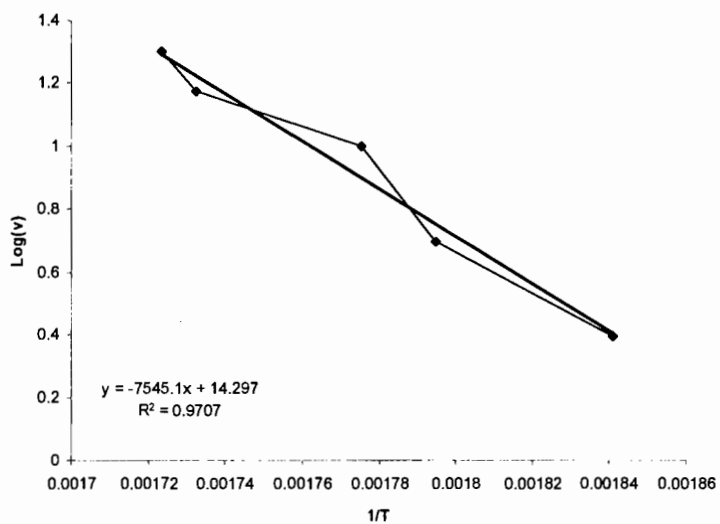
Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación estabilizada con Sn sin irradiar



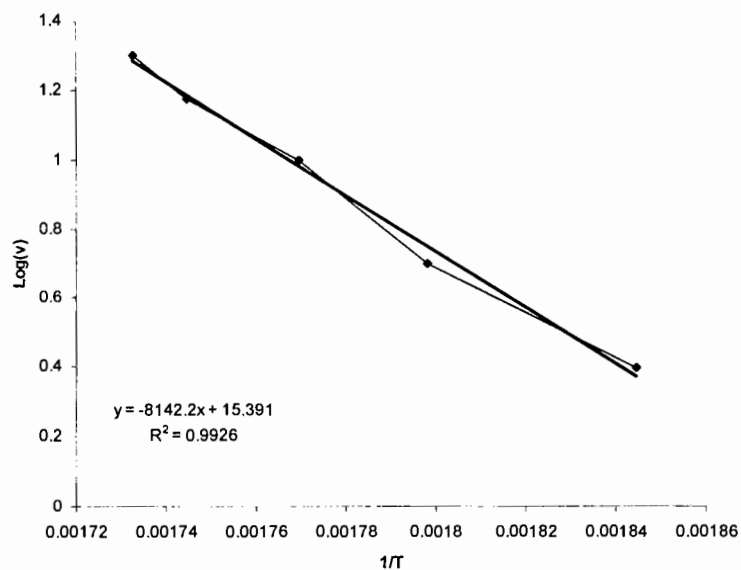
Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación estabilizada con Sn e irradiada a 75 kGy con electrones acelerados



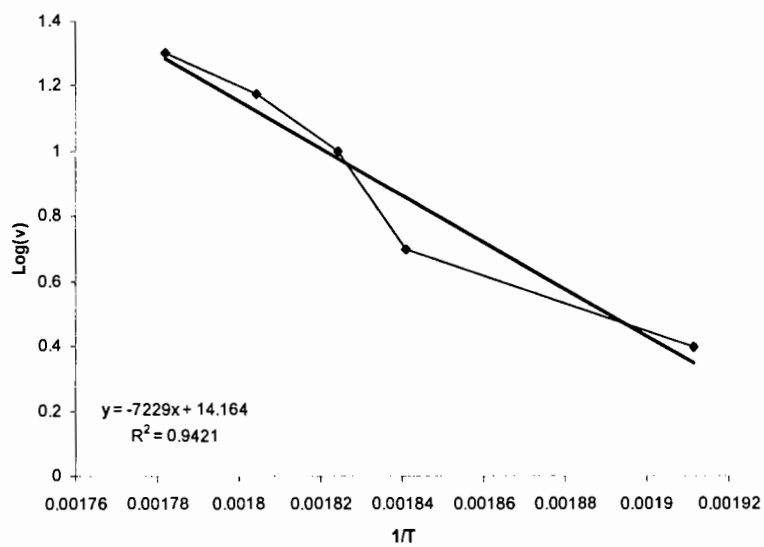
Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación estabilizada con Sn y TMPTMA sin irradiar



Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación estabilizada con Sn y TMPTMA e irradiada a 50 kGy con electrones acelerados



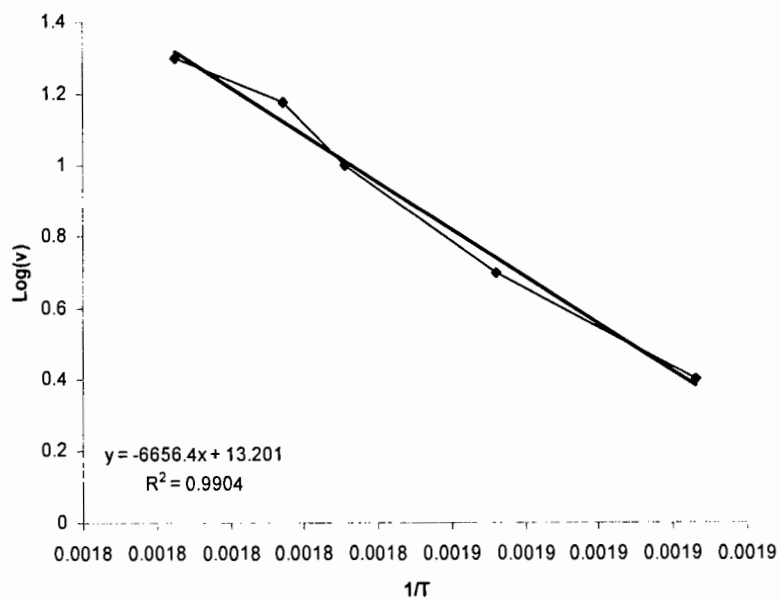
Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación estabilizada con Sn y TMPTMA e irradiada a 75 kGy con electrones acelerados



