



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**Síntesis y caracterización de materiales resistentes a la radiación gamma
en base a siliconas**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

GIOVANNI GONZÁLEZ PÉREZ

TUTOR

DRA. S. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

Instituto de Ciencias Nucleares ICN-UNAM

COMITÉ TUTORAL

DR. EMILIO BUCIO CARRILLO

Instituto de Ciencias Nucleares ICN-UNAM

DRA. LARISSA ALEXANDROVA

Instituto de Investigaciones en Materiales IIM-UNAM

MÉXICO, D. F. (Marzo) 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hoja de Datos del Jurado

Datos del alumno

González

Pérez

Giovanni

Teléfono: 0445532451887

Universidad Nacional Autónoma de México

Instituto de investigaciones en Materiales

Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales

097262581

Datos del sinodal 1.

Dr

Rafael

Herrera

Nájera

Datos del sinodal 2. Tutor

Dra

Sofía Guillermina

Burillo

Amezcu

Datos del sinodal 3.

Dra

Alicia

Negrón

Mendoza

Datos del sinodal 4.

Dr.

Humberto

Vázquez

Torres

Datos del sinodal 5.

Dra

Angélica Estrella Ramos Peña

Datos del trabajo escrito

“Síntesis y caracterización de materiales resistentes a la radiación gamma en base a siliconas”

Sin subtítulo.

128 páginas.

2013.

Este trabajo se desarrollo en el Laboratorio de Macromoléculas del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)

Agradecimientos

Al consejo de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado durante mis estudios de Doctorado en el programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por la formación académica.

A los Institutos de Investigación en Materiales y Ciencias Nucleares, además de la Facultad de Ciencias de la UNAM por el uso de sus instalaciones y el apoyo bibliográfico.

A DGAPA UNAM por el apoyo brindado al proyecto IN200112.

Agradezco a mis tutores Dra. S. Guillermina Burillo Amezcua, Dr. Emilio Bucio Carrillo y Dra Larissa Alexandrova por todo el apoyo, la ayuda, la paciencia y atenciones otorgadas durante mis estudios.

A Dra. Susana Castillo por el apoyo brindado durante su vida.

Al M. C Benjamin Leal y al Fís. Francisco García por el apoyo en la irradiación de las muestras.

A mis compañeros que enriquecieron la vida académica con preguntas y respuestas sobre la Ciencia de los Materiales.

Dedicatoria

A Dios por permitirme y acompañarme en este sueño...

Mi esposa Mayeli por cada consejo y alegría que da a mi vida...

A Mis padres Gilberto y Carmen por amarme y preocuparse tanto de mi...

A Mis hermanos Gilberto, Gibrann y Gustavo, por quererme tanto y ser parte importante de mi vida...

A los amigos que siempre se preocuparon por mí...

Este trabajo se presento en los siguientes congresos:

Participaciones Orales.

Simposio Internacional de Radiación Ionizante y Polímeros IRAP.
Universidad de Maryland. Washington D.C. 2010.

Usos Pacíficos de la Energía Nuclear, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). Toluca Edo de Méx. México 2011.

Segundo congreso de estudiantes de Posgrado UNAM. México D. F. 2012.

Participaciones con Poster.

Congreso Nacional de Polímeros. Sociedad Mexicana de Polímeros, Tijuana México 2010.

Novena Conferencia Internacional sobre Polímeros Avanzados vía Ingeniería Macromoléculas APME-IUPAC. Cappadocia Turquía. 2011.

Índice

Resumen	I
Abstract	li
1 Hipótesis y Objetivos	1
1.1 Hipótesis	1
1.2 Objetivo General	1
1.3 Objetivos particulares	1
2 Introducción	2
3 Generalidades	5
3.1 Radiación Ionizante	5
3.1.1 Fuentes de irradiación	5
3.2 Efectos de la radiación en los polímeros	6
3.2.1 Degradación	7
3.2.2 Entrecruzamiento	9
3.3 Resistencia a la radiación de los polímeros	10
3.3.1 Materiales “antirad”	12
3.4 Siliconas: síntesis y aplicaciones	13
3.4.1 Elastómeros de silicona	15
3.5 Irradiación de siliconas y problemas que se presentan	17
3.6 Métodos de modificación de siliconas	18

3.6.1 Copolímeros de Injerto (modificación de polímeros)	18
3.6.2 Mezclas de polímeros	21
3.7 Métodos para evaluar la resistencia a la radiación	23
3.7.1 Módulo de Young de una red elastomérica	25
3.7.2 Medidas del hinchamiento y la densidad de entrecruzamiento	27
3.7.3 Determinación del módulo de Young por la densidad de entrecruzamiento	27
3.8 Mecanismos de Protección	28
3.9 Protección contra la radiación	29
3.9.1 Protección Interna	30
3.9.2 Protección Externa	31
3.10 Métodos de caracterización	33
3.10.1 Espectroscopia de infrarrojo	33
3.10.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	34
3.10.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	35
3.10.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	36
3.10.5. Análisis por EDS	36
3.10.6 Módulo de Young	37
4 Antecedentes	38
4.1 Modificación de polímeros mediante radiación gamma	38
4.1.1 Modificación por Injertos	39
4.1.2 Modificación por entrecruzamiento	40
4.2 Materiales resistentes a la radiación	41

4.3 Modificación de siliconas por la radiación	42
4.4 Incremento o mejoramiento de la resistencia a la radiación	42
5 Desarrollo Experimental	44
5.1 Materiales y reactivos	44
5.2 Síntesis de SR-g-St y SR-g-2VN método directo	45
5.3 Síntesis de SR-g-St método de pre-irradiación oxidativa	46
5.4 Elaboración de películas de sellador de silicona	47
5.5 Pruebas de Hinchamiento	47
5.5.1 Hinchamiento limite	47
5.5.2 Determinación de la densidad de entrecruzamiento y el peso molecular M_c	48
5.6 Caracterización de Infrarrojo (IR-FTATR)	49
5.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)	49
5.8 Análisis por DSC	50
5.9 Análisis por SEM-EDS	51
5.10 Análisis Mecánico	52
6 Resultados y Discusión	53
6.1 Lavado y remoción de los aditivos de fabrica de los elastómeros de silicona	53
6.2 Copolímeros de injerto en un elastómero de silicona (SR)	54
6.2.1 Determinación del hinchamiento límite del elastómero de silicona	54
6.2.2 Injertos de estireno en un elastómero de silicona (SR-g-St). Método directo	54
6.2.3 Injerto de estireno en un elastómero de silicona (SR-g-St). Método de pre-irradiación oxidativa	55
6.2.4 Injerto de 2-VN en un elastómero de silicona (SR-g-2-VN). Método directo	56

6.3 Caracterización y determinación de la resistencia a la radiación	57
6.3.1 Determinación de la resistencia a la radiación mediante el cambio en v_e	58
6.3.2 Determinación de la resistencia a la radiación mediante el cambio en M_c	60
6.3.3 Determinación de la resistencia a la radiación por el cambio en el módulo de Young	61
6.3.4 Determinación de la resistencia a la radiación por el análisis de TGA	63
6.3.5 Determinación de la resistencia a la radiación por el análisis DSC	65
6.3.6 Determinación de la resistencia a la radiación por el análisis de IR	66
6.3.7 Determinación de la resistencia a la radiación mediante el coeficiente de protección p	68
6.3.8 Determinación de la resistencia a la radiación por SEM-EDS	69
6.4 Determinación de la resistencia a la radiación de las películas de sellador de silicona. Protección externa	72
6.4.1 Determinación de resistencia a la radiación mediante el cambio en v_e	73
6.4.2 Determinación de la resistencia a la radiación mediante el cambio en el módulo de Young	74
6. 4.3 Determinación de la resistencia a la radiación mediante el análisis de IR	76
6.4.4 Determinación de la resistencia a la radiación mediante el análisis de TGA	79
6.4.5 Determinación del coeficiente de protección p	80
6.5 Determinación de la resistencia a la radiación mediante la difusión de “antirads” en elastómeros de silicona. Protección externa	81
6.5.1 Determinación de la resistencia a la radiación mediante el cambio en v_e	81
7 Conclusiones	83
Bibliografía	85
Publicaciones	94

Resumen.

En este trabajo se sintetizaron injertos de estireno (St) y 2-vinil naftaleno (2-VN) en elastómeros de silicona capaces de inhibir el efecto de la radiación gamma. Los porcentajes de injerto obtenidos varían entre 4 y 10 %. Se evaluó la resistencia a la radiación de los copolímeros de injerto al 4% de St y 2-VN mediante el cálculo del factor de protección p (este factor muestra la eficiencia en la protección de los monómeros usados contra la radiación gamma). El factor de protección para el injerto de St y 2-VN fue de 0.79 y 0.83 respectivamente, esto indica que los agentes protectores son efectivos contra los efectos producidos por la radiación hasta las dosis estudiadas de 1 MGy. Las pruebas térmicas, mecánicas y de hinchamiento comprueban la resistencia a la radiación de los materiales modificados con St y 2-VN respecto al elastómero de silicona sin agentes protectores. El intervalo de dosis de radiación estudiado fue de 0 hasta 1MGy. Los intervalos óptimos de protección se encuentran a dosis de 700 kGy.

Se encontró que el mejor método de protección del elastómero de silicona contra la radiación es la protección interna (injertos de agentes protectores) respecto a la externa (mezcla de polímeros y difusión de compuestos protectores a la radiación). La evaluación de los injertos realizados contra la radiación se hizo con microscopía SEM-EDS, espectroscopía de infrarrojo (IR), análisis térmico (TGA y DSC), determinación del módulo de Young, medición de la densidad de entrecruzamiento y peso molecular peso promedio del entrecruzamiento.

Los materiales estudiados en este trabajo pueden ser empleados en procesos donde la radiación gamma esté presente, es decir, en el recubrimiento de circuitos electrónicos, aislantes de cableado industrial, en la industria aeronáutica, etc.

Abstract.

In this work, molecules of styrene (St) and 2-vinyl naphthalene (2-VN) were introduced in silicone rubbers by grafts and polymeric mixtures to inhibit the gamma radiation effects. The percentages of grafting obtained were between 4 and 10%. The resistance to radiation of grafting systems respect to original materials was evaluated by determining the protection factor p . The protection factor for grafting systems St and 2-VN were 0.79 and 0.83 respectively. The protective agents used are effective against radiation effects.

Thermal analysis, mechanical and swelling methods showed different improvements in the radiation resistance of the modified systems respect to original materials. The results of these tests are consistent with the protection factor p calculated. The grafting systems 2-VN and St did not show significant changes at the dose rate range from 0 to 1MGy. Optimal ranges of protection were found at radiation dose of 700 kGy. It was found that the best method of protecting of silicone rubber, against radiation was the internal protection (grafts of protective agents) with respect to external protection (polymeric mixtures, and diffusion of protective agents).

The evaluation of radiation resistance of the grafting copolymers was carried out with SEM-EDS microscopy, infrared spectroscopy IR, thermal techniques (TGA and DSC), mechanical testing, and swelling techniques: crosslinking density, average molecular weight between crosslinks and elastic modulus.

Materials developed in this paper can be used in processes where ionizing radiation is present, as in the coating of electronic circuits, industrial wiring insulation, in the aircraft industry, etc.

1 Hipótesis y Objetivos.

1.1 Hipótesis.

Los polímeros de silicona (en sus diferentes presentaciones de elastómero y de sellador de silicona) modificados con grupos aromáticos o de dobles ligaduras conjugadas “antirads” incrementarán su resistencia a la radiación. Los materiales modificados con los compuestos protectores mantendrán las propiedades térmicas y mecánicas al ser irradiados, disminuyendo el proceso de entrecruzamiento debido a la radiación.

1.2 Objetivo General:

Modificar los polímeros de silicona en sus diferentes presentaciones con compuestos aromáticos mediante el método de protección interno o externo y determinar la resistencia a la radiación de estos sistemas modificados.

1.3 Objetivos particulares:

Modificar el elastómero de silicona mediante el injerto de estireno (St) y 2-vinilnaftaleno (2-VN) como agentes protectores y determinar su resistencia a la radiación mediante el cambio en la densidad de entrecruzamiento y las propiedades mecánicas.

Modificar el elastómero de silicona mediante la difusión por hinchamiento de diferentes agentes protectores (2-vinilnaftaleno 2-VN y difenilbutadieno (DPB)) y determinar su resistencia a la radiación.

Modificar el sellador de silicona mediante su mezcla con diferentes agentes protectores (2-vinilnaftaleno 2-VN, poli (vinil carbazol) (PVK) y bisfenol-A (BPA)) y determinar su resistencia a la radiación mediante el cambio en la densidad de entrecruzamiento y el módulo de Young.

2 Introducción.

En el mundo de los materiales existen una gran variedad de polímeros con características muy interesantes en sus propiedades térmicas, mecánicas, ópticas, eléctricas, magnéticas, entre otras. Actualmente existe una gran variedad de materiales poliméricos resistentes a distintas condiciones físico-químicas severas, los cuales son usados en la industria.

Los materiales que tienen resistencia al medio ambiente y en particular a la radiación ionizante tienen un mayor periodo de uso y no pierden sus cualidades físico-químicas originales. Cada vez más materiales son utilizados en reactores termonucleares, aceleradores de electrones, instalaciones de fuentes de radio-isotopos, sistemas que operan en el espacio exterior, y en general todo componente o desarrollo industrial que involucre a la radiación ionizante.

Los polímeros de silicona han sido aplicados a una gran variedad de productos: lubricantes, adhesivos [Shaow, 1994], impermeabilizantes; en sustitución de tejidos, prótesis e implantes [Hasselgren et al, 1990], gomas, algunos tipos específicos de aislantes para materiales eléctricos [Sandén, 2002], usos en la industria electrónica [Zhua y Chung, 1991], médica, óptica, en plantas de energía eléctrica nuclear, tecnología espacial [Badhwar y O'Neill, 2001; Akishin y Teplov 1992], en la biología, como la liberación in vitro de la progesterona [Mashak y Taghizadeh, 2005], farmacéuticos, etc. Además las siliconas no reaccionan químicamente, son empleadas en un intervalo amplio de temperatura (-60 a 250 °C), tienen excelente resistencia al medio ambiente y a la radiación ionizante.

Los efectos de la radiación ionizante dependen en gran medida de la estructura química y de la dosis de radiación necesaria para producir efectos significativos en los materiales. El rompimiento de las cadenas en un polímero (ruptura de los enlaces moleculares), durante la irradiación de los materiales (Reichmains et al, 1993), influye en el cambio de los pesos moleculares y, por lo tanto, en las otras características como las térmicas y mecánicas.

La degradación de los polímeros, por el efecto de la radiación, afecta algunas propiedades mecánicas como: elasticidad, la resistencia a la tensión y la resistencia al impacto. Debido al incremento de la dosis de irradiación en un polímero se hace más quebradizo y se

produce el entrecruzamiento del mismo. El entrecruzamiento provoca cambios en otras propiedades como: las ópticas y las térmicas.

La resistencia a la radiación de un material polimérico depende de la estructura química, del estado fase, de los defectos cristalinos del material, de la temperatura, de la presión y de la sensibilidad a los efectos de la luz visible, UV e infrarroja.

Los materiales utilizados en reactores termonucleares, aceleradores de electrones, fuentes de radioisótopos, sistemas que operan en el espacio exterior, y en general todo componente o desarrollo industrial que involucre a la radiación ionizante, sufren cambios en sus propiedades térmicas y mecánicas, por lo que se requiere modificarlos para aumentar la resistencia a la radiación y conservar sus propiedades iniciales. Actualmente, es necesario sintetizar nuevos materiales resistentes a la radiación (injertando, difundiendo, vulcanizando o mezclando con compuestos principalmente aromáticos) para conservar las propiedades físico-químicas de un material. Este tipo de materiales pueden incrementar su resistencia a la radiación agregando compuestos aromáticos interna o externamente al polímero. Este tipo de aditivos protectores son llamados “antirads” son principalmente naftalenos, bifenilos, fenantrenos o antracenos [Tabuse et al, 2001].

En este trabajo se sintetizan materiales resistentes a la radiación gamma, mediante la incorporación externa e interna de compuestos con grupos aromáticos. La protección interna se lleva a cabo en un elastómero de silicona que ya está altamente entrecruzado, injertando estireno y 2-vinilnaftaleno mediante radiación gamma (fuente de ^{60}Co) para evitar que continúe el entrecruzamiento y cambien sus propiedades iniciales.

La protección externa se realiza mediante la mezcla de un sellador industrial de silicona (el cual se polimeriza por condensación) con los compuestos protectores: poli(vinil carbazol) (PVK), 2-vinilnaftaleno (2-VN) y bisfenol-A (BPA). La difusión de materiales “antirads” se realiza mediante el hinchamiento del elastómero de silicona en disoluciones de difenilbutadieno (DPB) y 2-vinilnaftaleno (2-VN) en tetrahidrofurano (THF) y tolueno respectivamente. La difusión de materiales “antirads” en diferentes matrices poliméricas es considerada como protección externa.

La protección de estos aditivos “antirads” es debido principalmente a la resonancia química (los compuestos aromáticos disipan la energía proveniente de la fuente de irradiación de rayos gamma por medio de la movilidad de los electrones de los orbitales π no compartidos en las moléculas presentes).

A los materiales modificados con 2-VN y estireno se les midió el porcentaje de injerto por gravimetría y por espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR). Se comprobó el cambio en su morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y se realizó el análisis elemental para comprobar el injerto del compuesto “antirad”. Los materiales modificados con “antirads” fueron sometidos a la radiación, determinándose el cambio en la densidad de entrecruzamiento y el módulo de Young por el método de hinchamiento en tolueno para evaluar su resistencia a la radiación. Se realizaron otras pruebas para evaluar la resistencia a la radiación a diferentes dosis de radiación determinando el cambio térmico y mecánico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termo-gravimétrico (TGA) y medición del módulo de Young. Se obtuvieron materiales resistentes a la radiación a dosis mayores a 500kGy, disminuyendo los cambios en sus propiedades térmicas y mecánicas respecto a los materiales sin compuestos “antirad”.

Los materiales estudiados en este trabajo tienen potenciales aplicaciones como aislantes de cableado eléctrico en instalaciones de plantas de irradiación y como protectores de circuitos electrónicos contra la radiación ionizante.

3. Generalidades.

3.1 Radiación ionizante.

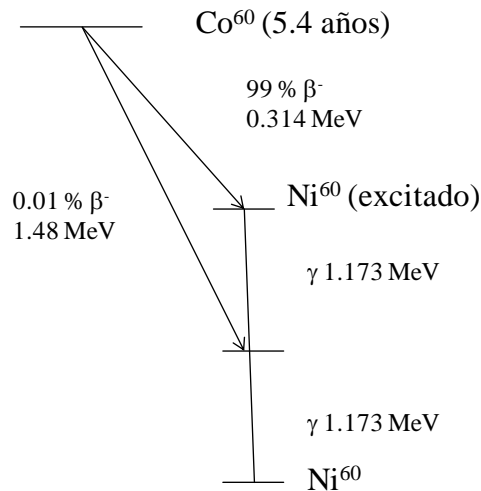
La radiación es un fenómeno de propagación de la energía y existen dos modelos de propagación: partículas subatómicas y ondas electromagnéticas (Ivanov, 1992; Delides and Shepherd, 1977; Clough and Shalobw, 1996). La propagación de la energía, según el modelo usado, es por un medio material (subatómicas) o bien sin intervención de la materia (ondas electromagnéticas). La radiación electromagnética ionizante se propaga mediante rayos gamma, rayos-X y ultravioleta (UV). La radiación corpuscular ionizante se propaga mediante partículas α , β y neutrones. Las radiaciones ionizantes están relacionadas con la radiactividad, la cual es un fenómeno natural que puede ser reproducido experimentalmente mediante una reacción nuclear. En este fenómeno, los elementos químicos inestables pueden emitir partículas espontáneamente por la desintegración del núcleo atómico, tendiendo hacia una configuración atómica más estable.

Durante el decaimiento radiactivo de un átomo se pueden producir fotones, los cuales son usados en la química de altas energías y dependiendo de sus características (fuente de emisión y energía del fotón) se les encuentra como rayos X y rayos gamma. Los isotopos radioactivos emiten radiación corpuscular en forma de partículas α y β . Este tipo de radiación ionizante causa esencialmente las mismas transformaciones en los materiales irradiados que la radiación electromagnética ionizante y las consecuencias de estos efectos no dependen de la naturaleza de la radiación usada. La única diferencia es la profundidad de penetración de los diferentes tipos de radiación y los posibles efectos en la materia (Makhlis, 1972).

3.1.1 Fuente de irradiación.

Las fuentes de irradiación consisten en aceleradores de electrones, fuentes de radionúcleos y fuentes radioquímicas de rayos gamma. En el presente trabajo se utiliza una fuente de rayos gamma de Co^{60} para irradiar los diferentes materiales, modificando sus propiedades mecánicas y térmicas. Esta fuente de Co^{60} pertenece a las fuentes de irradiación de radionúcleos de larga vida, su energía emitida es mono-energética (discreta) (Chapiro, 1962;

Charlesby, 1960). Para el isótopo Co^{60} la desintegración radiactiva de cada núcleo presenta dos líneas discretas de decaimiento con energía de fotón de 1.33 y 1.17 MeV respectivamente. La vida media del Co^{60} es de 5.4 años, el esquema de decaimiento de este radioisótopo es el siguiente:



Esquema 3.1. Decaimiento del Co^{60} a Ni^{60} .

Un ejemplo de la formación del radio-núcleo de Co^{60} a partir del Co^{59} en un reactor nuclear, por medio de un flujo de neutrones: $^{59}\text{Co} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{60}\text{Co} + \gamma$.

3.2 Efectos de la irradiación en los polímeros.

La radiación ionizante corpuscular sin carga, como la de los neutrones, puede ionizar directamente la materia o iniciar una transformación nuclear. Las interacciones fundamentales de neutrones son la dispersión y la absorción, que incluye tanto la captura como la fisión. La captura de neutrones con frecuencia produce núcleos radiactivos, que emiten a su vez la radiación (Delides and Shepherd, 1977; Spinks, 1964).

La radiación ionizante electromagnética, como la de los rayos gamma, carece de carga eléctrica por lo que no puede ser desviada por campos eléctricos o magnéticos, esto permite que la radiación penetre grandes espesores de material, además de ionizar indirectamente a los materiales que encuentra en su trayectoria.