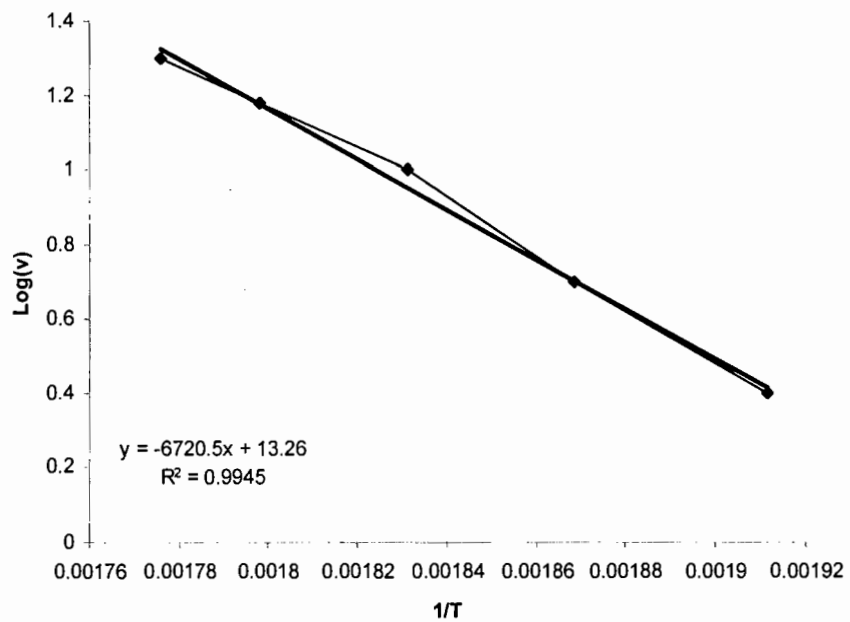
Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación estabilizada con Ca/Zn sin irradiar



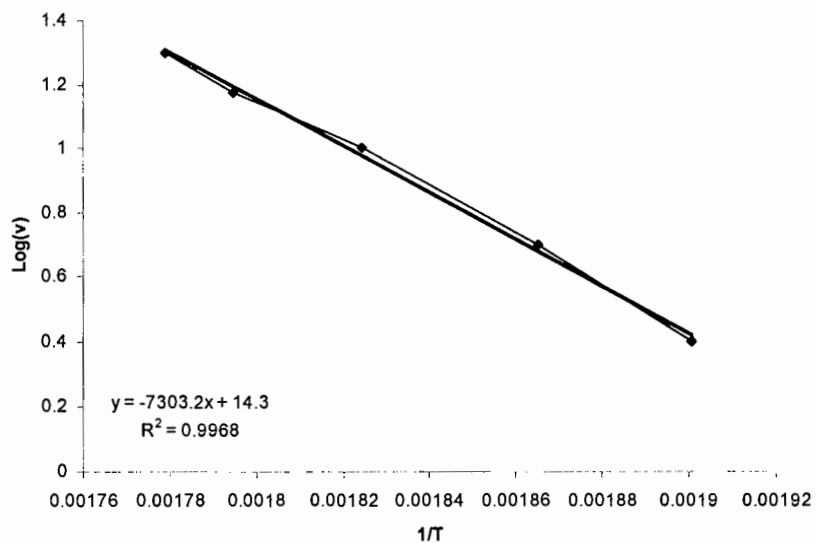
Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación estabilizada con Ca/Zn e irradiada a 50 kGy con electrones acelerados



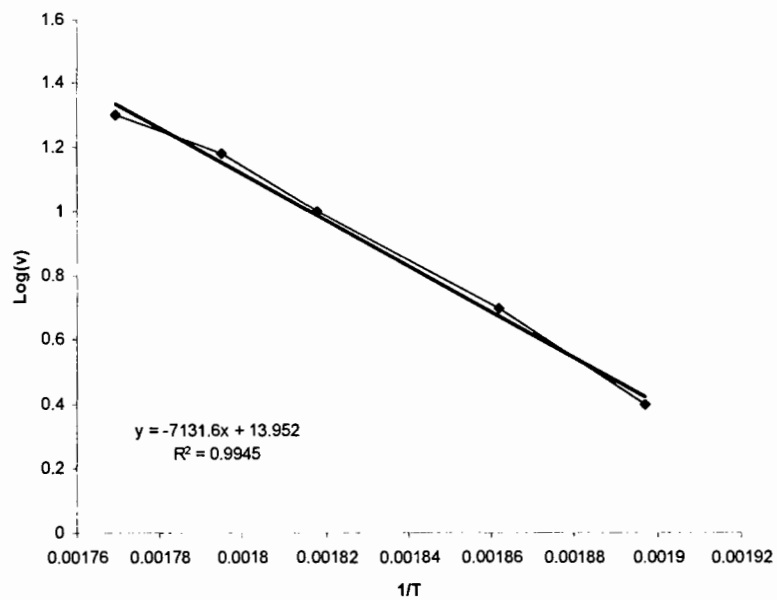
Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación estabilizada con Ca/Zn e irradiada a 75 kGy con electrones acelerados



Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación estabilizada con Ca/Zn y TMPTMA sin irradiar



Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación estabilizada con Ca/Zn y TMPTMA e irradiada a 50 kGy con electrones acelerados



Relación temperatura-velocidad de calentamiento para la formulación estabilizada con Ca/Zn y TMPTMA e irradiada a 75 kGy con electrones acelerados