Al irradiar un material se arrancan electrones produciendo la ionización en los átomos circundantes, el proceso se repite hasta que la radiación se interrumpa de alguna manera. Existen varios efectos de interacción de la radiación con la materia entre ellos el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton y la creación de pares.

Efecto fotoeléctrico. Este evento ocurre cuando un fotón transfiere su energía a un electrón atómico de una capa interna. Si la energía suministrada por un rayo gamma E_γ es superior a la energía de amarre del electrón al átomo E_a , este electrón es expulsado del átomo con una energía $E_e = E_\gamma - E_a$. Si el lugar vacante es ocupado por un electrón externo, la energía sobrante se libera mediante un rayo-X (fenómeno de fluorescencia) o bien mediante la expulsión de un electrón de una órbita cercana al núcleo con un nivel bajo de energía (efecto Auger). El efecto fotoeléctrico predomina en las radiaciones ionizantes de baja energía (energías menores a 0.1MeV) y en sustancias absorbentes con alto número atómico.

Efecto Compton. Ocurre cuando un rayo gamma con energía mayor al efecto fotoeléctrico $E_{i\gamma}$ (energía del rayo gamma inicial) incide en un átomo y no es absorbido completamente en la colisión. El resultado es un electrón desviado de su órbita E_e y un fotón de menor energía E_γ . La energía del electrón expulsado del átomo está dada por las energías del rayo incidente y del rayo después de la colisión: $E_e = E_\gamma - E_{i\gamma}$. El rayo dispersado es absorbido conforme al efecto fotoeléctrico.

Producción de Pares. Ocurre cuando un rayo gamma de energía superior 1.02 MeV se transforma en un par electrón-positrón debido a la interacción del fotón con el campo magnético del núcleo. Para que se cumplan los principios de conservación de la energía y el impulso se requiere un núcleo o un electrón para que el fenómeno de producción de pares ocurra.

3.2.1 Degradación.

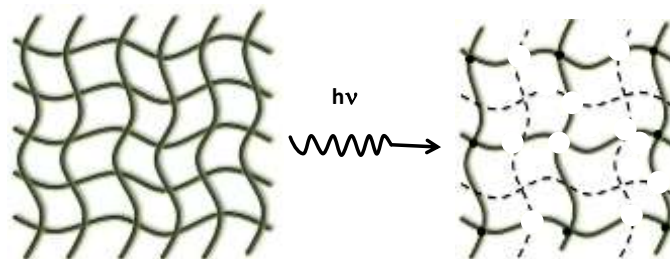
La degradación de un material puede dar lugar a cambios químicos o físicos. La radiación provoca estos dos tipos de cambios en la materia, dependiendo de la naturaleza de la misma. Inicialmente, una partícula pesada en movimiento pierde energía a través de las interacciones con los electrones del material por el que pasa. Una vez que la partícula

pesada pierde la suficiente energía por colisiones atómicas, ya no tiene energía para excitar a los electrones. Estas colisiones pueden generar rompimiento o deformación de la superficie del material (Spinks, 1964; Clough y Shalobw 1996).

La radiación ionizante sin carga puede liberar partículas por el rompimiento de los enlaces covalentes de las moléculas originalmente formadas. La ionización es el proceso de quitar o agregar un electrón a un átomo neutro, creando así iones. El término también se utiliza a menudo en relación con la eliminación de un electrón de un átomo parcialmente ionizado. Un proceso estrechamente relacionado es la excitación, en el que se eleva el nivel de energía de un electrón, sin embargo, la excitación se produce a una menor energía que el requerido para la ionización. La radiación ionizante tiende a ser cada vez más perjudicial en el siguiente orden de formación molecular (En gran parte debido a la capacidad de la ionización para interrumpir los enlaces químicos).

1. Enlace metálico (el menos dañado)
2. Enlace iónico
3. Enlace covalente (el más dañado)

Dado que el tejido biológico se caracteriza por la unión substancialmente covalente, estos enlaces son más susceptibles al daño de la radiación que un material con enlaces metálicos. Así pues, el rompimiento homolítico de enlaces moleculares en polímeros o macromoléculas origina la formación de nuevas moléculas, dependiendo de la naturaleza de los radicales libres (reactividad y estabilidad al medio). Al recombinarse los radicales libres, se produce una disminución del peso molecular de un polímero y se dice que el material se está degradando (Satti et al., 2010) (Esquema 3.2).

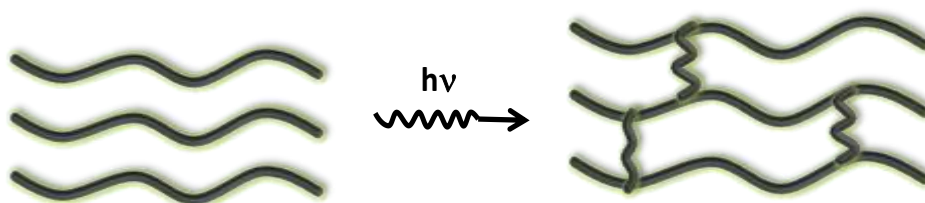


Esquema 3.2. Degradación de un material entrecruzado por la radiación ionizante.

Generalmente las cadenas de hidrocarburos ramificados o polímeros con enlaces C-O, carbonos cuaternarios e hidrocarburos ramificados a la cadena principal del polímero, son los que se rompen primero, dependiendo la estabilidad y estructura de la molécula.

3.2.2 Entrecruzamiento.

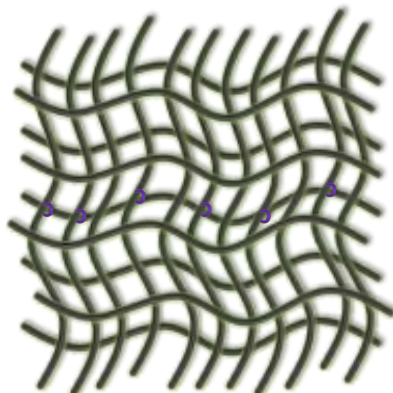
En el proceso de recombinación de los radicales libres se pueden generar estructuras ramificadas en las cadenas laterales de un material polimérico, dependiendo nuevamente de la naturaleza de los radicales libres formados. La formación y crecimiento de las ramificaciones en la estructura interna de un polímero (Esquema 3.3) ocasiona puntos de enlace del mismo material, de esta manera se forman las uniones covalentes entre las cadenas del polímero (Hill et al., 2001; Banik y Anil 1999; Zhang et al., 2002; Zhu et al., 2004).



Esquema 3.3. Estructura ramificada durante el proceso de entrecruzamiento.

De esta manera, el entrecruzamiento consiste en la formación de enlaces moleculares internos entre las cadenas de un polímero. El grado de entrecruzamiento depende del polímero y algunas veces es proporcional a la dosis de irradiación (Singh et al., 2008; Banik y Anil 1999). El entrecruzamiento puede mejorar algunas propiedades como la

estabilidad térmica y la resistencia a la radiación (por el endurecimiento del polímero), pero también puede ser parte de la degradación mecánica de un material debido al endurecimiento del material al irradiarlo (altamente entrecruzado (Esquema 3.4)).



Esquema 3.4 Entrecruzamiento de un polímero.

3.3 Resistencia a la radiación de los polímeros.

La resistencia a la radiación depende en gran medida de la estructura química (Makhlis, 1972) y la dosis de radiación necesaria para producir efectos significativos en los materiales. Esto puede variar, por ejemplo, en el poli(tetrafluoruro de etileno), el estireno y las poliamidas se requieren de 4 a 400 kGy o más para producir algún cambio físico-químico.

Los polímeros son afectados normalmente en dos maneras, ambas del resultado de la excitación o ionización de los átomos del polímero. Los dos mecanismos son: rompimiento de cadenas (degradación) o entrecruzamiento (unión covalente de varias cadenas). Los mecanismos de alteración de los polímeros influyen en la reducción de los pesos moleculares del polímero y en el entrecruzamiento de las moléculas, formando largas redes moleculares tridimensionales.

El entrecruzamiento generalmente provoca un incremento inicial en las propiedades de resistencia a la tensión y disminuye la elasticidad de los materiales. Estos factores hacen, que el polímero comience a ser más quebradizo con el incremento de la dosis. Para polímeros con cadenas principales de carbono-carbono se ha observado, que el

entrecruzamiento generalmente ocurre si los carbonos tienen uno o más átomos de hidrógeno afectados por la radiación, el rompimiento ocurre en los carbonos sustituyentes.

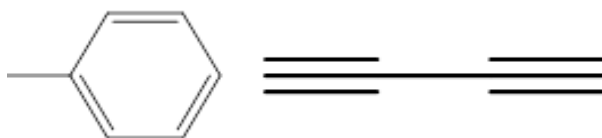
En general los tipos de efectos producidos por radiación pueden ser clasificados en: producción de impurezas, ionización y liberación de grandes energías en un pequeño volumen. Estos efectos producidos por la radiación en los polímeros dependerán de una serie de factores como el tipo de radiación, la energía depositada, la estructura química del mismo, la temperatura y la atmósfera de irradiación. Un número moderado de entrecruzamientos puede mejorar las propiedades térmicas de un polímero. Por ejemplo, el poli(cloruro de vinilo) y el polietileno pueden ser irradiados para mejorar sus propiedades (ablandamiento, alta inflamabilidad y gran resistencia a la abrasión). Los cambios en las propiedades de los polímeros por medio de la radiación se encuentran en gran medida en la aplicación de estos. Las propiedades de algunos materiales moderadamente irradiados han alargado su tiempo de uso en algunas aplicaciones industriales. Sin embargo, si se irradia un material a dosis elevadas (mayores a 400 kGy), se producirá en la mayoría de los materiales orgánicos una alta densidad de entrecruzamiento (incremento de las uniones intrínsecas del polímero consigo mismo por unidad de volumen). Los materiales con altas densidades de entrecruzamiento serán duros y quebradizos.

La liberación de grandes cantidades de energía en un pequeño volumen puede resultar en el aumento de la temperatura del material, esto puede ser especialmente importante en casos donde el material es resistente a la radiación (“antirad”). Todos los tipos de radiación causan transferencia de energía. La energía es absorbida por los materiales a través del proceso de ionización. La energía absorbida por ionización aparece como calor (calentamiento térmico del material).

La reducción del tamaño de las cadenas y el entrecruzamiento entre las cadenas determinan los cambios en las propiedades de los polímeros irradiados. Como se ha mencionado la estructura molecular de los polímeros juega un rol determinante en la resistencia a la radiación ionizante. Los polímeros orgánicos son muy sensibles a la radiación por la irreversibilidad de los procesos químicos, los cuales tienen lugar en los enlaces covalentes. Los enlaces son excitados o ionizados por la irradiación, produciendo rompimientos homolíticos, los cuales forman otros componentes con otros fragmentos reactivos. Algunos

materiales poliméricos pueden ser más resistentes a la radiación ionizante que otros. La resistencia a la radiación depende de la estructura interna de la cadena principal, los grupos sustituyentes y la habilidad de estos grupos para inhibir el efecto de la energía producida por la radiación gamma.

Los polímeros con elementos difíciles de ionizar, es decir, compuestos aromáticos o con dobles ligaduras conjugados podrán resistir mejor el efecto de la radiación ionizante (Esquema 3.5).



Esquema 3.5. Elementos de resistencia a la radiación: grupos aromáticos, doblemente conjugados y polímeros con cadenas flexibles.

3.3.1 Materiales “antirad”.

Existen compuestos que tienen en su estructura enlaces doblemente conjugados o bien grupos aromáticos. Entre estos grupos están los antracenos, diacetilenos, bencenos, fenilos y muchos más. Este tipo de materiales tienen propiedades interesantes debido a su estructura conjugada. En las estructuras conjugadas se forman zonas de electrones no localizados; dichas zonas funcionan como disipadores de la radiación ionizante, inhibiendo el efecto de los fotones de gran energía (rayos gamma). Entonces este tipo de materiales pueden funcionar como protectores contra la radiación ionizante. Los compuestos o materiales protectores contra la radiación son denominados en la literatura como agentes “anti-radiación o “antirads”. El sentido de agente protector debe entenderse como un compuesto químico que ayuda a la conservación de las propiedades físico-químicas del material, disipando a la energía producida por los átomos radiactivos durante la irradiación del mismo y no como un escudo que impide el paso de la radiación (Ivanov, 1992).

Los efectos producidos por la radiación en las propiedades físico-químicas de materiales poliméricos, varían según las condiciones de irradiación (en presencia de oxígeno o en atmósfera inerte) (Pierre y Dewhurst 1960). A menudo las diferencias entre irradiar en

presencia de aire o atmósfera inerte son drásticas (Ivanov 1992). El oxígeno en la química de radicales libres a menudo resultan en reacciones que conducen a mayores rendimientos de degradación. Sin embargo el entrecruzamiento oxidativo puede ocurrir. Frecuentemente, la resistencia a la radiación de materiales poliméricos es más baja al irradiar en presencia de aire.

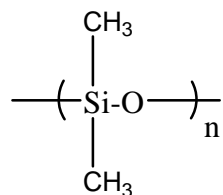
3.4 Siliconas: síntesis y aplicaciones.

El grupo de polímeros conocidos como siliconas con propiedades químicas intermedias entre plásticos orgánicos y vidrios inorgánicos, consisten en átomos de silicio (Si) y oxígeno (O) alternadamente. Los grupos laterales pueden ser átomos de carbono parecidos al poliisobutileno o metil estireno. Varios trabajos sobre síntesis de siliconas han sido llevados a cabo por Kipping y Lloyd (1901), en los cuales se denota la posibilidad de la polimerización intermolecular (Mark, 1998; Fried, 2003; Van Krevelen, 1994).

Las siliconas pueden ser producidas vía la acción de agentes Grignard con clorosilanos SiCl_4 , los cuales son hidrolizados (Los agentes reactivos de Grignard son compuestos organometálicos del tipo R-Mg-X , donde R es un resto orgánico (alquílico o arílico) y X es un haluro. Los agentes de Grignard son importantes en la formación de los enlaces C-Si). Otras posibilidades de síntesis son los hidroxisilanos $(\text{SiMe}_2(\text{OH})_2)$, en los cuales se eliminan moléculas de agua para formar cadenas de siloxanos. Algunos agentes reticulantes son $\text{SiMe}(\text{Cl}_3)$ o $\text{Si}(\text{Cl})_4$ (agentes Grignard). Las siliconas pueden tomar la forma de polímeros lineales o cíclicos, conservando la forma $(\text{SiMe}_2\text{O})_n$, donde Si y O se alternan en la cadena principal (Campbell, 2000).

Algunas de las propiedades de las siliconas son: buena estabilidad térmica, usos a bajas temperaturas y efectos mínimos a cambios de temperatura. Presentan buena estabilidad a la radiación UV, alta permeabilidad a los gases, buen comportamiento de amortiguación mecánica, antifricción y lubricidad. Las siliconas son inertes químicamente, tienen buenas propiedades dieléctricas y baja superficie de tensión, además son hidrofóbicas y tienen inercia fisiológica (son inertes a crecimientos celulares), estabilidad al corte y excelentes propiedades dieléctricas, etc.

Parte de las propiedades de las siliconas se deben a la flexibilidad de la cadena principal formada por el Si y O. Las propiedades de la silicona han sido interpretadas en términos de los enlaces en su estructura química. La cadena silicio-oxígeno que constituyen la columna del polímero es predominantemente responsable de esta singularidad (Esquema 3.6).



Esquema 3.6. Poli(dimetil siloxano)

Por la diversidad de estructuras de las siliconas (polímeros lineales, ramificados, entrecruzados), éstas se encuentran en diferentes presentaciones: fluidos, resinas y elastómeros. Muchos productos derivados son: emulsiones, grasas, adhesivos, aislantes, recubrimientos y otras especialidades químicas. Todos estos materiales han sido desarrollados para una gran variedad de usos.

En siliconas comerciales los grupos pendientes R de la cadena principal Si-O son metilos, alquilos, fluoroalquilos, fenilos, vinilos y otros con diversos fines específicos. Estos polímeros pueden ser combinados con rellenos, aditivos y disolventes para formar distintas clases de siliconas (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Aplicaciones y presentaciones de las siliconas.

Presentación del Siloxano	Aplicaciones
Fluidos	Aditivos plásticos, fluidos hidráulicos, agentes de liberación, antiespumantes, medios dieléctricos, repelentes de agua, surfactantes, grasas, coagulantes, tratamientos de partículas y fibras, cosméticos y aditivos para fines de salud, lubricantes, pulimentados, etc.
Resinas	Barnices, pinturas, componentes de moldeo, capas protectoras, encapsulados, revestimientos para conexiones, junta, espumas, moldeo de partes, aislantes eléctricos, laminados, adhesivos, etc.
Elastómeros	Aislantes, juntas, espumas, encapsulados, acristalamientos, implantes médicos, dispositivos quirúrgicos, tubos y mangueras, aislantes de cable, gomas resistentes a combustibles, sellos de penetración contra fuego.

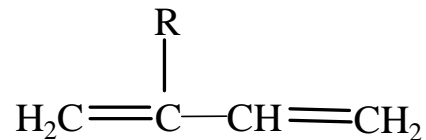
En las siliconas los ángulos entre C-Si-C (112°), Si-O-Si (143°) y O-Si-O (110°), y la longitud de los enlaces Si-C (0.188 nm) y Si-O (0.163 nm), permiten cadenas flexibles y la rotación libre alrededor del eje Si-O, especialmente con pequeños sustituyentes como: átomos de silicio o metilos. Las pequeñas barreras en las rotaciones contribuyen a la baja temperatura de transición vítrea y a la alta permeabilidad de gases.

3.4.1 Elastómeros de silicona.

Los elastómeros son una clase de polímeros con ciertas características elásticas de alto peso molecular, estos consisten en largas cadenas de uno o más tipos de moléculas. El término

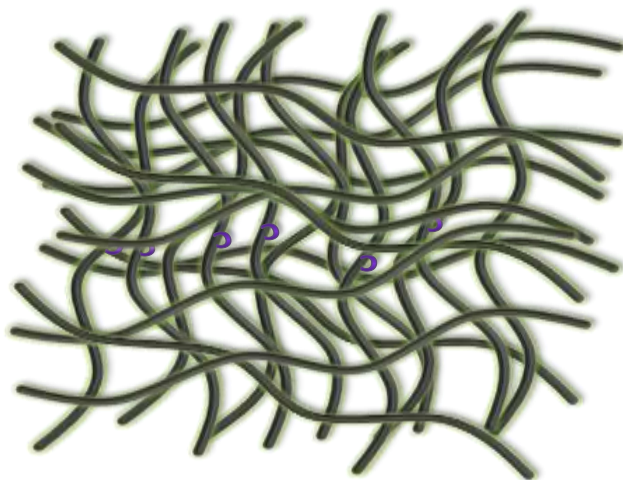
elastómero es comúnmente intercambiable con “goma”, pero este se refiere a polímeros que han sido vulcanizados (o curados).

Un número importante de elastómeros no tienen estructura de cadenas insaturadas, características de otros materiales también llamados “elastómeros dienos” (contienen secuencias de dos enlaces dobles) (Esquema 3.7). Los elastómeros de silicona no tienen ese tipo de estructura.



Esquema 3.7. Estructura de un elastómero dieno.

Las propiedades de alta elasticidad son determinadas por la flexibilidad de las cadenas y las restricciones por un número adecuado, pero no excesivo, de entrecruzamientos. Los elastómeros de silicona son polímeros altamente entrecruzados y se distingue un elastómero de otro por la síntesis del mismo. Hay distintas formas para hacerlo entre ellas se mencionan la química, la térmica, y la de radiación (Frounchi et al., 2006). Los elastómeros debido a su estructura física son representados como redes amorfas entrecruzadas con enlaces covalentes entre sí (Esquema 3.8).

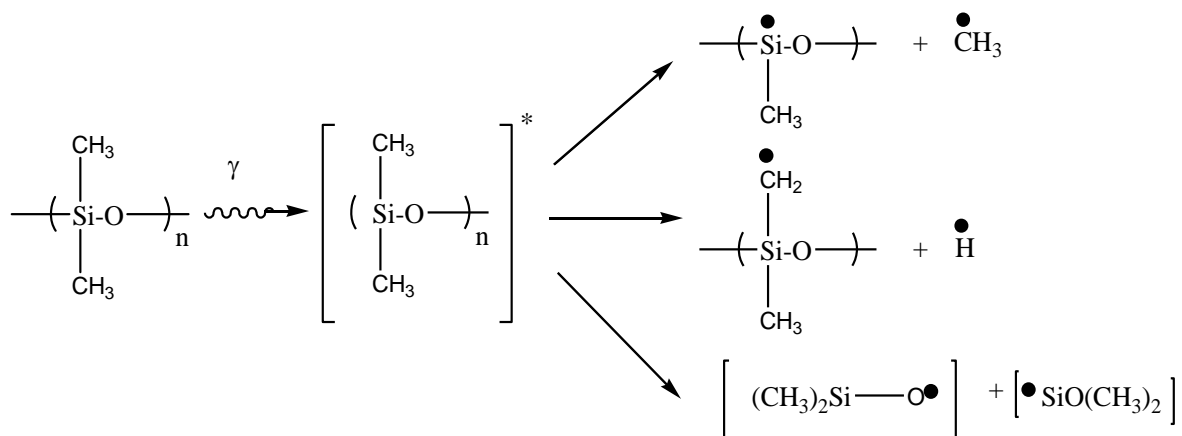


Esquema 3.8. Estructura de un elastómero altamente entrecruzado.

3.5 Irradiación de siliconas y problemas que se presentan.

Los polímeros lineales como el poli(dimetil siloxano) pueden ser entrecruzados por medio de altas energías de irradiación. Grandes pesos moleculares son obtenidos de polímeros lineales que son transformados en elastómeros por medio de la radiación sin residuos de catalizadores. Por lo tanto, los elastómeros así sintetizados tienen mayor resistencia térmica que los curados por peróxidos. Algunas fuentes de energía adecuadas para realizar el entrecruzamiento son rayos gamma y electrones (Clough y Shalobw 1996; Charlesby, 1983).

Durante la irradiación de siliconas se producen radicales libres, los cuales pueden formar entrecruzamientos o rompimientos de las cadenas del polímero, dependiendo de la energía suministrada al material (Esquema 3.9) (Hilborg et al., 2001). Algunos cambios, como el aumento de la viscosidad o la dureza, son producidos durante la irradiación e indican que las siliconas se están entrecruzando por el efecto de la radiación (Banik y Anil 1999).



Esquema 3.9. Tres casos probables durante la irradiación del poli(dimetil siloxano).

Las cadenas de la silicona pueden ser, por lo tanto, degradadas o entrecruzadas, pero un número excesivo de entrecruzamientos causa degradación. Esto resulta en la formación de enlaces Si-Si, Si-CH₂-Si y Si-CH₂-CH₂-Si. Mediante la evolución de los gases formados durante la irradiación, se podría saber si hay rompimiento de los enlaces Si-C, Si-H y si el enlace Si-O se conserva. Debido a la similitud de las energías de enlace (Si-C (57.6

kcal/mol), Si-H (89.3 kcal/mol) y C-H (87.3 kcal/mol)) y los datos de los gases formados durante la irradiación el enlace C-H se rompe tres veces más frecuentemente que el enlace Si-C (según la naturaleza o tipo de enlace) (Palsule, 2008).

Los entrecruzamientos entre cadenas pueden ocurrir por la eliminación de dos grupos metilos, dando lugar a enlaces Si-Si; por la eliminación de un grupo metilo y un átomo de hidrogeno da lugar a un puente de metileno Si-CH₂-Si; o bien por la eliminación de dos átomos de hidrogeno, se producen puentes de etilenos CH₃-Si-CH₂-CH₂-Si-CH₃ (Palsule, 2008). Los residuos o productos, que son detectados durante la irradiación de siliconas son el hidrogeno, metano, etano, y (probablemente) propano.

Los injertos de otros monómeros mediante radiación gamma en siliconas, pueden realizarse usando los conocimientos expuestos anteriormente. El injerto de otro material se realiza por vía radicales libres y depende principalmente de la difusión del monómero en el polímero y del proceso de polimerización del monómero. La producción de polímeros de injerto es un excelente ejemplo de la habilidad de la radiación para iniciar reacciones en estado sólido. En los materiales injertados, el polímero principal con unidades de monómero A, es ligado a un número de sitios (cadenas laterales) de monómeros del tipo B.

Los polímeros son afectados por la radiación gamma en distintas formas como ya se ha visto en las secciones anteriores. Las dos maneras principales son el entrecruzamiento y la degradación. Estas dos propiedades son fundamentales para formar injertos (uniones covalentes) de un segundo material llamado monómero. Los polímeros de injerto o copolímeros de injerto tienen diferentes propiedades físico-químicas, como resultado del nuevo agente unido covalentemente a la matriz principal o soporte primario.

3.6 Métodos de modificación de siliconas.

3.6.1 Copolímeros de injerto (modificación de polímeros).

Los copolímeros de injerto se forman por medio de enlaces covalentes, la unión covalente de una especie B se une covalentemente a una cadena lineal principal A, conocida como sustrato o soporte. Un copolímero de injerto puede ser producido por una especie B o bien con una o más especies de monómeros B1; B2; B3; etc. Para el caso de una especie, el

copolímero ocurre en una etapa y en el segundo sucede cuando se usan simultáneamente las especies de monómeros unidos por enlaces covalentes (se requieren varias etapas para su formación). El copolímero de injerto se puede realizar por varios métodos: químico, radiactivo, foto-químico y por plasma (Chapiro, 1962).

Método químico: en este método, el inicio del injerto se puede hacer por dos vías, la de radicales libres y la iónica. El inicio es la etapa más importante porque determina la forma del injerto.

Injerto vía radicales libres: el copolímero de injerto se forma cuando el monómero reacciona con un substrato y un iniciador, estos son los que controlan el proceso de copolimerización de injerto.

Injerto vía iónica: el copolímero de injerto se logra con iniciadores en forma de suspensión de metales alcalinos en bases de Lewis y compuestos órgano-metálicos, que a su vez propician los centros activos del injerto.

Método por radiación: el método se realiza por vía iónica, radicales libres o bien una mezcla de ambos. El injerto depende principalmente de la difusión del monómero en el polímero y del proceso de polimerización del monómero.

La irradiación de monómeros o polímeros da como resultado la ionización de moléculas:



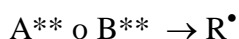
el electrón es capturado por un ión A^+ o B^+ produciendo moléculas excitadas:



La molécula con energía de excitación de 8 a 15 eV se descompone en radicales:

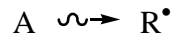


De la misma forma las moléculas pueden quedar excitadas inicialmente, si la energía de irradiación es pequeña para ionizar A^{**} o B^{**} .

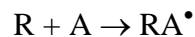


Los radicales libres formados al irradiar a los monómeros pueden ser macro-radicales, que se forman en una matriz polimérica con sitios activos, este ciclo promueve el inicio del injerto:

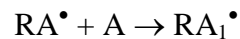
Radicales en la matriz polimérica



Inicio



Propagación



Terminación



Injerto vía radicales libres: la radiación de materiales poliméricos causa excitación de las moléculas. En este proceso se libera, mediante la fusión homolítica de radicales libres. El método de injerto no necesita la presencia de un iniciador, sino más bien, el medio donde se realiza la reacción de injerto es lo importante. Existen tres métodos principales para injertar un monómero por radiación gamma: pre-irradiación, pre-irradiación oxidativa e irradiación directa.

Pre-irradiación: se irradia el material polimérico (P) en el vacío ó en una atmósfera inerte, después se pone en contacto con el monómero (M) en solución sin perder el vacío ó la atmósfera inerte. Se hace un tratamiento térmico para evitar la formación de homopolímero, fomentando así la producción de los radicales libres en el material deseado.

Pre-irradiación oxidativa: se hace una irradiación previa del material polimérico (P) en presencia de aire, después de la irradiación se pone al material en contacto con el monómero (M) en solución haciendo vacío. Se pone en calentamiento durante un tiempo de reacción de 1 a 24 h para formar radicales libres, que provienen de los peróxidos. Los radicales inician la copolimerización entre el material polimérico y la solución del

monómero. En esta técnica se puede variar la temperatura del injerto, el tiempo de reacción, la concentración del monómero y la dosis de pre-irradiación (Uenoyama y Hoffman 1988).

Irradiación directa: se irradia al material polimérico (P) en presencia del monómero (M) y algún disolvente. La irradiación polímero, monómero, disolvente se realiza al vacío o bien en presencia de un gas inerte para formar radicales libres. El producto final será un copolímero de injerto.

Método foto-químico: cuando una molécula absorbe luz, cambia a un estado excitado disociado en radicales libre. Estos radicales inician el proceso de injerto. Cuando la ruptura del enlace no se lleva a cabo, después de la absorción de la luz, se debe hacer un proceso de adicción de foto-sensibilizadores para fomentar la reacción química, esta adicción depende de la estructura química del material polimérico.

Método por plasma: un material polimérico sufre procesos de excitación electrónica (ionización y disociación), cuando el polímero se somete a un plasma. Los plasmas ofrecen condiciones similares de injerto que la radiación ionizante, aunque sólo ocurre en la superficie del material. Así como en la radiación ionizante los electrones acelerados tienen suficiente energía para iniciar el rompimiento de los enlaces químicos del material a estudiar, también en el plasma se produce el rompimiento de los enlaces químicos, favoreciendo el injerto (Vikash et al., 2007; Shourgashi et al., 2010).

3.6. 2 Mezclas de polímeros.

Muchas veces se requiere un material que tenga algunas de las características o propiedades de un polímero con las de otro material. En vez de sintetizar un polímero nuevo con todas las propiedades necesarias, se trata de mezclar dos polímeros para formar un compuesto, que resulte con las propiedades de los materiales iniciales.

La mezcla de dos o más polímeros es una importante técnica para mejorar algunos procesos y reducir el costo de elaboración de plásticos comerciales. Por ejemplo, las mezclas pueden incrementar la resistencia al impacto. Las mezclas comerciales pueden ser homogéneas, de fases separadas, o un poco de ambas. Un polímero particular será mezclado homogéneamente o en fases separadas dependiendo de la cinética del proceso, la

temperatura de procesamiento y la presencia de disolventes u otros aditivos. La miscibilidad de dos polímeros es un problema termodinámico, el cual depende de las consideraciones de las energías libres de los componentes (Fried, 2003). La relación entre el cambio en la energía libre de Gibbs debido a la mezcla (ΔG_m), entalpía (ΔH_m) y entropía (ΔS_m) para un sistema reversible está dada como:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3.1)$$

Si ΔG_m es positiva a una temperatura dada, entonces los dos polímeros en la mezcla se separan en dos fases totalmente inmiscibles en equilibrio cada una en su componente. Otras dos posibilidades son que la mezcla sea parcialmente o totalmente miscible. Para que haya una completa miscibilidad son necesarias dos condiciones: ΔG_m tiene que ser negativa y la segunda derivada parcial de ΔG_m con respecto a la fracción de volumen del segundo componente de la mezcla ϕ_2 sea estrictamente mayor a cero en todo el intervalo de concentración:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right)_{p,T} > 0$$

Si se cumplen estas dos condiciones entonces la disolución será un proceso favorable y espontánea. Una mezcla polimérica miscible se define como una mezcla homogénea estable y exhibe propiedades macroscópicas similares a las un material homogéneo. En la práctica la mezcla de polímeros se hace principalmente de dos maneras (Fried, 2003).

1.- Se disuelven dos polímeros en un disolvente común a ambos y se espera a que el disolvente se evapore. Al evaporarse el disolvente si la mezcla de los dos polímeros es homogénea se dice que son miscibles, en algunas ocasiones se presenta que los polímeros así mezclados son parcialmente miscibles.

2.- Otra manera de mezclar dos polímeros termoplásticos es mediante el calentamiento de los mismos hasta superar la temperatura de transición vítrea. Se tendrá con este procedimiento una masa viscosa y pegajosa, que se puede mezclar. La mezcla miscible es aquella que exhibe una transición vítrea única T_g y la miscibilidad implica la homogeneidad de la mezcla. Se sabe que una mezcla miscible de dos polímeros tendrá las propiedades

intermedias de los dos componentes sin mezclar. Por ejemplo, para la temperatura de transición vítrea de un polímero A mezclado con un polímero B, la temperatura de transición vítrea resultante dependerá de las respectivas proporciones de A y de B en la mezcla y la T_g resultante será única (ecuación 3.2). Se puede encontrar mezclas parcialmente miscibles con dos temperaturas de transición vítrea para una mezcla de dos componentes.

$$T_g = W_A T_{gA} + W_B T_{gB}, \quad (3.2)$$

donde W_A y W_B son las fracciones de peso y T_{gA} y T_{gB} son las temperaturas de transición vítrea del componente A y B respectivamente de la mezcla binaria.

3.7 Métodos para evaluar la resistencia a la radiación.

Los experimentos de envejecimiento acelerado son a menudo necesarios para predecir la resistencia a la radiación de materiales específicos a corto plazo; estas condiciones deben ser evaluadas para las aplicaciones y usos a largo plazo. En condiciones oxidantes un método útil para determinar la resistencia a la radiación de un material, es evaluar el módulo de Young a diferentes dosis. De esta forma, se encuentra la dosis necesaria para disminuir el módulo de Young al 50% del valor inicial.

Los polímeros más susceptibles al proceso de degradación que al entrecruzamiento pueden ser investigados por el análisis de peso molecular (Satti et al., 2010). Estudios de degradación de algunos polímeros muestran que el número de rompimientos en las cadenas del polímero es proporcional a la intensidad de la radiación en atmósfera inerte. Se demostró que la constante de velocidad de reacción de degradación podía ser calculada con la siguiente relación (Charlesby, 1960; Fried, 2003; Woods y Pikaev 1994):

$$\frac{1}{M_{n_d}} - \frac{1}{M_{n_0}} = kD = \frac{G_d D}{100N}, \quad (3.3)$$

donde M_{n_0} es el número molecular peso promedio del polímero antes de irradiarlo, M_{n_d} es el peso molecular del polímero después de irradiarlo, D es la dosis absorbida, G_d es el rendimiento radioquímico, N el número de Avogadro y k es la constante de degradación.

Con esta expresión se puede estimar el número de moléculas degradadas en el material por el efecto de la radiación ionizante. (Charlesby, 1960).

Para el caso de polímeros que se degradan por entrecruzamiento, el rendimiento de degradación puede ser determinado mediante la medida de la dosis necesaria para formar un gel, y teniendo conocimiento del peso inicial molecular peso promedio del polímero. La dosis de formación del gel es la dosis absorbida requerida para inducir la incipiente gelación del polímero. La siguiente relación puede ser usada para calcular el rendimiento de entrecruzamiento (Charlesby, 1960):

$$G_c = \frac{n10^5}{D_g M_{w_0}}, \quad (3.4)$$

donde G_c es el rendimiento radioquímico de entrecruzamiento, D_g es la dosis de formación del gel, M_{w_0} es el peso molecular promedio de entrecruzamiento del polímero y n es una constante. La dosis de formación de gel puede ser determinada graficando la fracción de gel encontrada contra la dosis absorbida y extrapolando esta línea a la intersección con el eje de la dosis.

Muchas veces la radiación induce reacciones simultáneas de entrecruzamiento y degradación. En este caso los rendimientos para cada reacción pueden ser determinados por la ecuación de Charlesby-Pinner:

$$S + \sqrt{S} = \frac{50N}{M_{n_0}} G_c \frac{1}{D} + \frac{G_d}{G_c}, \quad (3.5)$$

donde S es la fracción soluble del polímero irradiado, M_{n_0} es el peso molecular número promedio antes de irradiar, D dosis absorbida, G_d y G_c rendimiento radioquímico de degradación y entrecruzamiento respectivamente.

Algunas condiciones se deben de cumplir para que sea válida la ecuación anterior. El polímero debe tener una distribución de pesos moleculares aleatoria. El polímero debe ser sometido a una dosis de radiación muy por encima de la requerida para la iniciación de gelación y la degradación de entrecruzamiento debe ser independiente de la dosis absorbida. Si estas condiciones se satisfacen existe una relación lineal entre $S + \sqrt{S}$ y $1/D$,

de la cual el termino $\frac{G_d}{G_c}$ puede determinarse. Si la distribución de pesos moleculares no es aleatoria la grafica comienza a ser no-lineal y la relación no puede ser aplicada.

3.7.1 Módulo de Young de una red elastomérica.

Las mediadas del módulo de Young en una red en equilibrio existente entre el esfuerzo y la deformación de un polímero, implica la independecia del tiempo, es decir, no se produce flujo viscoso o movilidad, entonces los cambios en el módulo de Young respecto a la dosis de radiación aplicada revelarán los cambios en la degradación del material. Estos cambios son interpretados usando la teoría de la banda elástica, la cual es válida para una red elastomérica ideal (Sperling, 1964; Fried, 2003).

Supongamos que un elastómero es deformado por una fuerza de tensión f y se estira una cantidad dL . El resultado del cambio de la energía interna está dada por

$$dU = T dS - dW, \quad (3.6)$$

donde dS es el cambio en la entropía y dW es el trabajo hecho por el sistema. El trabajo hecho por el sistema es realizado por dos componentes presión-volumen y fuerza-desplazamiento:

$$dW = P dV - f dL, \quad (3.7)$$

donde P es la presión y dV es el cambio de volumen. El trabajo sustituido en la expresión de la energía interna es:

$$dU = T dS - P dV + f dL, \quad (3.8)$$

y obteniendo las ecuaciones diferenciales parciales con respecto al cambio en el desplazamiento para la fuerza:

$$f = \left[\frac{\partial U}{\partial L} \right]_{V,T} - T \left[\frac{\partial S}{\partial L} \right]_{V,T}. \quad (3.9)$$

El cambio en la energía interna es despreciable y a mayor contribución de la fuerza se deriva en la variación de entropía, dando como resultado cambios en la conformación de la red. En este tratamiento se supone que la energía interna es independiente de los cambios

conformacionales de las cadenas de la red y además no hay cambios en la energía interna con respecto a la longitud. Esto es necesario solamente para evaluar el cambio en la entropía respecto a las deformaciones de la red. El cambio en la entropía es expresado en términos de los cambios dimensionales, esto se relaciona a la fuerza ejercida por la red. Una ecuación puede simplificar lo que se dice:

$$\frac{f}{A} = \sigma = G(\lambda - \lambda^{-2}), \quad (3.10)$$

donde f es la fuerza aplicada, A es el área de la sección transversal original, σ es la tensión uniaxial, G módulo de corte, λ la extensión. Esta ecuación es válida bajo condiciones de tensión uniaxial. El módulo de corte esta dado por

$$G = N_c RT = \frac{\rho RT}{M_{n_c}}, \quad (3.11)$$

donde N_c es el número de cadenas por unidad de volumen del elastómero, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, ρ la densidad, M_{n_c} peso molecular número promedio de las cadenas de la red o entrecruzamiento.

Estas ecuaciones son válidas para redes perfectas, las cuales son cadenas terminadas en entrecruzamientos. Sin embargo, un elastómero real tiene defectos (cadenas libres, enredadas y bucles). Las cadenas enredadas actúan temporalmente como entrecruzamientos. No hay tratamientos teóricos para cadenas enredadas y bucles, sólo se tiene la modificación de la ecuación por Flory:

$$\frac{f}{A} = N_c RT(\lambda - \lambda^{-2})(1 - \alpha[M_{n_c}/M_n]), \quad (3.12)$$

donde M_n es el peso molecular peso promedio de entrecruzamientos del polímero y α es una constante ($\alpha=2.0$). Esta técnica es muy restrictiva y es aplicada sólo a elastómeros que se degradan por reacciones de entrecruzamiento. La siguiente ecuación puede ser usada para determinar la cinética de reacción:

$$\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = \frac{RTG_c D}{0.48 \times 10^{-6}} - \frac{2\rho RT}{M_n}, \quad (3.13)$$

donde G_c es la densidad de entrecruzamiento, D es expresada en Mrad. Si $(\lambda - \lambda^{-2})$ es graficada contra la dosis absorbida D , el rendimiento radioquímico de la radiación puede ser calculado del siguiente cociente:

$$\frac{RTG_c D}{0.48 \times 10^{-6}} \quad (3.14)$$

3.7.2 Medidas del hinchamiento y la densidad de entrecruzamiento.

El grado de hinchamiento de un polímero en un disolvente puede ser usado para determinar el número de cadenas presentes en la red. Bajo condiciones de equilibrio, cuando el polímero ha absorbido el disolvente y tiene un peso constante; la densidad de entrecruzamiento puede ser estimada (Charlesby, 1960; Fried, 2003):

$$\ln(1 - V_2) + V_2 + \mu V_2^2 = \left(V_2^{1/3} - \frac{V_2}{2} \right) v_e V_1, \quad (3.15)$$

donde v_e esta en moles/cm³, es decir, la densidad de entrecruzamiento, μ es el parámetro de interacción del polímero con el disolvente, V_1 volumen molar del disolvente, V_2 volumen fracción del polímero hinchado en estado de equilibrio. Esta técnica puede ser usada para determinar el cambio en materiales entrecruzados, los cuales se degradan por la reacción de entrecruzamiento.

3.7.3 Determinación del módulo de Young por la densidad de entrecruzamiento.

A pesar de la insolubilidad de las redes elastoméricas formadas, se tiene una red elástica por encima de la temperatura de transición vítrea, en la cual el módulo es proporcional al número de segmentos presentes a la red. Cada segmento representa una cadena molecular entre dos unidades entrecruzadas. M_c es el peso molecular peso promedio de entrecruzamientos en el elastómero y es inversamente proporcional a la densidad de entrecruzamiento. El módulo de Young E puede ser calculado mediante M_c :

$$E = 3\rho_e RT/M_c, \quad (3.16)$$

donde ρ_e es la densidad del polímero, T es la temperatura absoluta y R es la constante de los gases. Esta simple relación corresponde a la ecuación de un gas ideal $pV = RT$, con p

presión y V el volumen por mol del gas. Estas dos fórmulas surgen de razonamientos termodinámicos simples. Si $1/V$ es remplazado por la densidad y se es referido a unidades de masa en lugar de 1 mole, la ecuación del módulo es $p = \rho RT/M$.

La medida de entrecruzamientos puede ser evaluada de la razón del hinchamiento en el disolvente, el cual varía como $r^{-0.6}$ a dosis suficientemente grandes para formar fracciones de gel. Esto puede ser conocido de una fracción de la red, si se tiene el peso molecular.

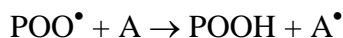
3.8 Mecanismos de protección.

Las alteraciones en la estructura y en las propiedades de un polímero, como resultado de una compleja secuencia de cambios físico-químicos durante la irradiación, son: energía de absorción, ionización primaria, excitación, formación de radicales libres, estados secundarios excitados, iones y reacciones químicas con la participación de los estados excitados primarios y secundarios. La incorporación de sustancias especiales como los aditivos protectores interna o externamente ayuda a que algunas de estas etapas de la radiólisis anteriormente mencionadas sean interrumpidas (Makhlis, 1975).

Las etapas de radiólisis pueden ser intervenidas dependiendo del método usado para incorporar los materiales “antirad” (interna o externamente). Se ha mencionado que los componentes aromáticos, los cuales tienen bajos potenciales de ionización y bajos niveles de excitación, características de materiales con alta resistencia a la radiación, son capaces de interferir los procesos de la radiólisis durante la irradiación.

Los componentes “antirad” son capaces de reaccionar efectivamente con los radicales libres. Algunas de sus funciones de estos compuestos “antirads” son la captura de los radicales, antes que estos tomen parte en reacciones subsecuentes. Los resultados de estas interacciones de los radicales libres pueden ser: la restauración de la molécula inicial, de la cual los radicales libres fueron formados, la desactivación de los radicales libres por la formación de una nueva molécula estable, la formación de nuevos radicales con baja reactividad, la desactivación de los productos de la radiólisis y otros componentes, los cuales son potenciales fuentes de radicales libres con alta reactividad. Los cambios producidos en la radiólisis pueden ser interrumpidos por una serie de medidas expuestas a continuación:

- a) La absorción de la energía de radiación provoca en la molécula la excitación de los electrones de transferencia; esta etapa puede ser interrumpida por la dispersión de la energía de excitación de los electrones transmitida en forma de calor a lo largo de la longitud de onda de la radiación electromagnética sin cambios substanciales en el polímero.
- b) La ionización de las moléculas del polímero con la subsecuente recombinación de los electrones y de los pares iónicos y la formación de estados súper-excitados, puede provocar la disociación de las moléculas del polímero. Esta etapa puede ser interrumpida con la transferencia del electrón al ion polimérico sin la subsecuente excitación o bien, la aceptación del electrón.
- c) El rompimiento de los enlaces C-H forma radicales hidrogeno y macroradicales poliméricos. El sucesivo rompimiento de enlaces C-H forma H₂ y macroradicales. Esto puede evitarse transfiriendo el átomo de hidrogeno al polímero o aceptándolo por otro componente evitando futuras reacciones.
- d) La desproporción o recombinación de radicales poliméricos forma enlaces químicos moleculares, los cuales modifican al polímero original, la manera de evitar este problema es formando moléculas estables a partir de los radicales poliméricos.
- e) En procesos de irradiación en atmósferas oxidantes pueden ocurrir rupturas de las cadenas poliméricas por las reacciones de oxidación, las cuales pueden ser interrumpidas por la reacción de moléculas inhibitoras “A” con el radical peróxido del polímero, donde “A” es un radical poco activo. La reacción del componente “antirad” con el oxígeno molecular interrumpe también el proceso de degradación del polímero. La destrucción de los componentes peróxidos ayuda a mantener al polímero sin cambios estructurales considerables.



3.9 Protección contra la radiación.

Para muchas aplicaciones sería deseable tener un amplio margen de materiales resistentes a la radiación en atmósferas oxidantes. En algunos casos se usan aditivos estabilizadores para algunos tipos específicos de polímeros (Maxwell et al., 2003; Chien et al., 2000; Paul and

Mark 2010; Stevenson et al., 2001). Existen grupos de moléculas y polímeros que tienen diferentes sensibilidades a la radiación, según los distintos valores del rendimiento radioquímico calculados, ya sea para el rendimiento de degradación o entrecruzamiento. Bopp y Sisman (1955) han listado semejantes grupos en el orden de su estabilidad a la radiación, desde los grupos fenilos del poliestireno hasta el metacrilato o $-CF_2-$. El orden elegido fue en base a la resistencia mecánica a la radiación.

La sensibilidad de un grupo químico a la radiación es, sin embargo, un término relativo y este puede ser modificado por la presencia de otros grupos en las moléculas adyacentes. La protección a la radiación se presenta cuando se reduce la reactividad de los principales componentes del sistema, debido a la presencia de otro componente o aditivo (Di et al., 2007).

Efectos de resonancia en componentes de bajo peso molecular semejantes a derivados aromáticos, tienen mayor estabilidad a la radiación. El mismo efecto es encontrado en algunos polímeros como el poliestireno, el cual puede entrecruzarse por radiación, pero el rendimiento radioquímico de entrecruzamiento es muy pequeño ($G=0.05$). La incorporación de sustancias especiales como los aditivos protectores ayuda a que algunas de estas etapas de la radiólisis anteriormente mencionadas sean interrumpidas.

Las etapas de radiólisis pueden ser intervenidas dependiendo del método usado para incorporar los materiales “antirad”. Los componentes aromáticos tienen alta resistencia a la radiación debido a que tienen bajos potenciales de ionización y bajos niveles de excitación. El proceso de transferencia de los electrones excitados desde los componentes más sensibles en el sistema a los grupos aromáticos capaces de disipar la energía sin la destrucción del polímero, es uno de los principales métodos de protección.

3.9.1 Protección interna.

Los polímeros con anillos aromáticos o sistemas de enlaces dobles conjugados garantizan la disipación de la radiación ionizante y exhiben alta estabilidad a la radiación. Ivanov (1992) usó este tipo de protección interna con poliisobutileno, el cual es un polímero que se degrada fácilmente mediante radiación gamma. El agente protector usado fue estireno y se encontró que al aumentar la concentración de estireno el polímero sufría menor

degradación. Explicaciones para este tipo de comportamiento han sido generalmente referidas a la transferencia de energía. La energía inicialmente absorbida por el polímero migra a los anillos aromáticos donde es disipada en varios caminos, pero sin que ocurra ninguna reacción química simple (Makhlis et al., 1975). Además los radicales H^\bullet participantes pueden ser absorbidos dentro del grupo aromático y no pueden reaccionar más. Los H^\bullet juegan un papel fundamental al permitir que dos radicales migren y se reúnan para integrar otros átomos.

Con la finalidad de incrementar su resistencia a la radiación, se podrían insertar unidades de estireno dentro de sus cadenas principales (mediante injertos). Se ha observado que conforme se aumenta el contenido de estireno se disminuye el rendimiento radioquímico de degradación, mostrándose la eficiencia de la protección al insertar las unidades de estireno. Charlesby (1960) propuso una expresión para la eficiencia de protección dada por el coeficiente de protección p :

$$p = \frac{D - D_0}{D}, \quad (3.17)$$

donde D_0 y D son las dosis absorbidas características de ciertos cambios moleculares en el polímero inicial y el polímero con agentes protectores en su estructura elemental respectivamente.

3.9.2 Protección externa.

La protección externa consiste en la adición de agentes “antirads” o protectores contra la radiación ionizante. La protección externa se caracteriza por no formar parte de la composición de la macromolécula. El contenido del “antirad” puede ser pequeño, pero su presencia suele ser efectiva (Chien et al., 2000; Makhlis, 1975). Los aditivos “antirad” son ampliamente usados en radiobiología como agentes protectores de la radiación.

Comparando con la protección interna, la protección externa tiene la desventaja de la migración de los aditivos “antirad” a la superficie del polímero. El fenómeno de migración se llama transpiración y cambia con el tiempo, de tal modo, que el efecto protector comienza a debilitarse. Incluso si hay una buena combinación de aditivo “antirad” y

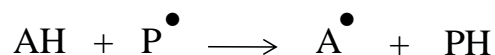
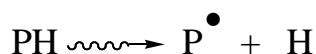
polímero, semejante a una fuerte atracción con el aditivo, suele no ser suficiente (Miller, 1961).

Los “antirads” de alto peso molecular son más compatibles con los polímeros que los “antirads” de bajo peso molecular. Un defecto típico de aditivos “antirad” de bajo peso molecular es la transpiración y lixiviación, ausente en los de alto peso molecular, siendo los de alto peso molecular los más eficientes. La eficiencia de la protección externa se evalúa por el cambio de una propiedad mecánica del polímero, es decir, la elongación o el módulo de Young. Charlesby (1960) propuso dos coeficientes para determinar la eficiencia de la protección debido a los “antirads”:

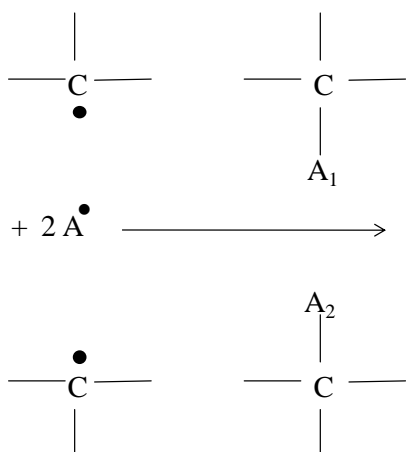
$$k_1 = 1 - \frac{l}{l_a}, \quad k_2 = 1 - \frac{D}{D_a}, \quad (3.18)$$

donde k_1 es el coeficiente de retención elástica, k_2 el coeficiente de protección, l_a y l son las elongaciones relativas del polímero con y sin aditivos “antirad”, después de la acción de una cierta dosis absorbida. D_a y D son las dosis absorbidas por el polímero después de un cierto cambio en la elasticidad del polímero, con y sin aditivo “antirad”.

El coeficiente de protección k_2 caracteriza la fracción de energía disipada por el aditivo del polímero. Con respecto al mecanismo de reacción, los aditivos “antirad” pueden ser divididos en dos grupos aditivos “disipadores” y “reparadores”. Cuando los aditivos del primer grupo son usados, la energía se transfiere del polímero al aditivo y se da sin cambios químicos en el polímero. Los aditivos o bien disipan la energía o bien se alteran o destruyen a sí mismos. En el último caso se empieza a sacrificar aditivo perdiendo el polímero la protección. Los aditivos “antirad” del segundo grupo pueden reparar defectos. Si el polímero radical P^\bullet es formado, el aditivo “antirad” AH puede perder el hidrógeno y comienza a ser un radical A^\bullet , exhibiendo baja actividad.



Si el radical es generado del polímero, el aditivo puede reaccionar con este antes de ser involucrado en las reacciones moleculares. Por otro lado las moléculas del aditivo pueden reaccionar con los radicales del polímero entrecruzado con la formación de grupos laterales estables:



En el caso de la degradación de polímeros, el aditivo A puede unirse a otras dos macroradicales terminales y reparar el defecto causado por la radiación.



Si un electrón es expulsado de una macromolécula durante la ionización, el aditivo puede servir como un donador de electrones.

3.10 Métodos de caracterización.

Los métodos de caracterización nos permiten conocer las propiedades de las películas de silicona elaboradas en este trabajo. Las diferentes técnicas sirven para evaluar la funcionalidad, utilidad y/o mejoramiento de las diferentes películas de silicona. Además de determinar la resistencia de estos materiales sintetizados bajo condiciones de irradiación (Fried, 2003; Van Krevelen, 1994; Painter y Coleman 2000).

3.10.1 Espectroscopia de infrarrojo.

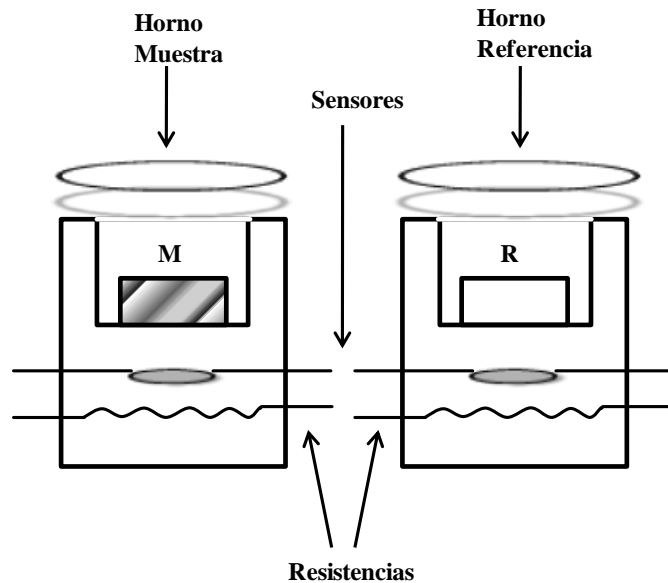
La espectroscopía de infrarrojo es de tipo vibracional, es decir, se analizan las vibraciones moleculares debidas a la absorción de la radiación de infrarrojo. Esta técnica se limita en

gran parte a especies moleculares que tienen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para que una molécula absorba radiación infrarroja es necesario que el cambio del momento dipolar como consecuencia del movimiento rotacional o vibracional sea neto. Se considera a la radiación de infrarrojo entre las longitudes de onda 10^{-3} m hasta 7.8×10^{-7} m.

Con esta microscopía se estudia la interacción de la radiación infrarroja con la materia, siendo útil para determinar estructuras moleculares (grupos funcionales) tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos. La técnica nos permitirá comprobar las estructuras de monómeros y polímeros presentes en las películas sintetizadas, la comprobación de los injertos mediante radiación (apoyados con otras técnicas) y algunos cambios debidos a la radiación de los materiales.

3.10.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Esta técnica consiste en la medición calorimétrica que se produce en un material, al variar la temperatura a una velocidad constante. El registro del historial de calentamiento es función del tiempo. Durante este tiempo se mide la diferencia de energía o calor que es necesario suministrar a la muestra y a la referencia para mantenerlas a la misma temperatura. La energía térmica suministrada tanto al material como al patrón es equivalente a la energía térmica absorbida o disipada en la transición térmica por el material.



Esquema 3.10. Equipo de DSC.

El equipo de medición está formado por dos platillos de calentamiento en atmósfera inerte; en uno se coloca la muestra y en otro la referencia. La cantidad de muestra empleada va de 1 a 10 mg y pueden ser sólidas o líquidas (Esquema 3.10).

Los resultados obtenidos con esta técnica pueden dar toda una caracterización térmica de un material apoyándose en el análisis termogravimétrico (TGA). Algunas propiedades que se pueden medir con la técnica son: temperatura de fusión, transición vítrea, descomposición y cristalización, así como calores específicos, energías de activación y entropías de transición. Se determinará con esta técnica los cambios en las transiciones presentes en el material irradiado respecto al no irradiado.

3.10.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico se usa principalmente para caracterizar la descomposición y estabilidad térmica de un material. El análisis termogravimétrico consiste en el registro de la pérdida de peso de la muestra en función del tiempo o de la temperatura.

Los elementos principales de un TGA son la microbalanza, un horno, un programador de temperatura y un instrumento que registre los datos de los dispositivos (computadora). La muestra utilizada va desde 2 a 10 mg. Se analizará con esta técnica el cambio en la pérdida

en peso respecto a la temperatura para los materiales irradiados y las películas de silicona virgen.

3.10.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, formando una imagen microscópica de las superficies estudiadas. La técnica consiste en incidir un haz de electrones hacia la muestra y medir la información resultante del choque de los electrones.

La interacción de los electrones con la muestra produce electrones retro-dispersados de alta energía, electrones secundarios, absorción de electrones (medidos como una corriente), rayos X y luz visible. Para el caso de los materiales poliméricos, que en su mayoría son materiales aislantes, es necesario cubrir a las muestras con una capa conductora para mejorar la resolución de las imágenes formadas. Con esta técnica mostraremos los cambios que se presentan en la superficie de los polímeros irradiados y sin irradiar.

3.10.5 Análisis por EDS.

El análisis químico nos permite conocer los principales elementos que constituyen un material. Hay varias técnicas para determinar la composición química de muestras, entre ellas: rayos X de fluorescencia y la de energía dispersiva de espectroscopía de rayos X (EDS, EDX, EDAX). EDS es una técnica para el análisis elemental o caracterización química de muestras y se basa en la investigación de un material a través de las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia, además del análisis de los rayos-X emitidos por la muestra al ser golpeada con partículas cargadas. La caracterización de los diferentes elementos en una muestra se realiza a través del principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única, permitiendo a los rayos-X caracterizar las estructuras atómicas de cada elemento químico, identificando a un material de otro.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada con EDS presenta frente a otras técnicas de análisis, la ventaja de obtener imágenes de las regiones que se están analizando.

Con esta técnica se deben hacer varios análisis de una misma zona para corroborar la presencia de los mismos elementos en el material para no omitir información.

3.10.6 Módulo de Young.

Los elastómeros de silicona como otros materiales tienen propiedades elásticas. La elasticidad es una propiedad física, que consiste en la recuperación total (configuración inicial) de un material deformado, cuando las fuerzas externas de deformación son retiradas o suprimidas. La cantidad de deformación relativa se denomina tensión. La relación lineal que explica este fenómeno se llama la ley de Hooke.

El módulo de elasticidad o módulo de Young (E) es un parámetro utilizado para caracterizar el comportamiento de un material elástico. En nuestro caso medimos el módulo de Young por hinchamiento y por análisis mecánico con un Instron modelo 4301. Se midieron las variaciones del módulo de Young respecto a la dosis de radiación. Generalmente cuando los elastómeros son irradiados se presentan cambios significativos en su módulo de Young.

4 Antecedentes.

4.1 Modificación de polímeros mediante radiación gamma.

El uso de energía nuclear para la modificación de diversos materiales (polimerización, reciclaje, curado, degradación) tiene aproximadamente más de 50 años de historia. A su vez los elastómeros de silicona se han utilizado tanto en hogares como en distintos campos industriales por varias décadas. Esto se debe principalmente a las excelentes propiedades de los elastómeros de silicona (propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, biocompativas, etc.) (Hilborg et al., 2000; Jong y Hee 2000; Liu et al., 2009; Akishin y Tepolv 1992; El-Naggar et al., 2003; Jeffrey et al., 1996; Pradeep et al., 2007). Las siliconas y los efectos de la radiación en la materia tienen un rol muy importante en aplicaciones específicas como aislantes, gomas, empaques, recubrimientos y otros usos, además son empleados en el campo de la ingeniería aeroespacial (Straube et al.; 2010), en aceleradores de partículas, en plantas eléctricas y nucleares, etc .

Algunas aplicaciones no menos importantes del uso de la radiación ionizante en polímeros y siliconas se pueden encontrar en diversas áreas como el biomédico, farmacéutico, óptico, textil, eléctrico, en esterilización y conservación de alimentos, entre otras. Los campos de investigación son muy variados (Huaxin, 2011).

Los efectos producidos por la radiación consisten en la degradación por entrecruzamiento o por rompimiento de las cadenas poliméricas de los materiales irradiados. Estos efectos pueden producir cambios en las propiedades mecánicas (endurecimiento, elongación al corte, módulo de Young), propiedades térmicas, ópticas y eléctricas, disminuyendo el rendimiento y la utilidad de los mismos (Xiao I y II et al., 2008; Guirong et al., 2004; Perrin et al., 2002; Pradeep et al., 2007; Shaow, 1994). El uso de ciertos materiales sometidos a la radiación ionizante impulsa el desarrollo de nuevos materiales resistentes a la radiación para una gran variedad de usos en la industria (Rouif, 2004, Grossman y Gouzman 2003).

4.1.1 Modificación por injertos.

La modificación de polímeros mediante injertos involucra la formación de enlaces covalentes entre la matriz del polímero y el monómero a injertar. Los principales trabajos de injerto se llevan a cabo injertando un monómero o bien con una mezcla de dos o más monómeros (Pikaev, 1992, Charlesby, 1962, Chapiro, 1992). Los injertos ocurren en un paso cuando se trata de un monómero, y en una secuencia alternada de monómeros, cuando se trata de varios componentes. Los principales materiales de injerto consisten en modificaciones de matrices como hules, películas y textiles para diversos fines (Valsa et al., 2003, Gao et al., 2010). Los copolímeros de injerto pueden lograrse por medio de diversas técnicas, método de plasma, químico y por radiación ionizante (Vikash et al., 2007). En este trabajo se emplea la radiación gamma para realizar los copolímeros de injerto.

La síntesis de películas de silicona modificadas con un monómero injertado sensible a un estímulo externo (pH, temperatura, campo eléctrico, etc) son el tipo de materiales más comunes encontrados en la literatura y son usados en la liberación controlada de fármacos, biosensores, o dispositivos para cultivos celulares (Rogerio et al., 2005). Sin embargo, no se encontraron trabajos sobre injertos que funcionen como protectores de la radiación, en siliconas u otros substratos. No hay trabajos recientes sobre protección interna mediante injertos.

Las mezclas de polímeros de siliconas con materiales protectores contra la radiación son la presentación más común de materiales resistentes a la radiación encontrados en la literatura (Xu y Feng, 2000; Martin et al., 2002). A este tipo de protección se le conoce como protección externa. Los polímeros sintetizados con anillos aromáticos o con enlaces doblemente conjugados en su cadena principal son denominados polímeros con protección interna. La mayoría de estos polímeros con compuestos aromáticos, además de la resistencia a la radiación, son térmicamente más resistentes y son empleados a temperaturas por arriba de los 200 °C. Estos polímeros de silicona como el poli(difenil siloxano) no puede emplearse para hacer juntas, empaques o aislantes debido a su gran dureza y poca maleabilidad (Mark, 1998), propiedades que si se tiene en el poli(dimetil siloxano).

Es importante lograr injertos de monómeros protectores sobre sustratos de elastómero de silicona porque los injertos incrementan el tiempo de “vida” del material bajo condiciones de irradiación, pero con la ventaja de que las propiedades características de la silicona no se modifican.

4.1.2 Modificación por entrecruzamiento.

La modificación por entrecruzamiento puede ocasionar en algunos casos degradación del material y, en otros menos comunes, mejorar algunas de las propiedades del material como la resistencia térmica. Se han evaluado distintos materiales, con el fin de mejorar o estudiar las propiedades involucradas en la resistencia a la radiación ionizante. Por ejemplo, el estudio del poli(tetrafluoruro de etileno) (Zhongfeng et al., 2011) para investigar el comportamiento de la fricción y el desgaste sufrido por el material al ser irradiado a distintas dosis; esto está relacionado directamente con el entrecruzamiento del material en función de la dosis empleada. También se ha estudiado el efecto la concentración del entrecruzante en la formación de redes de PDMS, la formación de un número mayor de interconexiones en el polímero incrementa el entrecruzamiento (Esteves, et al. 2009). En este trabajo se aprecia la influencia de la concentración del entrecruzante en la reticulación de la silicona. En el caso de la radiación ionizante, esta funciona como el entrecruzante y a medida que aumentamos la dosis aumenta el entrecruzamiento del polímero. El entrecruzamiento es un problema muy importante a resolver. En muchas aplicaciones se requiere un grado de entrecruzamiento del material, pero no se desea rebasar el límite de entrecruzamiento en el que el material pierda sus propiedades mecánicas, térmicas y ópticas. Se han hecho estudios para evaluar los efectos transitorios y permanentes provocados por la irradiación con electrones o protones en diversos tipos de aislantes incluidas las siliconas (Oproiu et al., 2000, Zhang et al., 2004). Se ha evaluado la resistencia a la radiación de recubrimientos eléctricos para los aislantes más usuales en el mercado industrial. (Perrin et al., 2002, Tadao et al., 2011). También podemos encontrar estudios del cambio en el peso molecular en función de la radiación gamma, los cuales proporcionan información sobre los efectos producidos por entrecruzamiento o bien por rompimiento de las cadenas. La radiación ionizante produce endurecimiento de los materiales entre ellos la silicona (Basfaw, 1997), de esta forma, es importante evaluar el

grado de entrecruzamiento del material ante la radiación aplicada y sus consecuencias en las siliconas (Fateh-Alavi et al., 2001).

Es importante encontrar técnicas que nos permitan determinar el grado de entrecruzamiento de un material. Dentro de los métodos de evaluación del entrecruzamiento producido por la radiación ionizante se encuentran: la obtención del peso molecular para cada irradiación, métodos de monitoreo sol-gel y método de viscosimetría. Estos métodos son complementarios y requieren que el peso molecular del polímero pueda ser determinado por las técnicas convencionales (GPC). Para materiales generalmente sólidos e insolubles se utilizan otras técnicas de evaluación del entrecruzamiento, buscando un disolvente que disuelva parcialmente la red polimérica formada, hinchando a la matriz. Cuando el disolvente disuelve parcialmente a la muestra podemos usar el método de hinchamiento para determinar la densidad de entrecruzamiento (Sperling, 2001). Otros métodos consisten en medir simplemente la densidad de los materiales mediante densímetros muy sensibles. El método calorimétrico por DSC permite evaluar los cambios en las propiedades térmicas debidos a cambios estructurales por entrecruzamiento o degradación del polímero. (Baba et al., 1999, I, II, III), (Bik et al., 2003).

4.2 Materiales resistentes a la radiación.

Los materiales “antirads” son bien conocidos desde hace muchos años, prácticamente cualquier compuesto aromático o con estructuras de dobles ligaduras conjugadas permiten una región de disipación de energía impidiendo los rompimientos de enlaces moleculares y consecuentemente la degradación del polímero (Ivanov, 1992). Hay algunos trabajos que incorporan compuestos aromáticos y estudian el efecto del entrecruzamiento de los mismos (Tabuse et al., 2001; Xu y Feng 2000; Shourgashti et al., 2010). La manera de incorporar los elementos “antirad” al polímero que se desea proteger es por medio de síntesis químicas, mezclas de polímeros (Busche, 2010; Xin et al., 2008) o mediante injertos. Sin embargo, predominan la síntesis química y las mezclas a investigaciones mediante injertos usando la radiación con propósitos de resistencia.

4.3 Modificación de siliconas por la radiación.

El entrecruzamiento del poli (dimetilsiloxano) (PDMS) ha sido extensivamente estudiado por un gran número de investigadores (Delides et al., 1997; Palsule et al., 2008; Frounchi et al., 2006; Zhu et al., 2004), los cuales han observado que el incremento en la densidad de entrecruzamiento debido a la radiación ionizante es proporcional a la dosis de irradiación y a la razón de dosis. Este resultado es independiente si se usa electrones o rayos gamma. En algunas investigaciones sobre efectos de la radiación en polímeros, se han empleado elastómeros de silicona (Gillen y Clough 1990; Akisin y Teplov 1992; Wang et al., 1998; Badhwar y O'Neill 2001; Zhang et al., 2002; Virlogeux et al., 2004). En los artículos encontrados se ha estudiado el comportamiento del entrecruzamiento después de someter a las muestras a la radiación UV, electrones, protones y rayos gamma, estudiando principalmente el cambio de sus propiedades físico-químicas (Jalili et al., 2009; Jeffrey et al., 1996; El-Naggar et al., 2003). En estos trabajos se revisaron los cambios producidos por la radiación, la manera de evaluarlos y las dosis empleadas para producir cambios significativos en las propiedades de las siliconas en distintas aplicaciones.

4. 4 Incremento o mejoramiento de la resistencia a la radiación.

Es bien conocido que la adición de algunos componentes aromáticos, semejantes a los bisfenilos, naftalenos, fenantrenos, entre otros, pueden incrementar, mejorar o mantener la resistencia a la radiación (Tabuse et al., 2001, Wundrich, 1974). En el caso de componentes aromáticos, estos pueden incorporarse por medio de mezclas de polímeros (protección externa) o bien por medio de la incorporación a la estructura del material que se requiera proteger (protección interna). Se han encontrado importantes trabajos donde se incorporan componentes aromáticos como el bisfenilo, naftaleno y fenatreno mezclados con el elastómero de silicona al momento de sintetizarlo (Jiang et al., 2007). En el trabajo de Jiang se encontró que los agentes “antirads” tienen efectos protectores contra la radiación, sin embargo, se inhibe el curado del elastómero durante la vulcanización (Jiang et al., 2006). También, se han modificado elastómeros de silicona con nano-partículas de Ti-O₂ para optimizar la resistencia a la radiación por partículas alfa de estos materiales (Di et al., 2006).

Con la finalidad de obtener un material más resistente a la radiación consideramos varias líneas de investigación, entre ellas el injerto para protección interna y el de mezclas de polímeros para protección externa. En este trabajo, se injertan los monómeros de estireno (St) y 2-vinilnaftaleno (2-VN) como materiales protectores de la radiación, “antirads”. Los materiales “antirad” se injertan en un elastómero de silicona para incrementar su resistencia a la radiación. Los injertos se hicieron por el método directo y pre-irradiación oxidativa en THF y hexano/acetato de etilo respectivamente a diferentes concentraciones. También se realizaron mezclas de polímeros y difusiones de “antirads” en la matriz de silicona para evaluar la protección externa.

5 Desarrollo Experimental.

5.1 Materiales y reactivos.

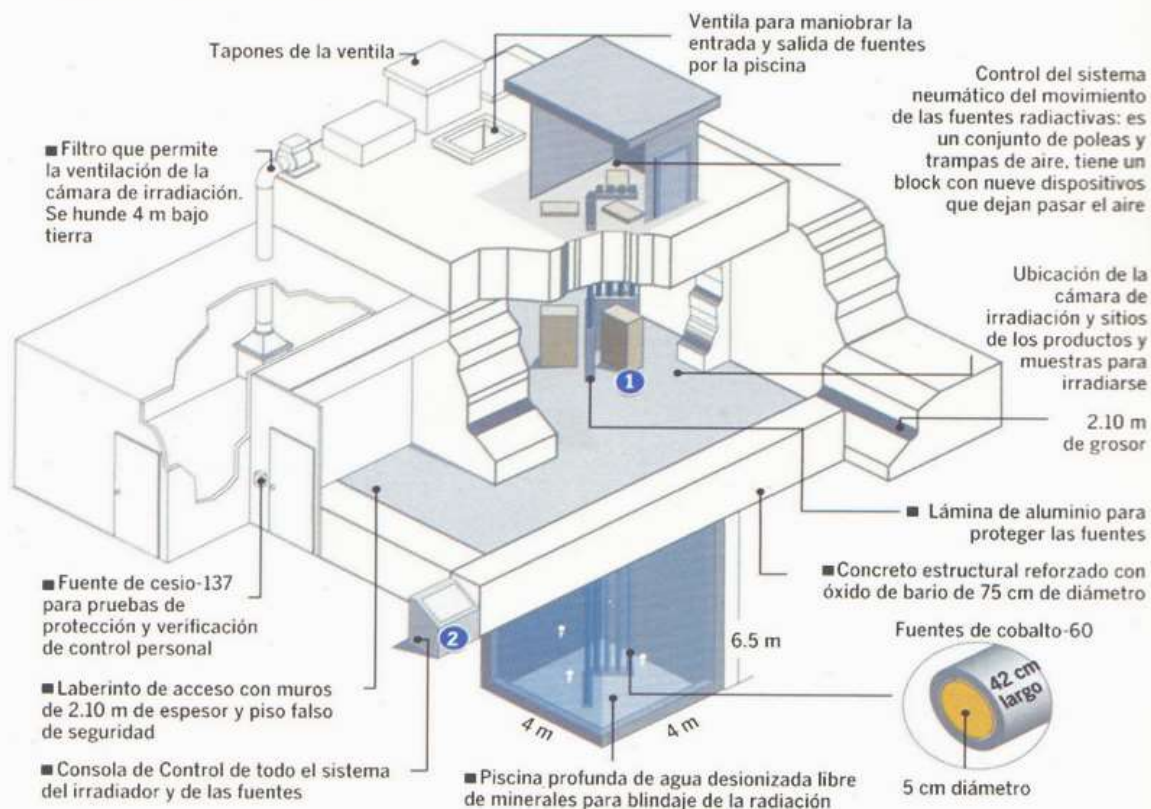
Se emplean películas de un elastómero de poli(dimetil siloxano) (PDMS) provistas por la empresa Goodfellow Cambridge Limited. Se usan películas de un espesor de 0.6mm, con un ancho y largo de 1 x 5 cm. Las películas fueron previamente lavadas durante 24 horas en distintos disolventes (tetrahidrofurano, tolueno, ciclohexano, metanol, dioxano, cloroformo y alcohol isopropílico), para eliminar aditivos presentes que pudieran causar datos equivocados al calcular el porcentaje de injerto, encontrándose mejores resultados para el tetrahidrofurano THF. Las muestras fueron secadas a presión reducida después de remover los aditivos de fabricación. Los disolventes fueron provistos por la empresa Baker y se utilizaron tal como se recibieron. Un sellador de silicona de poli (dimetil siloxano) (PDMS), fue utilizado para la elaboración de películas, el cual fue provisto por la empresa Dow Corning Corporation USA Henkel Capital.

El monómero de estireno provisto por Sigma Aldrich Co con pureza de 95% fue destilado a presión reducida. Los monómeros de 2-vinil naftaleno y bisfenol-A (BPA) y el poli(vinil carbazol) fueron utilizados tal y como se recibieron de la compañía Sigma Aldrich Co. El bifenilbutadieno (DPB) fue sintetizado por el grupo de química del Dr. Takeshi Ogawa en el IIM-UNAM.

Las ampollitas de vidrio utilizadas, fueron tipo “pirex” de un diámetro de 1 cm x 10 cm de largo. Para el injerto de los monómeros en las películas de elastómero silicona y la radiación de las muestras se empleo una fuente de ^{60}Co (Gamma Beam 651 PT, Nordion International Figura 5.1).

Estructura BLINDADA

Aquí se localiza, desde 1986, el irradiador GAMMABEAM 651-PT de alta intensidad y dosis variable



Fuente: Dr. Epifanio Cruz Zaragoza del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM

Figura 5.1. Fuente de radiación gamma.

5.2 Síntesis de St-g-St y SR-g-2-VN método directo.

1. Se hace una solución de acetato de etilo/hexano 1:1 (50ml/50ml) y se agrega estireno para tener concentraciones del 20 y 40 % V/V. Para el caso del injerto de 2-vinil naftaleno en películas de elastómero de silicona se usaron soluciones de 4, 5 y 8 % del monómero en THF W/V. En una ampollita se coloca la película de silicona completamente seca y de peso conocido, previamente lavada durante 24 h en THF y secada al vacío. Se inyectan 5 ml de las soluciones anteriores según sea el caso.
2. Se colocan las ampollitas anteriores en la línea de gas argón durante 20 min para el caso del THF/2-VN, para eliminar el oxígeno presente.

3. Para las películas con soluciones de estireno/acetato de etilo/hexano se usa la línea de vacío. Se congela la solución con nitrógeno líquido y se hace vacío durante 20 min. Una vez transcurrido ese tiempo, se coloca a la ampollita en agua para descongelarla, cerciorándose de cerrar la línea de vacío para no contaminar la bomba ni perder la solución. El procedimiento se realiza hasta que no se observe intenso burbujeo al descongelar la solución (aproximadamente de 3 a 4 veces).
4. Ya desgasificadas las ampollitas se sellan herméticamente mientras se mantiene la llave de vacío abierta y se irradian a las dosis requeridas, manteniendo la intensidad de dosis constante.
5. Después de transcurrido el tiempo de irradiación se abren las ampollitas y se separa la película con el injerto de la solución. Para eliminar el monómero u homopolímero formado durante la irradiación, las películas se colocan en acetato de etilo o tetrahidrofurano según sea el caso durante 24 horas.
6. Posteriormente la película se seca bajo presión reducida para eliminar el disolvente.
7. Para determinar el porcentaje de injerto en la película se usa la siguiente expresión:

$$\%Injerto = \frac{(W_f - W_0)}{W_0} * 100, \quad (5.1)$$

donde W_f es el peso final de la película seca irradiada y W_0 es el peso inicial de la película virgen seca y previamente lavada en THF.

5.3 Síntesis de SR-g-St método de pre-irradiación oxidativa.

1. Se coloca la película de elastómero de silicona previamente lavada y secada de peso conocido en ampollitas de vidrio y se irradia a la dosis deseada en presencia de aire.
2. Después de la irradiación se agrega a la muestra las soluciones de acetato de etilo/hexano 1:1 y estireno al 20, 40 y 80 % V/V.
3. Se ponen en la línea de vacío, según el procedimiento del punto 3 y 4 del método directo.
4. Una vez desgasificada y sellada la ampollita se coloca en un baño a una temperatura de 60 °C, durante 6 h.

5. Posteriormente transcurrido el tiempo en el baño, se procede a abrir las ampollitas y se separa la película injertada de la solución.
6. Se lava en acetato de etilo por 24 horas para eliminar el homopolímero o el monómero y después se seca la película bajo presión reducida.
7. Se calcula el porcentaje de injerto mediante la ecuación (5.1).

5.4 Elaboración de películas de sellador de silicona.

1. Se colocan 2.5 gr de sellador de silicona en un vaso de precipitado y disuelve en 100 ml de THF.
2. A la solución anterior se le agregan una cantidad conocida de 2-vinilnaftaleno (2-VN), estireno u otras sustancias para formar concentraciones del 1, 2 y 4%. Se agita la mezcla hasta que se homogenice.
3. Ya homogenizada la solución se vierte en una caja Petri de teflón y se deja secar a temperatura ambiente por 1 h y después por 2 h en una estufa de vacío.
4. Posteriormente se desmonta la película seca del molde de teflón y queda lista para las siguientes pruebas.

5.5 Pruebas de Hinchamiento.

5.5.1 Hinchamiento limite.

1. Los diversos materiales sintetizados (previamente secados y pesados), se sumergen en frascos con tolueno a temperatura ambiente a un tiempo determinado (intervalos de 5, 10, 20, 30 min, etc.).
2. Terminado el tiempo fijado, se saca la muestra y se le quita el exceso de disolvente.
3. La muestra se pesa inmediatamente y se sumerge en el disolvente nuevamente.
4. Se construye una grafica de la relación de porcentaje de hinchamiento con respecto al tiempo.
5. El tiempo de hinchamiento limite es determinado, cuando el hinchamiento no varía con respecto al tiempo (se mantiene constante).
6. El porcentaje de hinchamiento se determina con la siguiente expresión:

$$\% \text{ de hinchamiento} = \frac{(W_s - W_0)}{W_0} \times 100, \quad (5.2)$$

donde W_s es el peso de la muestra hinchada en el disolvente y W_0 es el peso inicial del material.

5.5.2 Determinación de la densidad de entrecruzamiento y peso molecular M_c .

1. Se pone la muestra seca de peso conocido en frasco con tolueno a temperatura ambiente, hasta alcanzar el tiempo de hinchamiento límite.
2. Se registra el peso al tiempo de hinchamiento límite y se pone a secar la muestra.
3. Posteriormente se calcula el parámetro G con el volumen molar del disolvente V_1 y el volumen fracción del polímero hinchado en estado de equilibrio V_2 :

$$V_1 = \text{Volumen molar del tolueno} = 106.5$$

$$V_2 = \frac{1}{1 + G}; \quad G = \frac{m_s - m_0}{m_0} \times \frac{\rho_e}{\rho_s} \quad (5.3)$$

donde m_s y m_0 son las masas del material hinchado y seco respectivamente, ρ_e y ρ_s son las densidades del material y del disolvente respectivamente.

4. Se calcula la densidad de entrecruzamiento ν_e del material usando V_1 , V_2 y la ecuación siguiente:

$$\ln(1 - V_2) + V_2 + \mu V_2^2 = - \left(V_2^{1/3} - \frac{V_2}{2} \right) \nu_e V_1, \quad (5.4)$$

donde μ es el parámetro de interacción de la matriz de silicona y el disolvente.

5. Con la densidad de entrecruzamiento y la densidad del elastómero ρ_e , se puede calcular el peso molecular de entrecruzamiento promedio M_c con la siguiente expresión:

$$M_c = \frac{\rho_e}{\nu_e} \quad (5.5)$$

6. El cálculo se realiza a diferentes dosis de irradiación, manteniendo la intensidad de radiación constante.

5.6 Caracterización de Infrarrojo (IR-FTATR).

Los materiales se caracterizan por la técnica de espectroscopía de infrarrojo (IR) con un instrumento Perkin-Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT), el cual cuenta con reflectancia total atenuada (ATR) con punta de diamante (Figura 5.2).



Figura 5.2. Equipo de espectroscopía de IR.

Las muestras utilizadas en el instrumento se secan previamente y después se colocan en la celda de ATR. Finalmente se presiona con la punta de diamante y se procede a hacer el análisis correspondiente en el intervalo del número de onda de 600 a 4000 cm^{-1} .

5.7 Análisis Termogravimétrico (TGA).

Para el análisis termogravimétrico se utilizó el equipo TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE). El estudio termogravimétrico se llevo a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} . Las muestras se calientan desde temperatura ambiente hasta 700 °C (Figura 5.3).

1. Se pesa una muestra de aproximadamente 10 mg y se seca previamente a 120 °C durante 2 h , para que no haya pérdida de peso por la presencia de disolventes.

2. Se procede a tomar una charola de platino limpia y se pone en la plataforma del equipo para tarar.
3. Después de tarar el equipo se coloca la muestra en la charola y se pone en la plataforma asignada en el equipo. Se prosigue el análisis y se registra los cambios de masa con respecto a la temperatura.



Figura 5.3. Aparato de termogravimetría TGA.

5.8 Análisis por DSC.

La caracterización por calorimetría diferencial de barrido DSC se realizó con el equipo TA Instruments modelo 2010. El equipo se calibra con una muestra de indio (In) en charolas herméticas de aluminio. El procedimiento es el siguiente:

- 1.- Primero se enciende el equipo DSC 2010 y posteriormente el equipo de computo.
- 2.- Se calibra el equipo, calentando la muestra de indio (In) hasta su punto de fusión, este valor se compara con el valor de fusión teórico y la diferencia entre ambos valores se utiliza para calibrar la temperatura.
- 3.- Se usa entre 5 y 10 mg de muestra colocándola en una charola de aluminio, que es cerrada a presión.

4.- Durante el experimento se usa una charola hermética de aluminio sin contenido alguno como punto de referencia.

5.- La muestra y la referencia se colocan en el equipo y corre a una velocidad de barrido de 10 °C/ 5 min en un intervalo de temperatura de -120 °C a 30°C en atmósfera de nitrógeno.

6.- Durante el experimento se registra el cambio calorimétrico con respecto a la temperatura, del cual se obtienen las temperaturas de transición.

5.9 Análisis por SEM-EDS.

La morfología de las superficies y el análisis elemental de las películas injertadas con los compuestos aromáticos 2-VN y estireno, se llevo a cabo con un equipo marca FEI Quanta 200 a bajo vacío con un sistema de análisis de energía dispersiva de rayos-X (EDAX, EDX, EDS) integrado (Figura 5.4), comúnmente usado para determinar la composición química de películas delgadas y otros materiales.



Figura 5.4. Sistema SEM-EDX FEI Quanta 200.

Las películas son montadas en soportes de aluminio, pegadas con cinta de carbono conductora y posteriormente se colocan en la cámara del microscopio electrónico para el análisis. Con este equipo se puede obtener una imagen de un área específica del material y obtener su composición química.

5.10 Análisis Mecánico.

Las diferentes pruebas mecánicas se midieron con un aparato Instron modelo 4301 (Figura 5.5). Con el sistema automatizado se realiza el análisis por duplicado a temperatura ambiente y con una velocidad de cruceta aplicada de 10 mm/min de cada muestra. Las dimensiones de las películas son 1 x 5 cm de ancho y largo respectivamente y se colocan entre las mordazas del aparato, el sistema es automatizado.



Figura 5.5. Aparato Instron 4301.

Con este instrumento se verifica el módulo de Young experimentalmente de cada película irradiada y sin irradiar. Los resultados se comparan con los obtenidos del hinchamiento límite y la densidad de reticulación.

6. Resultados y discusión.

6.1 Lavado y remoción de los aditivos de fábrica de los elastómeros de silicona.

Los elastómeros de silicona de Good Fellow tienen aditivos agregados en la superficie del polímero por lo que fue necesario lavarlos en diversos disolventes. Durante el lavado de las películas por 24 h se obtuvo la pérdida de masa y el porcentaje de hinchamiento (Tabla 6.1). La pérdida de masa se calcula con:

$$\% \text{ pérdida de masa} = ((M_0 - M_f) / M_f) * 100, \quad (6.1)$$

donde M_0 es la masa inicial del elastómero de silicona y M_f es la masa final después del lavado. Los disolventes usados fueron cloroformo, tolueno, tetrahidrofurano, ciclohexano, dioxano, alcohol isopropílico y metanol. Los resultados muestran que la película de silicona se hincha más en cloroformo y menos en metanol. La pérdida de masa máxima ocurre con tetrahidrofurano y la mínima con tolueno y metanol. Se usará el disolvente tolueno porque el elastómero de silicona presenta un mayor hinchamiento respecto a los otros disolventes y además no habrá pérdida de material en los estudios de resistencia a la radiación (Buche, 1955).

Tabla 6.1. Lavado de las películas de silicona en diferentes disolventes para remover los aditivos industriales.

Solvente	% Max. Hinchamiento	% pérdida de masa
Cloroformo	261	0.9
Tolueno	173	0.0
Tetrahydrofurano	160	3.8
Ciclohexano	145	1.9
Dioxano	23	0.6
A Isopropílico	12	1.4
Metanol	2	0.0

6.2 Copolímeros de injerto en un elastómero de silicona (SR).

6.2.1 Determinación del hinchamiento límite del elastómero de silicona.

El hinchamiento límite nos permite conocer el tiempo en que la masa de la red polimérica ya no cambia al estar sumergida en un disolvente. El hinchamiento límite de los elastómeros de silicona se llevó a cabo en tolueno a temperatura ambiente Figura 6.1. La figura muestra un rápido hinchamiento de la matriz durante los primeros minutos de estudio, alcanzando un máximo constante de 120% a las 3.5 h. Esto se debe principalmente a la penetración del disolvente en el elastómero de silicona a través de la rápida difusión del líquido en la matriz (Buche, 1955).

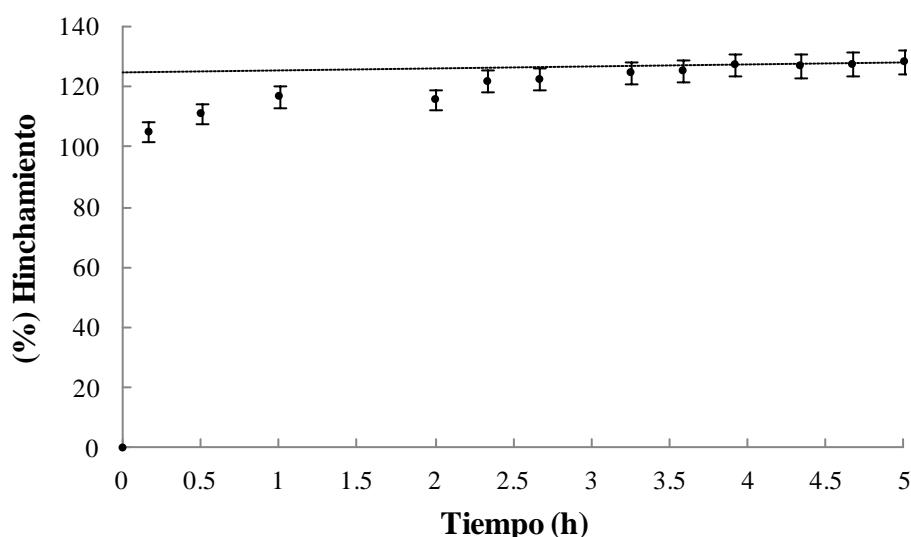


Figura 6.1. Hinchamiento límite del elastómero de silicona en tolueno en función del tiempo.

6.2.2 Injertos de estireno en un elastómero de silicona (SR-g-St). Método directo.

En la Figura 6.2 se muestra el comportamiento del injerto de estireno con respecto a la dosis de irradiación en las películas de silicona para diferentes concentraciones de monómero en soluciones de acetato de etilo/hexano (1:1). La realización de estas películas fue por el método directo. Se observa en la Figura 6.2 incrementos del porcentaje de injerto al aumentar la dosis debido al aumento de los radicales libres, necesarios para el proceso de injerto. El injerto también aumenta como consecuencia del aumento en la concentración de

estireno en las soluciones de acetato de etilo/hexano debido a un número mayor de moléculas de monómero presentes en la solución. La dosis de irradiación máxima es de 80 kGy debido a que no se desea injertos superiores al 10%, ni que el elastómero de silicona se empiece a entrecruzar, sin embargo, se espera que al aumentar la dosis siga aumentando el injerto hasta que el monómero disponible se agote o bien se forme homopolímero. Los injertos del orden del 4 al 10% mantienen las propiedades de elasticidad del elastómero de silicona. Al injertar mayores cantidades de monómero en la silicona podríamos alterar significativamente sus propiedades.

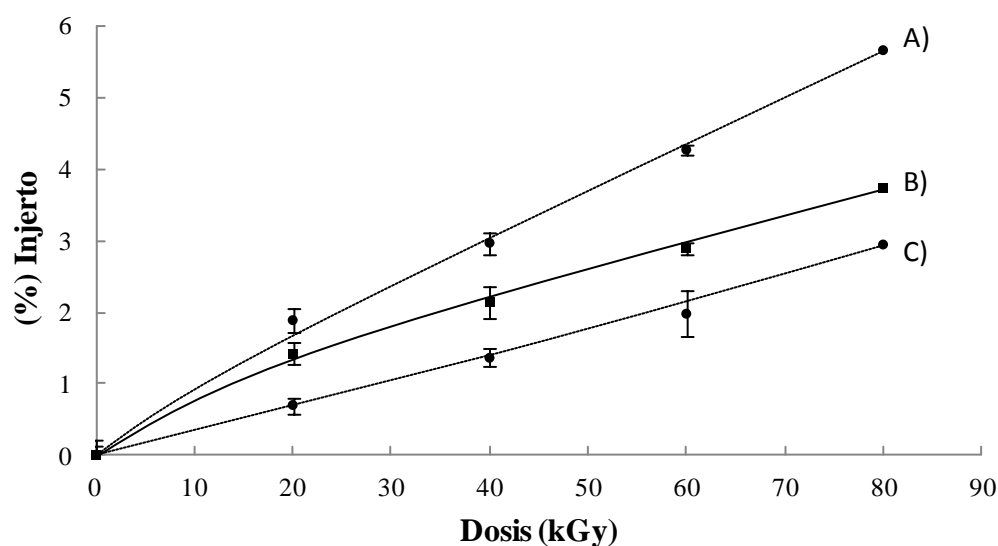


Figura 6.2. Porcentaje de injerto en función de la dosis a diferentes concentraciones de estireno en soluciones de acetato de etilo/hexano por el método directo. A) 80 %, B) 40% y C) 20%.

6.2.3 Injerto de estireno en un elastómero de silicona (SR-g-St). Método de pre-irradiación oxidativa.

En la Figura 6.3 se observa el comportamiento del porcentaje de injerto de estireno respecto a la dosis por el método de pre-irradiación oxidativa para diferentes concentraciones de monómero en acetato de etilo/hexano (1:1). Se observa que a una concentración del 80% en acetato de etilo/hexano, el aumento de la dosis incrementa el porcentaje de injerto como se esperaba. Con este método se obtuvieron porcentajes de injerto similares al método directo expuesto anteriormente, con la gran diferencia de que la dosis necesaria para obtener

injertos de 7 a 8 es menor. Esta diferencia en la dosis para producir porcentajes de injerto del 8 % probablemente se deba al efecto protector del monómero al irradiar la película en solución. La reducción de la dosis permite que la película de silicona se entrecruce menos en el momento de la elaboración de los copolímeros de injerto.

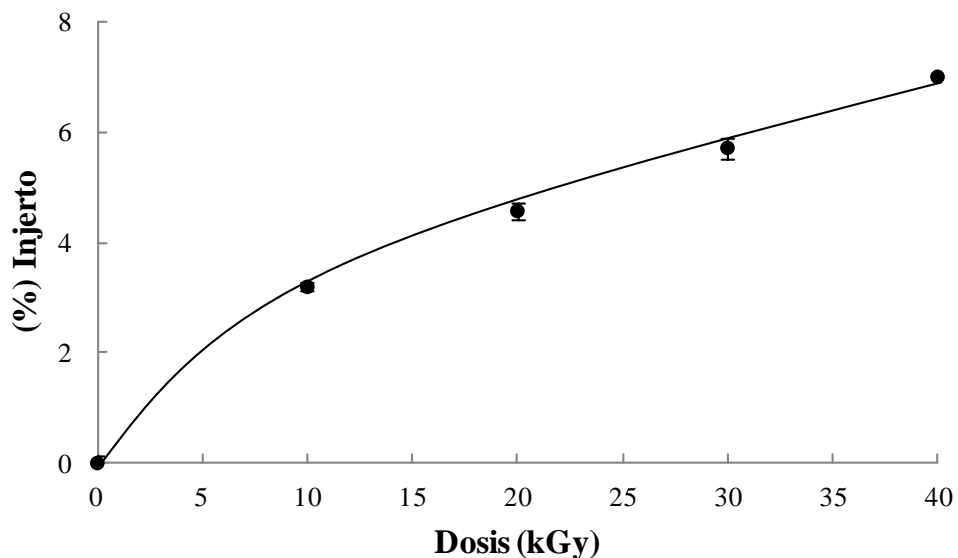


Figura 6.3. Método de pre-irradiación oxidativa para el injerto de estireno en función de la dosis. Tiempo de reacción 6h a una temperatura de 60°C, concentración 80% en acetato de etilo/hexano (1:1).

6.2.4 Injerto de 2-VN en un elastómero de silicona (SR-g-2-VN). Método directo.

El injerto de 2-VN en películas de silicona se observa en la Figura 6.4. Se encuentra la misma tendencia en el aumento del porcentaje de injerto con respecto a la dosis, solo que en este caso se obtuvieron los porcentajes de injerto deseados (4-8) a la dosis de 60 kGy para diferentes concentraciones del monómero 2-VN.

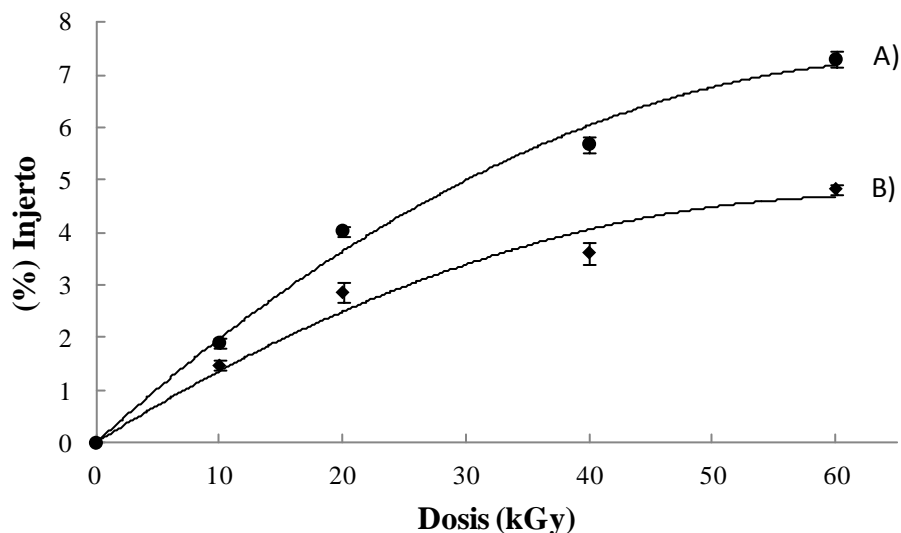


Figura 6.4. Porcentaje de injerto del 2-VN en función de la dosis para diferentes concentraciones en THF. A) 8% y B) 4 % W/V.

Comparando los dos injertos (SR-g-St y SR-g-2-VN), se observa que el injerto deseado (4-8) de 2-VN se puede lograr con el método directo a menores dosis, esto puede ser debido al porcentaje de hinchamiento máximo de los disolventes usados durante el proceso de injerto (2-VN/tetrahidrofurano y St/acetato de etilo-hexano), a la concentración de las disoluciones monoméricas y a la distinta difusión de los monómeros (St y 2-VN) en la matriz de silicona.

6.3 Caracterización y determinación de la resistencia a la radiación.

Los elastómeros de silicona modificados mediante injertos de St y 2-VN se caracterizan respecto al elastómero de silicona inicial. Se evalúan los cambios térmicos y mecánicos después de injertar los materiales “antirad” y se estudia, tanto para los copolímeros de injerto como del elastómero de silicona inicial, el cambio en sus propiedades térmicas y mecánicas en función de la dosis de radiación. Las diferentes pruebas realizadas pueden evaluar el grado de protección de los materiales “antirad” usados en este trabajo respecto a las propiedades de la silicona antes y después de ser irradiada.

6.3.1 Determinación de la resistencia a la radiación mediante el cambio en v_e .

La determinación de la densidad de entrecruzamiento se realiza mediante el hinchamiento de la muestra en tolueno. En la literatura se encuentra el valor del parámetro de interacción μ del tolueno con una red tridimensional de silicona (Barton, 1960).

Se observa de la Figura 6.5 que la densidad de entrecruzamiento (v_e) se incrementa conforme se aumenta la dosis de irradiación hasta que la densidad de entrecruzamiento crece en menor medida de 1000 a 1200 kGy, según las dosis investigadas (Para la obtención de este gráfico se usó la expresión (3.15)). La densidad de entrecruzamiento crece en la medida de la formación de las nuevas uniones entre las cadenas de la red polimérica. Cuando el material está altamente entrecruzado es más difícil realizar otras uniones de polímero disminuyendo el aumento en la densidad de entrecruzamiento. Los sistemas de injertos (SR-g-St y SR-g-2-VN al 4%) mantienen una tendencia de menor aumento en la densidad de entrecruzamiento respecto al elastómero de silicona sin “antirads” hasta la dosis máxima estudiada de 1.2 MGy.

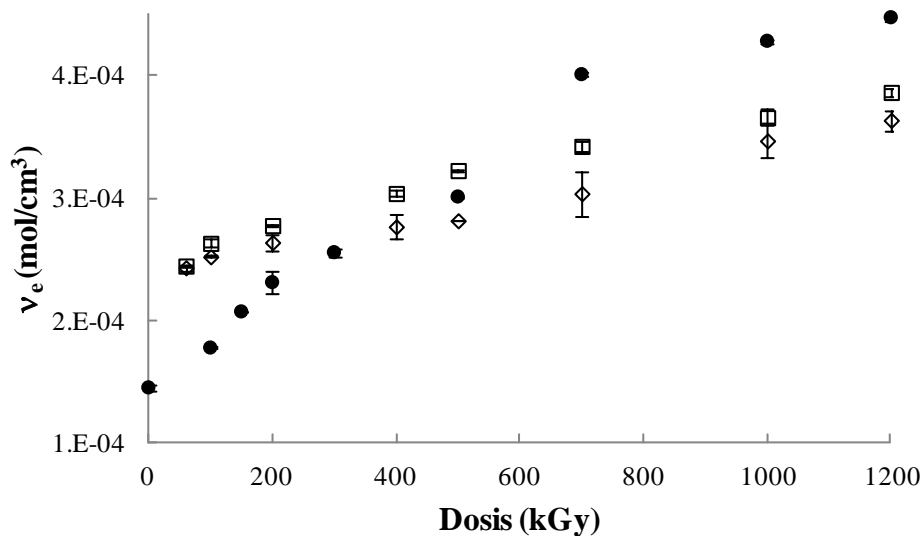


Figura 6.5. Densidad de entrecruzamiento de los sistemas de injerto con respecto a la dosis. ●) película de silicona sin compuestos “antirads”, ◊) injerto de 2-VN 4% y □) injerto de estireno 4%.

La densidad de entrecruzamiento de los sistemas de injerto tiene valores iniciales de la densidad v_e debido a la dosis de irradiación necesaria para injertar los agentes protectores. La dosis de síntesis fue en ambos casos de 60 kGy, pero a distintas concentraciones según la síntesis de los sistemas de injerto (St y 2-VN). En los sistemas de injerto se observan notables mejorías respecto a las películas de silicona no modificadas, sin cambios significativos entre los sistemas de injerto. Este resultado es de esperarse debido a la estructura conjugada de los compuestos St y 2-VN. Para dosis cercanas a 1000 kGy el comportamiento tanto del estireno como del 2-VN es muy similar.

El cambio en el porcentaje de la densidad de entrecruzamiento (v_e) tanto para la película de silicona como de los sistemas de injerto se puede apreciar en la Figura 6.6.

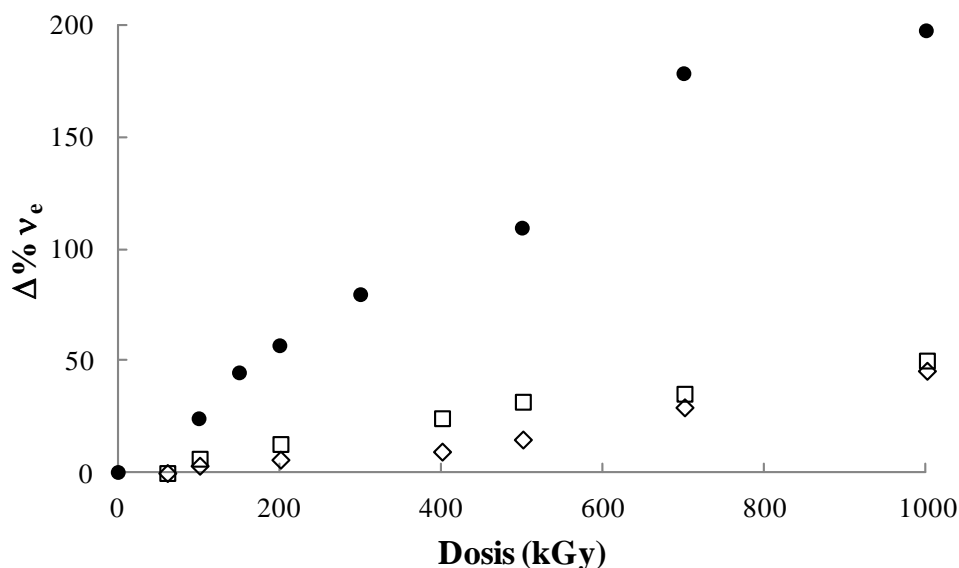


Figura 6.6. Cambio porcentual de la densidad de entrecruzamiento con respecto a la dosis. ●) Película de silicona sin "antirads", ◊) injerto de 2-VN 4% y □) injerto de estireno 4%.

Se observa de la figura anterior, que el porcentaje de cambio de la densidad de entrecruzamiento para los sistemas de injerto SR-g-St y SR-g-2-VN es menor que el de la película de silicona sin agentes protectores, es decir, mientras que la película de silicona cambia un 200 % los sistemas de injerto cambian 50% a una dosis de 1000 kGy respecto al valor inicial de la densidad de entrecruzamiento para cada sistema. Con el estudio de la densidad de entrecruzamiento se observa que los copolímeros de injerto inhiben el

entrecruzamiento de la película de silicona conservando a mayores dosis de irradiación la densidad de entrecruzamiento.

6.3.2 Determinación de la resistencia a la radiación mediante el cambio en M_c .

En la Figura 6.7 se presentan los resultados del peso molecular de entrecruzamiento para la película de silicona y los sistemas de injerto. Este parámetro está relacionado con el aumento del grado de entrecruzamiento; al aumentar la densidad de entrecruzamiento el peso molecular M_c disminuye (Satti, 2010) (ver ecuación 5.5). Al aumentar la dosis de irradiación el peso molecular M_c disminuye como resultado de un mayor número de uniones entre sí del polímero. Este parámetro nos indica que al aumentar la dosis de irradiación se reduce el volumen libre entre las moléculas del polímero. La reducción del volumen libre entre las moléculas de la matriz de silicona disminuye el hinchamiento del material en el disolvente. Esto repercute directamente en la elasticidad de la red polimérica.

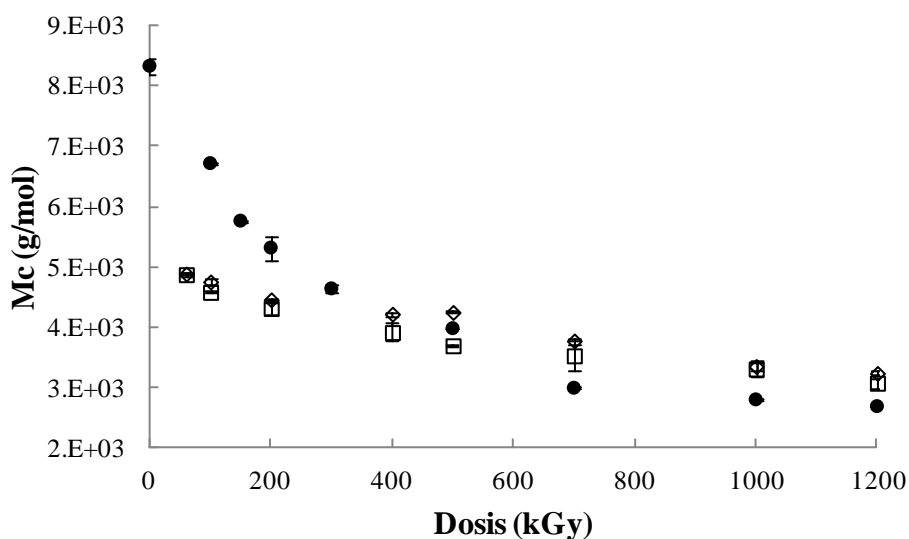


Figura 6.7. Peso molecular de entrecruzamiento M_c en función de la dosis de irradiación. ●) Película de silicona sin "antirads", ◇) injerto de 2-VN 4% y □) injerto de estireno 4%.

6.3.3 Determinación de la resistencia a la radiación por el cambio en el módulo de Young.

Es posible determinar el módulo de Young de la red polimérica por hinchamiento, dado que el módulo está relacionado con el peso molecular de entrecruzamiento M_c por la ecuación (3.16). El módulo de Young nos permite saber si el entrecruzamiento de la película de silicona sin modificar y los sistemas de injerto (SR-g-St y SR-g-2-VN) tienden a endurecerse por el efecto de la radiación gamma. El módulo de Young puede ser afectado por la pérdida de movilidad de las cadenas ocasionada por mayores entrecruzamientos, los cuales provocan la rigidez de la estructura macromolecular. La rigidez de las cadenas aumenta la pérdida de la elasticidad del polímero. En la Figura 6.8 podemos observar el comportamiento del módulo de Young con respecto a la dosis de irradiación para los copolímeros de injerto (St y 2-VN).

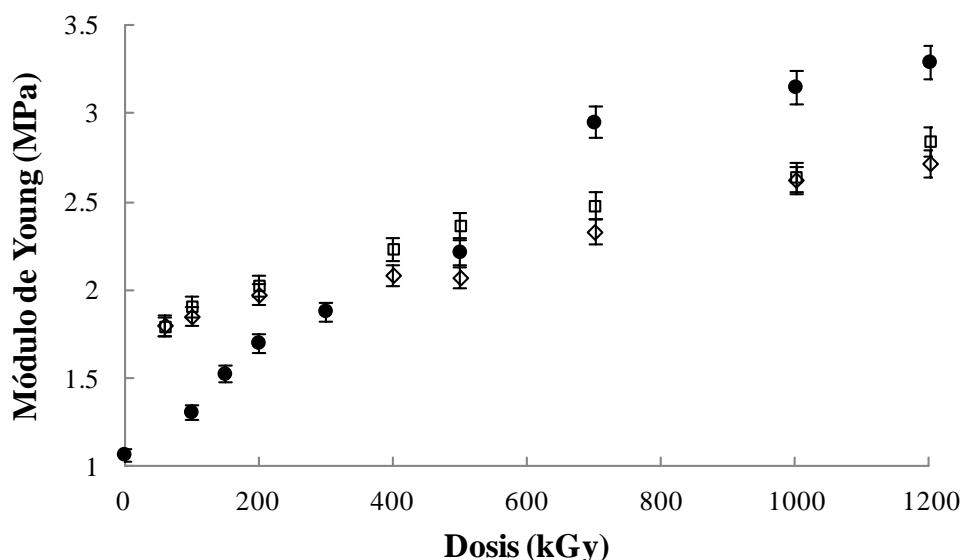


Figura 6.8. Módulo de elasticidad respecto a la dosis de irradiación.
●) Película de silicona, ◇) injerto de 2-VN 4% y □) injerto de estireno 4%.

En la Figura 6.9 se aprecia de mejor manera la diferencia entre los sistemas modificados con los agentes “antirads” y el elastómero inicial; esto puede verse con el cambio en el módulo de Young del elastómero de silicona. El comportamiento en el módulo de Young para el elastómero sin agentes protectores indica el endurecimiento y fractura del mismo al

aumentar la dosis de radiación. Se observa que el crecimiento del módulo de Young con respecto a la dosis es inhibido por los injertos realizados. El menor crecimiento del módulo de Young en los sistemas de injerto respecto a la película de silicona sin compuestos “antirad” demuestra el funcionamiento de los compuestos protectores en presencia de la radiación gamma.

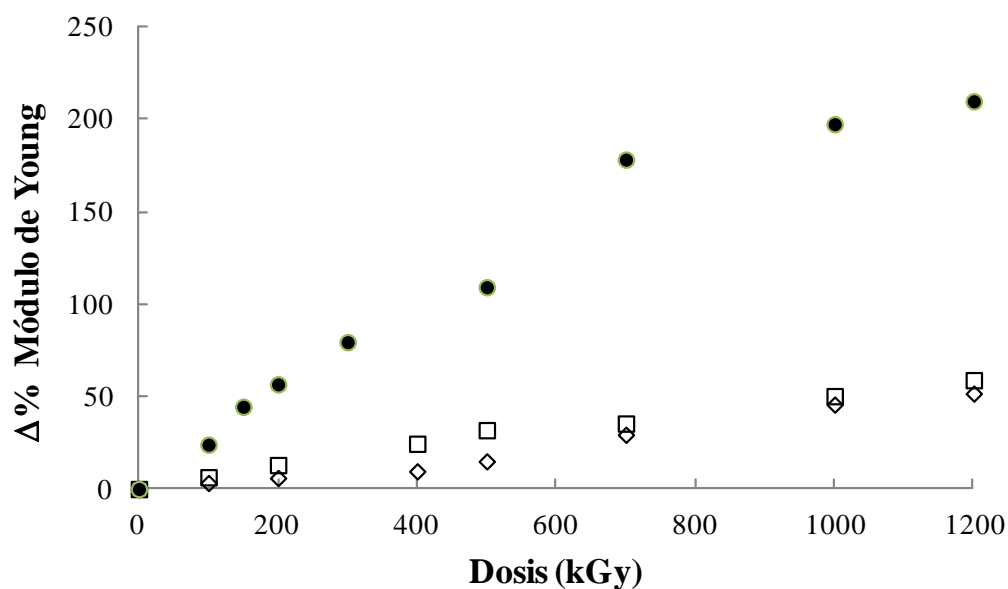


Figura 6.9. Porcentaje del cambio del módulo de Young respecto a la dosis. ●) Película de silicona, ◇) injerto de 2-VN 4% y □) injerto de estireno 4%.

En los sistemas de injerto no se observan diferencias significativas entre en el elastómero de silicona modificado con 2-VN y el modificado con St. Se comparó el módulo de Young obtenido por hinchamiento con las pruebas mecánicas hechas con el equipo Instron 4301. Los resultados se muestran en la Tabla 6.2. Además del módulo de Young se midió el esfuerzo a la tracción y la elongación a la ruptura, lo que nos permite tener un panorama más amplio del comportamiento mecánico de los materiales irradiados, se observa la disminución de las propiedades de esfuerzo a la tracción y elongación a la ruptura, mientras que el módulo de Young aumenta, lo cual confirma el endurecimiento de la red elastomérica. Las propiedades mecánicas medidas cambian conforme aumentamos la dosis de radiación, sin embargo, se puede apreciar que para los sistemas de injerto SR-g-2-VN y SR-g-St el efecto de la radiación es menor respecto al elastómero sin agentes protectores.

Las pruebas mecánicas indican que existe un efecto favorable de los compuestos “antirads” usados en este trabajo contra la radiación y que estas propiedades pueden ser mejoradas aumentando el porcentaje de injerto de los componentes protectores contra la radiación.

Tabla 6.2. Propiedades mecánicas de la película de silicona y los injertos SR-g-2-VN, SR-g-Sr antes y después de la irradiación.

Muestra	Dosis kGy	Módulo (MPa)	Esfuerzo a la tracción (MPa)	Elongación a la ruptura (%)
SR	0	2.3	6.8	483
	500	12.4	5.2	46.9
	1000	22.8	3.7	23.9
SR-g-2-VN	0	10.1	4.8	53.1
	500	12.0	4.5	44.9
	1000	15.9	4.4	33.7
SR-g-St	0	10.5	5.1	57.2
	500	14.1	4.9	48.1
	1000	18.4	4.6	28.7

6.3.4 Determinación de la resistencia a la radiación por el análisis de TGA.

El análisis térmico TGA para los copolímeros de injerto se muestra en la Figura 6.10. En esta figura se observa la descomposición térmica y la pérdida del 10% en peso en el intervalo de los 480 a los 510 °C de las muestras del elastómero de silicona virgen, y los copolímeros de injerto SR-g-St 4% y SR-g-2-VN 4% al ser irradiadas a 1MGy. La pérdida del 10% en peso se incrementa con el incremento de la temperatura, esto se puede deber a la descomposición y evaporación de los productos volátiles de bajo peso molecular en el elastómero de silicona como resultado del proceso de irradiación (Liu et al., 2009; Maxwell et al., 2003). Los compuestos “antirads” St y 2-VN injertados en el elastómero de silicona inhiben la reacción de entrecruzamiento por lo que su temperatura de resistencia será

menor, pero también influyen en la descomposición térmica los procesos de oxidación del elastómero durante la irradiación, permitiendo una menor resistencia a la temperatura. Esto se puede observar en la Figura 6.10 (Ruiyu, et al., 1998).

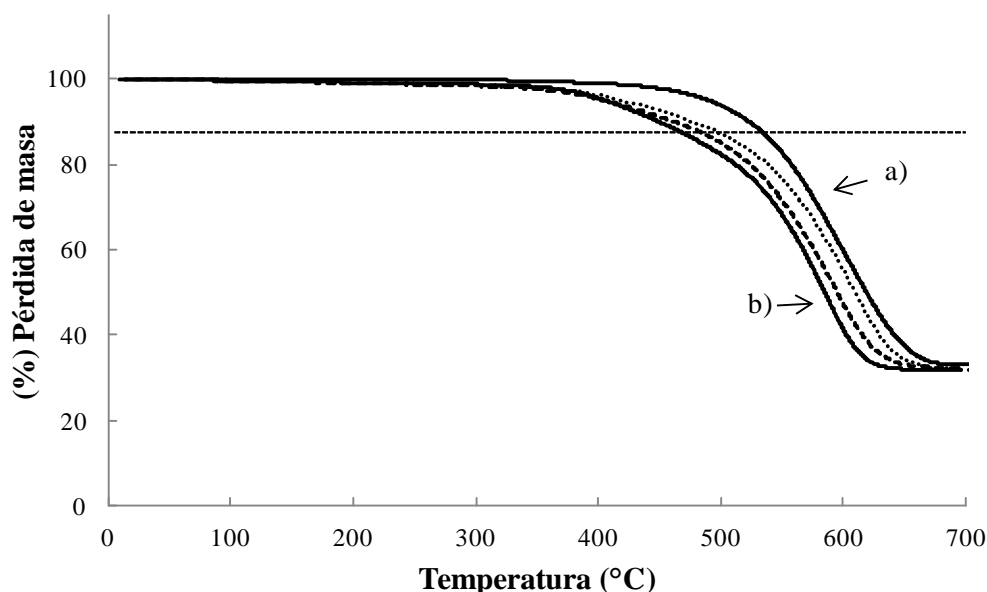


Figura 6.10. 10% de pérdida de masa en función de la temperatura.
a) Elastómero de silicona virgen. ...) Injerto del 4% de 2-VN irradiado a 1MGy; ---) Injerto de estireno del 4% irradiado a 1MGy; b) Silicona virgen irradiada a 1 MGy.

La degradación térmica de los sistemas irradiados a 1MGy (SR, SR-g-St y SR-g 2-VN), comienza por encima de los 500 °C formando oligómeros. A 600 °C aparece un residuo final de polvo de silicio en torno a la pérdida de masa del 60%, durante el proceso de degradación. El proceso final de descomposición compite con la reticulación oxidativa, que estabiliza el material. La mayor descomposición del oligómero ocurre por encima de 700 °C. La interacción del oxígeno en la degradación depende de una competencia compleja entre la difusión de oxígeno, la solubilidad, la reacción de degradación y la evaporación de los productos presentes. Las diferencias térmicas entre el SR sin irradiar y el irradiado SR se debe a la oxidación de la superficie durante el proceso de irradiación, y se atribuye a la existencia de pequeñas cantidades de los productos oxigenados en la muestra (Fateh-Alavi., 2001; Palsule et al., 2008).

6.3.5 Determinación de la resistencia a la radiación por el análisis DSC.

El termograma DSC de una muestra de SR no irradiado después de permanecer durante cinco horas en nitrógeno líquido se muestra en la Figura 6.11. Los eventos de fusión térmica de los dominios cristalinos en polisiloxanos se han observado en el elastómero de silicona y en otros sistemas menos entrecruzados como el poli(dimetil siloxano) PDMS, a pesar de que el PDMS sea considerado un polímero amorfo. Es probable que el evento de fusión presente en las muestras de silicona se deba a los diferentes dominios cristalinos presentes en el material (Ferry, 1980).

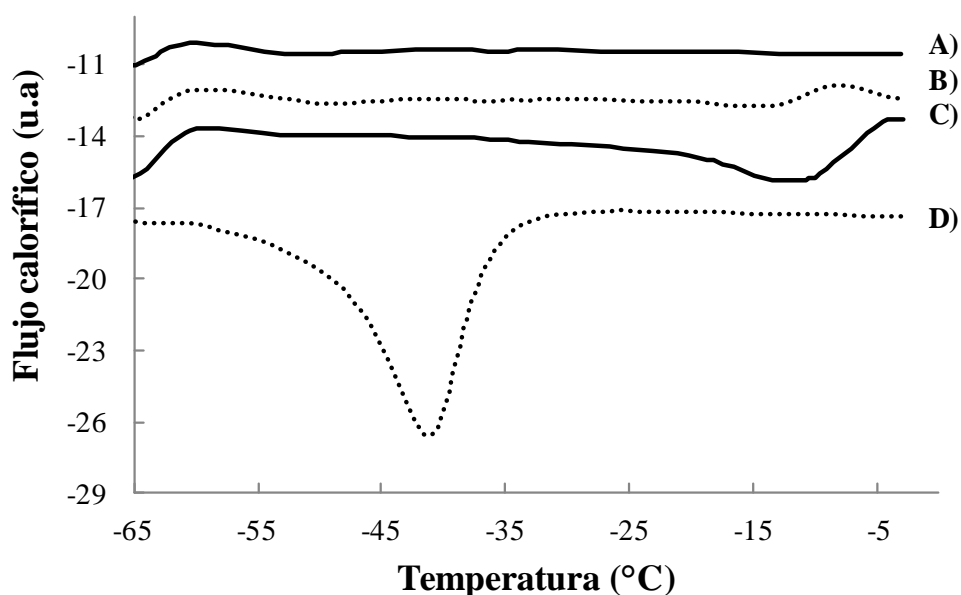


Figura 6.11. Termogramas de DSC para diferentes sistemas de injerto.

A) SR a 1MGy, B) SR-g-St a 1MGy, C) SR-g-2-VN a 1MGy, y D) SR a 0MGy.

El entrecruzamiento provocado por la radiación, afecta la capacidad del polímero para fundirse y disminuir dichos dominios cristalinos. Este evento de fusión desaparece en el elastómero de silicona sin compuestos “antirads” y en el sistema SR-g-St irradiado a 1 MGy, debido a la completa destrucción de los dominios cristalinos presentes en la muestra. El entrecruzamiento del polímero incrementa la resistencia a la temperatura pero los dominios cristalinos presentes en la silicona desaparecen. La temperatura de fusión de estos

dominios cristalinos del elastómero de silicona sin irradiar se encuentra alrededor de -40° C y para el sistema SR-g-2-VN irradiado a 1MGy pareciera encontrarse alrededor de -15° C; este cambio o corrimiento en la temperatura podría ser debido probablemente a la destrucción de los dominios cristalinos más sensibles a la radiación del sistema, sin embargo, permanecen otros dominios cristalinos no afectados por la radiación. La capacidad de elastómero de silicona para fundir depende en gran medida de la capacidad del material para reorganizar su estructura y los cambios en las transiciones de fusión observados en el termograma DSC podrían verse afectados por los cambios en la densidad de entrecruzamiento y en menor medida por el contenido de "antirads" presentes en la muestra.

6.3.6 Determinación de la resistencia a la radiación por el análisis de IR.

La Figura 6.12 muestra los espectros de infrarrojo del elastómero de silicona con y sin agentes "antirad" (2-VN y St), antes y después de ser irradiados a 1 MGy. Se sabe que la radiación de entrecruzamiento del elastómero de silicona provoca la formación de los siguientes radicales: $-\text{Si}-\text{CH}_2^{\bullet}$ con $-\text{Si}^{\bullet}$, $-\text{CH}_3^{\bullet}$ y H^{\bullet} . La combinación de $-\text{CH}_3^{\bullet}$ y H^{\bullet} forma moléculas de CH_4 . En presencia de oxígeno la combinación de los radicales $-\text{Si}-\text{CH}_2^{\bullet}$ y $-\text{Si}^{\bullet}$ da el entrecruzamiento del elastómero de silicona. Los radicales poliméricos producidos por la radiación, se convierten en sus derivados de peróxido en presencia de aire, los cuales no pueden participar directamente en el entrecruzamiento. El oxígeno interfiere con los radicales creados, manifestándose con la disminución en el rendimiento de los dímeros formados a través de la interacción con la radiación y por el incremento en los productos de oxidación. Estos productos oxigenados han sido identificados como ácidos carboxílicos y peróxidos del tipo Si-OOC-, pero estos productos no inhiben el entrecruzamiento por completo. Así, el entrecruzamiento durante la irradiación es predominante tanto en vacío, como en el aire.

La absorción del grupo $-\text{CH}_3$ con número de onda en 789 cm^{-1} y 1261 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace C-H fuera del plano. Las absorciones en 1077 cm^{-1} son causadas por las vibraciones de enlaces Si-O en la estructura de Si-O-Si.

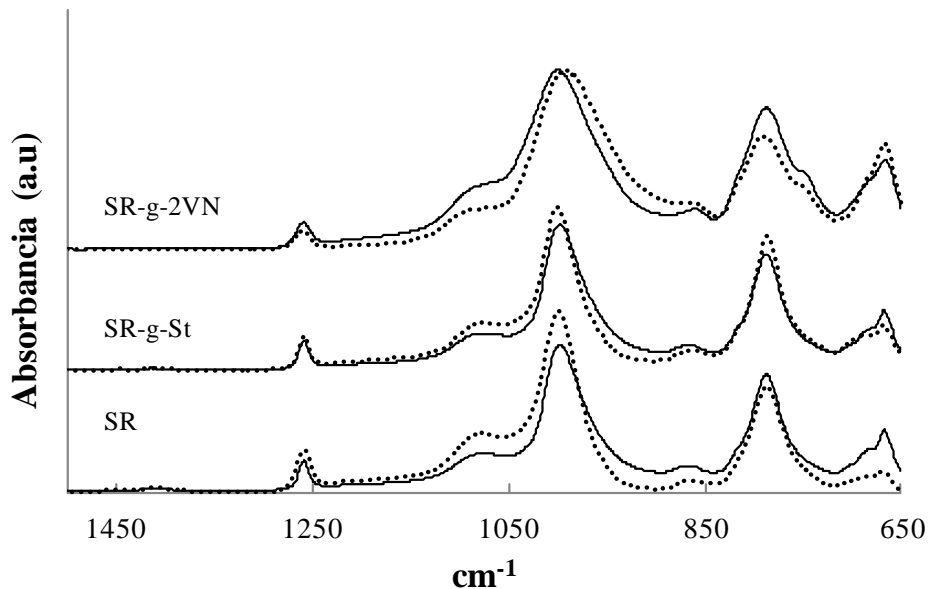


Figura 6.12. Espectros de absorbancia para los sistemas de injerto antes y después de ser irradiados a 1MGy.
 — Muestras a 0 kGy; ··· Muestras irradiadas a 1MGy.

En la Tabla 6.3 se muestran los cambios de la absorbancia relativa porcentual ($(\Delta A/A_0) * 100$) para los enlaces Si-O y el radical $-CH_3$ en el elastómero de silicona y los sistemas de injerto SR-g St- y SR-g-2-VN para diferentes dosis de radiación. Los cambios relativos en porcentaje de absorbancia en el espectro de infrarrojo se acumulan del contenido en el porcentaje relativo de los radicales presentes durante la irradiación.

Cuando la dosis fue de 1000 kGy, el cambio de absorbancia relativa muestra una tendencia creciente, es decir, el contenido de los enlaces Si-O es mayor, probablemente debido al efecto de entrecruzamiento predominante de Si-O. El contenido de los radicales $-CH_3$ disminuyó con el aumento de la dosis de radiación en todos los sistemas, probablemente debido a la degradación de la cadena lateral del elastómero de silicona. De la Tabla 6.3 se observa, que los cambios en el contenido de enlaces Si-O y grupos radicales $-CH_3$ de los sistemas de SR-g-St y SR-g 2-VN-fueron menores que los del elastómero de silicona sin componentes “antirads” en condiciones de irradiación, de esta información se puede apreciar que el sistema de injerto SR-g-2-VN es mejor que el sistema SR y SR-g-St para inhibir el proceso de entrecruzamiento caracterizado por la presencia de los enlaces Si-O.

Tabla 6.3 Cambios en el porcentaje de absorbancia Si-O y -CH₃ para los diferentes sistemas a diferentes dosis de irradiación.

Sistema	Grupo	($\Delta A/A_0$)x100	($\Delta A/A_0$)x100
		500 kGy	1MGy
SR			
	Si-O	11.28	23.02
	-CH ₃	3.82	0.08
SR-g-2-VN			
	Si-O	0.29	1.638
	-CH ₃	3.59	3.43
SR-g-St			
	Si-O	2.04	6.46
	-CH ₃	4.68	3.71

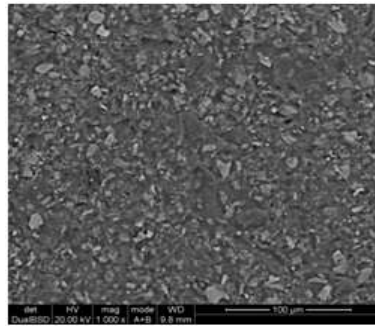
6.3.7 Determinación de la resistencia a la radiación mediante el coeficiente de protección p .

El cambio en el módulo de Young de un 50% del elastómero de silicona sin modificar respecto a la dosis de irradiación, nos permite calcular el coeficiente de protección p comparando con el módulo de Young de los copolímeros de injerto. Para los sistemas estudiados 2-VN y St, los valores del factor de protección p son 0.83 y 0.79, respectivamente. De acuerdo con la ecuación (3.17) y lo encontrado en la literatura el factor de protección p calculado es relativamente bueno en una escala de 0 a 1, donde 1 es el valor ideal de protección (Charlesby, 1960).

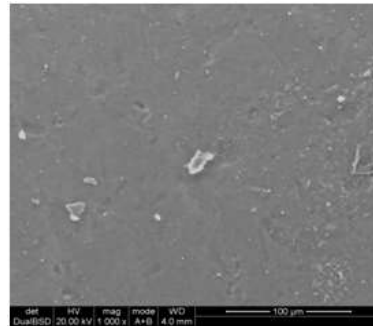
6.3.8 Determinación de la resistencia a la radiación por SEM-EDS.

Después del proceso de irradiación, el color de las superficies de los diferentes sistemas de injerto se hizo más oscuro con el aumento de la dosis, lo que indica que la degradación se llevó a cabo probablemente en la capa superficial del elastómero de silicona o simplemente hay un fenómeno de oxidación de la superficie. Con el fin de investigar los cambios en la morfología de los sistemas irradiados, se usó la microscopía SEM con una ampliación de 1000 aumentos.

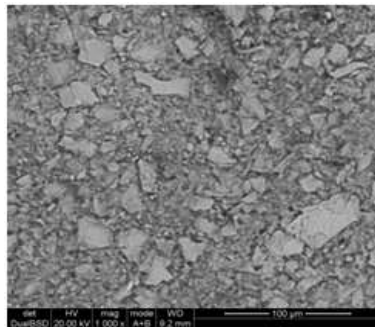
La Figura 6.13 muestra la morfología de la superficie del elastómero de silicona irradiado a diferentes dosis. El cambio en la morfología de la superficie se debe al entrecruzamiento y a la reacción de degradación durante el proceso de irradiación a dosis más altas. En las imágenes de SEM se puede notar dos tipos de superficies: una homogénea y otra heterogénea. Las superficies se van haciendo más homogéneas conforme la dosis de irradiación aumenta. En las películas irradiadas de elastómero de silicona y SR-g-St a dosis de 1MGy, las moléculas parecen ser más uniformemente distribuidas en la superficie y la superficie de estos sistemas es más homogénea que en el sistema SR-g-2-VN. Después de la radiación a 1MGy, las superficies de todos los sistemas se vuelven más heterogéneas debido probablemente a que la densidad de entrecruzamiento aumenta, esta densidad es mayor en el elastómero de silicona no modificado (SR). El sistema de injerto SR-g-2-VN parece tener menos cambios en su morfología manteniendo una estructura heterogénea antes y después del proceso de irradiación.



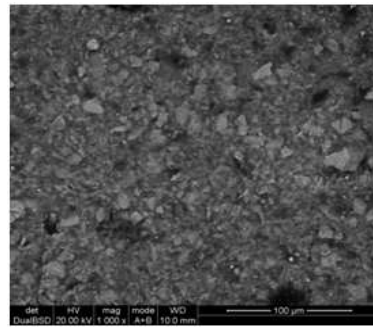
a) SR 0kGy



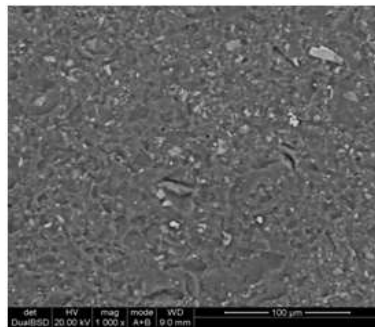
b) SR 1MGy



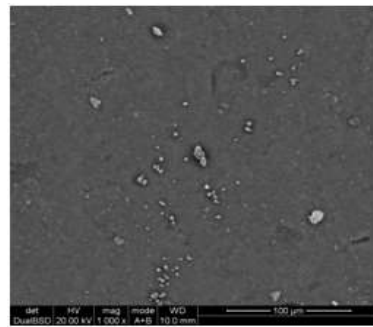
a) SR-g-2VN 0kGy



b) SR-g-2VN 1MGy



a) SR-g-St 0kGy



b) SR-g-St 1MGy

Figura 6.13. Imágenes SEM para los diferentes sistemas de injerto y hule de silicona sin agentes "antirad" (SR) antes y después de ser irradiadas.

La distribución de los diferentes tipos de "antirads" en la película de elastómero de silicona se observó por medio del análisis EDS para cada muestra. La técnica de EDS se realizó en superficie y en la sección transversal del elastómero de silicona para todos los sistemas formados. El objetivo de esta técnica consistió en evaluar donde se encuentra el injerto de los compuestos "antirad", si el injerto es sólo superficial o es interno al elastómero de silicona. Se obtuvo una relación molar aproximada de 25:1 del elastómero de silicona SR:2-

VN en la superficie de la muestra y 28:1 en el interior de la muestra, el injerto del 2-VN fue en toda la película de silicona. En el sistema de SR-g-St se obtuvo 61:1 SR:St en la superficie y 13:1 en el interior de la muestra, en este sistema el injerto fue mayor en la superficie, pero la difusión de St fue menor que en el caso de 2-VN. La Figura 6.14 muestra los espectros del EDS de la película de silicona en la superficie y la sección transversal, sin irradiar. Los picos corresponden a la línea de Si (1.8 keV), el O (0.28 keV) y C (0.52 keV), estas líneas corresponden a las transiciones K. El pico de aluminio a 1,49 keV se debió al pin o soporte de aluminio registrado durante el análisis de EDS, pero esto no es parte de la matriz del elastómero de silicona.

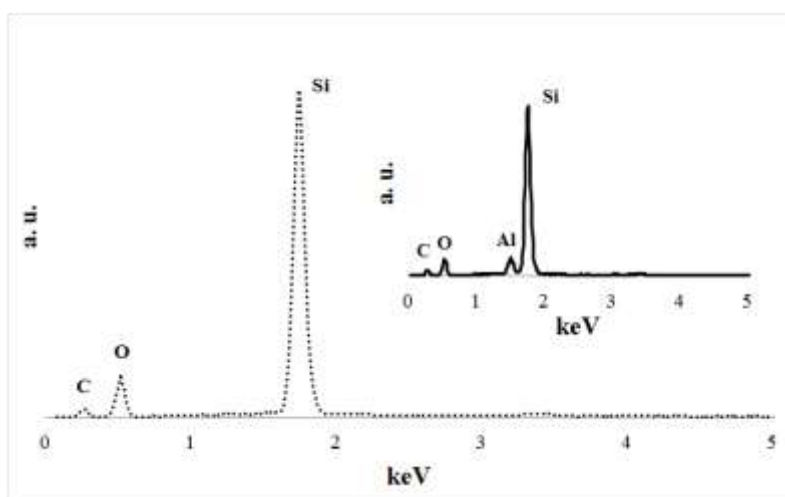


Figura 6.14. Espectro EDS de la superficie (···) y de la sección transversal (—) de una muestra de elastómero de silicona.

En el espectro de EDS de la superficie del elastómero de silicona es diferente a la sección transversal en la intensidad de los picos, las diferencias se muestran en la Tabla 6.4 cuando aumenta el contenido de carbono en la superficie debido al injerto. Mientras que el porcentaje de silicio del elastómero de silicona disminuye. En la sección transversal el contenido de carbono aumenta en menor medida que en la superficie del elastómero, la disminución de silicio tiene una variación no significativa con respecto a la superficie.

Tabla 6.4. EDS análisis de la superficie y de la sección transversal para los diferentes sistemas de injerto comparados con el elastómero de silicona.

Análisis de la superficie			
	SR	SR-g-St	SR-g-2-VN
Elemento	Wt%	Wt%	Wt%
Si	47	41	45
O	29	24	27
C	22	33	27

Análisis de la sección transversal			
	SR	SR-g-St	SR-g-2-VN
Elemento	Wt%	Wt%	Wt%
Si	44	45	46
O	22	25	23
C	28	25	27

6.4 Determinación de la resistencia a la radiación de las películas de sellador de silicona. Protección externa.

Se realizaron dos tipos de sistemas para la protección externa, películas de sellador de silicona y películas de elastómero silicona mediante la difusión de los compuestos “antirad”. En la Figura 6.15 se aprecia el comportamiento del hinchamiento en tolueno de una película de sellador de silicona en función del tiempo. Se aprecia que la respuesta del hinchamiento límite es más rápida que en el elastómero de silicona, esto se debe al grado de entrecruzamiento de las películas. La película de elastómero de silicona registra hinchamientos máximos de 100% aproximadamente y la película de sellador de silicona registra 300%, esto indica que la película de sellador tiene una capacidad mayor de absorción del disolvente y sus moléculas tienen mayor movilidad. Se aprecia, que el tiempo

al hinchamiento máximo o límite es menor respecto al elastómero de silicona usado en el estudio de protección interna (mayor difusión del solvente en el material).

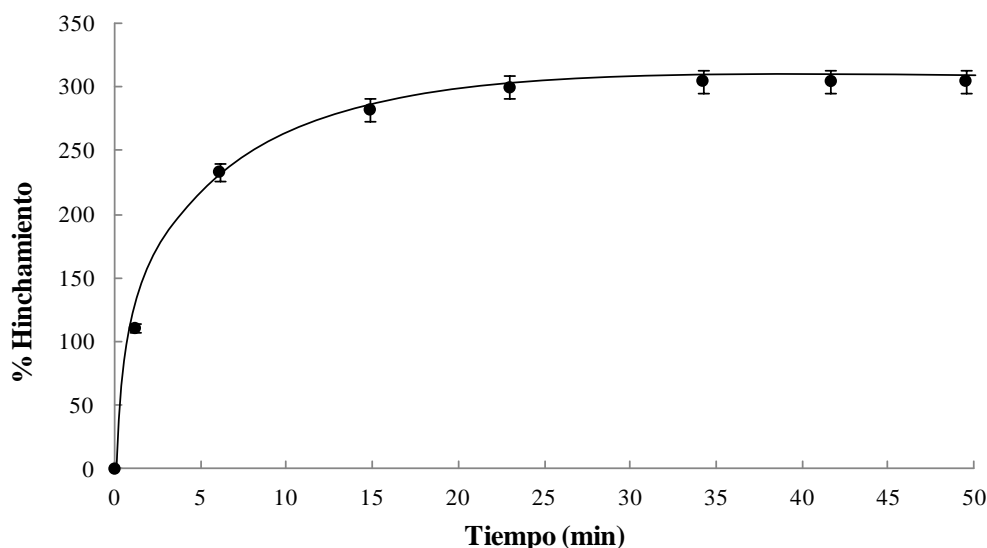


Figura 6.15. Estudio del hinchamiento límite de la película de sellador de silicona en tolueno.

6.4.1 Determinación de resistencia a la radiación mediante el cambio en v_e .

En el estudio de protección externa se realizaron varias películas de sellador de silicona mezcladas con tres compuestos “antirads”. Las películas elaboradas con el sellador de silicona (PSS) fueron: película de sellador de silicona/bisfenol-A (PSS/BPA), película de sellador de silicona/2-vinilnaftaleno (PSS/2-VN) y película de sellador de silicona/poli (vinil carbazol) (PSS/PVK). La densidad de entrecruzamiento para estas películas se estudio hasta la dosis de 500 kGy en aire y los resultados se muestran en la Figura 6.16. Se observa de esta figura, que existe un efecto protector hasta las dosis estudiadas contra la radiación debido a los compuestos “antirads” mezclados con el sellador de silicona (2-VN, BPA, y PVK). Los cambios en la densidad de entrecruzamiento respecto a la dosis de radiación provocan modificaciones en el hinchamiento de las películas de sellador de silicona. Si la densidad de entrecruzamiento se incrementa entonces el polímero pierde elasticidad, hinchándose menos en el disolvente. La disminución del hinchamiento es debido a la reducción del volumen libre entre las moléculas de polímero como ya se ha mencionado en la parte de injertos (protección interna). La densidad de entrecruzamiento es

mayor para el sellador de silicona sin compuestos “antirad” por encima de 200kGy. Las películas de sellador de silicona modificadas con los "antirads" muestran efectos de protección similares contra la radiación gamma, debido a la estructura aromática de estos agentes protectores (BPA, 2-VN y PVK).

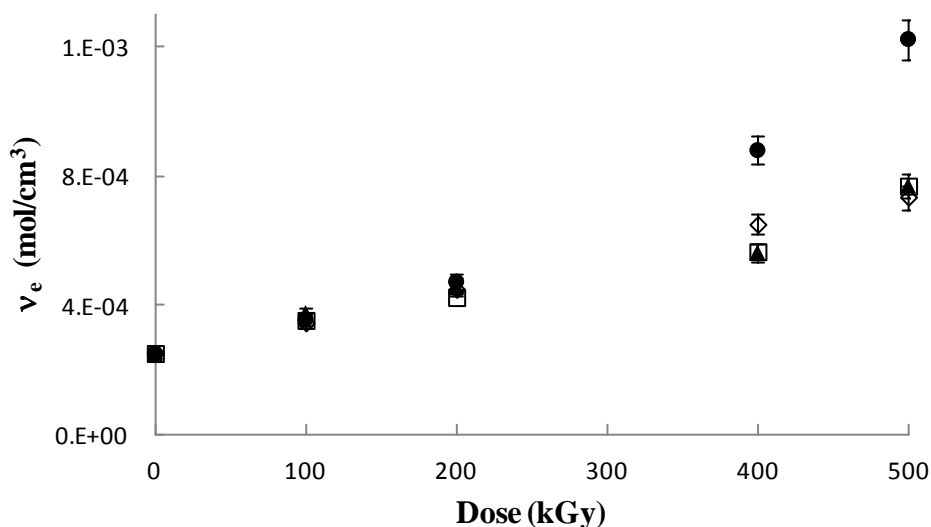


Figura 6.16. Densidad de entrecruzamiento ν_e en función de la dosis para diferentes sistemas de sellador de silicona. ●) PSS, ▲) modificada con 4% de 2-VN, ◇) modificada con 4% BPA y □) modificada con 4% PVK.

6.4.2 Determinación de la resistencia a la radiación mediante el cambio en el módulo de Young.

En la Figura 6.17 se observa el comportamiento de la película de sellador de silicona para los sistemas de sellador de silicona elaborados. En esta figura se muestra el aumento en el módulo de Young en función de la dosis de radiación. Recordando la ecuación (3.16) el módulo de Young es proporcional a la densidad de reticulación, por eso a mayor entrecruzamiento habrá menor flexibilidad de las cadenas poliméricas involucradas. La densidad de entrecruzamiento es mayor para la película de sellador de silicona sin agentes de protección por encima de 200kGy. El sellador de silicona modificado con 2-VN, BPA y PVK tiene una respuesta similar a la dosis de radiación hasta la dosis máxima de 500 kGy. Las películas de silicona modificadas con los agentes protectores tienen menores módulos

de Young respecto a la película de sellador sin “antirads” en presencia de la radiación gamma.

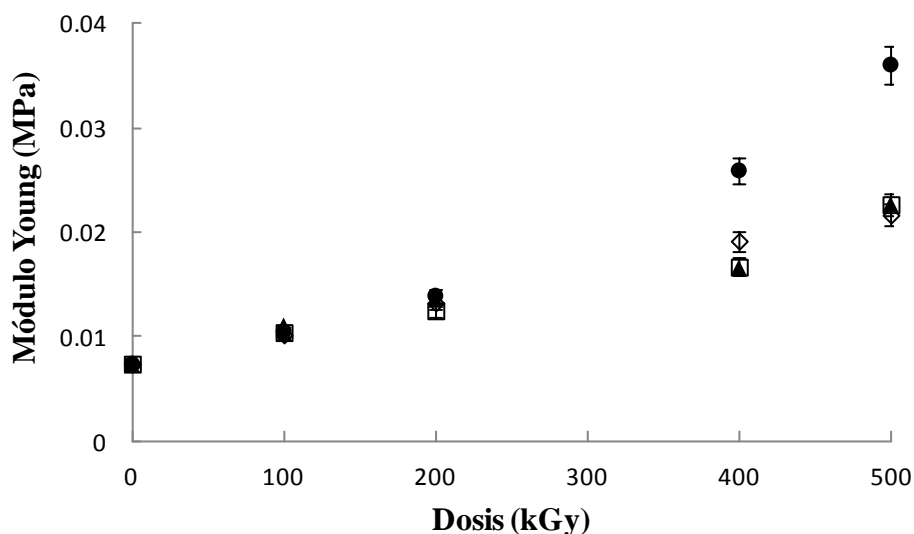


Figura 6.17. Cambio del módulo Young respecto a la dosis para las diferentes películas de silicona estudiadas. ●) PPS, ▲) PSS con 4% 2-VN, ◇) PPS con 4% BPA y □) PPS con 4% PVK.

La Tabla 6.5 muestra el cambio porcentual del módulo de Young respecto a la dosis de radiación. El módulo de Young se incrementa al aumentar la dosis, teniendo variaciones ~ 400% para la película de sellador de silicona sin modificar, y ~ 200% de variación para las películas modificadas con los agentes protectores. Las películas de sellador de silicona modificadas con compuestos protectores a la radiación pueden inhibir parcialmente el aumento en el módulo de Young, conservando la elasticidad de las películas de sellador de silicona.

Table 6.5. Cambios porcentuales del módulo de Young para diferentes dosis. ●) PSS, PSS con 4% 2-VN, PSS con 4% BPA y PSS con 4% PVK.

Dosis kGy	PSS % ΔMódulo	PSS/2-VN % ΔMódulo	PSS/BPA % ΔMódulo	PSS/PVK % ΔMódulo
100	42	50	38	40
200	88	84	80	70
400	250	126	160	125
500	390	193	208	206

6. 4.3 Determinación de la resistencia a la radiación mediante el análisis de IR.

La Figura 6.18 muestra el espectro de infrarrojo de las películas de sellador con y sin agentes protectores (2-VN, BPA, PVK) antes y después de la irradiación a 500 kGy. Como se vio en el caso de los sistemas de injerto, la absorción del grupo $-CH_3$ a 789 cm^{-1} y 1261 cm^{-1} se pueden asignar a las vibraciones fuera del plano del enlace C-H y la absorción a 1007 cm^{-1} causada por las vibraciones de los enlaces Si-O en Si-O-Si. En la Figura 6.18 no es posible ver cambios específicos entre los diferentes espectros, pero si se puede calcular el cambio en la absorbancia respecto a la dosis de radiación.

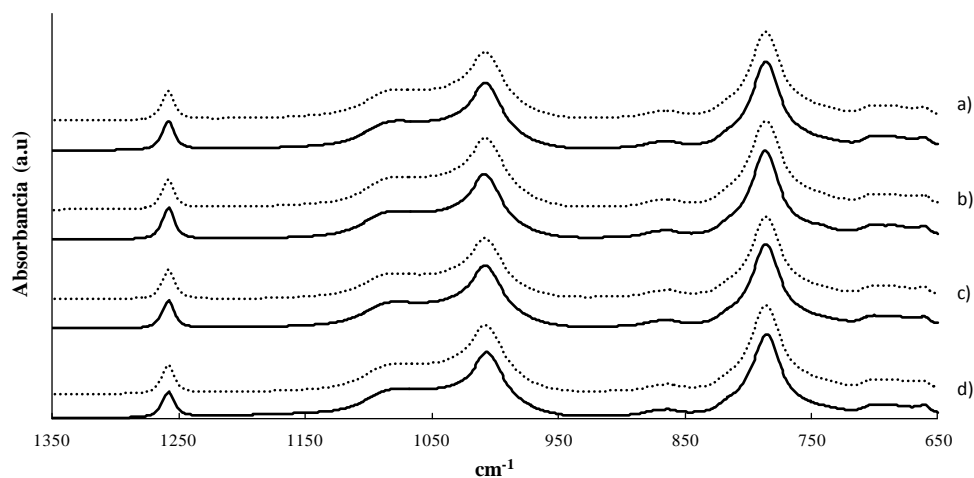


Figura 6.18. Espectros de absorbancia de las películas de sellador de silicona — antes y ... después de la irradiación a 500 kGy. a) PSS, b) PSS/ 2-VN 4%, c) PSS/PVK 4%, d) PSS/BPA 4%.

En la Figuras 6.19.a y 6.19.b se muestran los cambios porcentuales de la absorbancia relativa ($(\Delta A/A_0) * 100$) para las bandas correspondientes al Si-O y -CH₃ para PSS y PSS con 2-VN, PVK y BPA a diferentes dosis de radiación. Los cambios relativos en la absorbancia en el espectro de infrarrojo representan el contenido relativo de los radicales presentes a la dosis de 500 kGy. El contenido de Si-O aumenta, probablemente por el efecto del entrecruzamiento para algunos sistemas (Figura 6.219.a).

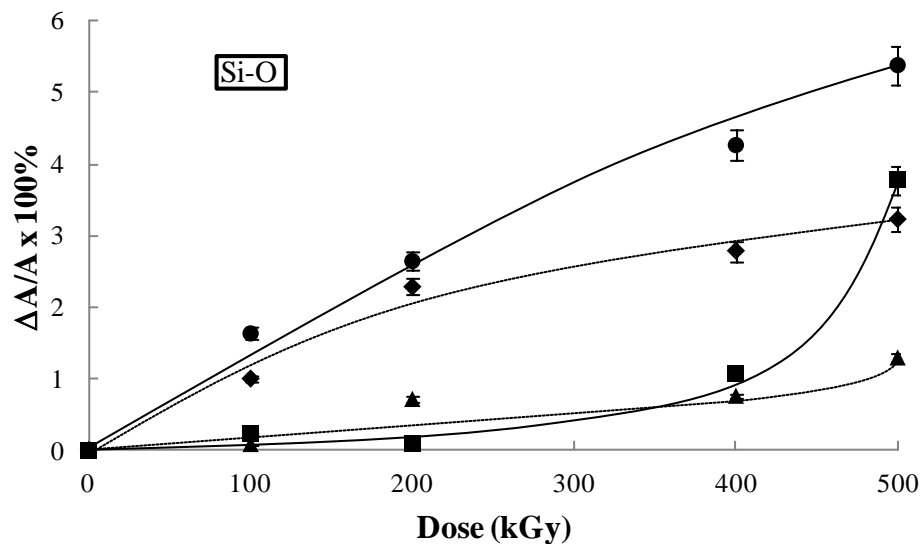


Figura 6.19.a. Cambios porcentuales en las bandas de absorción de infrarrojo para Si-O. ●) PSS, ▲) PSS/2-VN 4%, ◆) PSS/BPA 4% y ■) PSS/PVK 4%.

El contenido de los grupos CH_3 disminuye con el aumento de la dosis de irradiación, probablemente por la degradación de la cadena lateral del polímero de silicona (Figura 6.19.b). El sellador de silicona modificado con los agentes protectores tiene menores cambios en los valores de absorbencias para Si-O respecto al sellador de silicona no modificado, sin embargo, los cambios no son significativos entre las películas de silicona modificadas con los compuestos protectores.

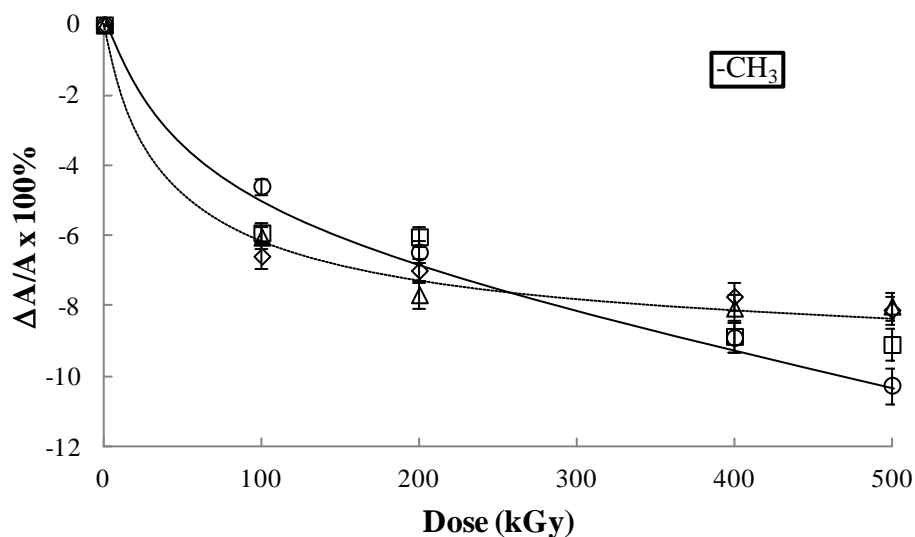


Figura 6.19.b. Cambios porcentuales en las bandas de absorción de infrarrojo para $-CH_3$. ○) PSS, Δ) PSS/2-VN 4%, ◇) PSS/BPA 4% y □) PSS/PVK 4%.

Los resultados de esta técnica indican nuevamente, que los agentes protectores utilizados en este trabajo pueden inhibir el efecto del entrecruzamiento en el polímero de silicona con la incorporación del 4% de los materiales protectores.

6.4.4 Determinación de la resistencia a la radiación mediante el análisis de TGA.

En la Figura 6.20 se muestra el comportamiento de pérdida de masa en un 10% respecto a la dosis de radiación para los sistemas PSS, PSS/2-VN, PSS/BPA y PSS/PVK. El aumento de la temperatura a la cual se descompone un 10% de muestra podría ser debido al entrecruzamiento del polímero de silicona. Las películas de silicona modificados con agentes protectores permanecen sin cambios importantes respecto a la película de silicona si agentes protectores y sin irradiar.

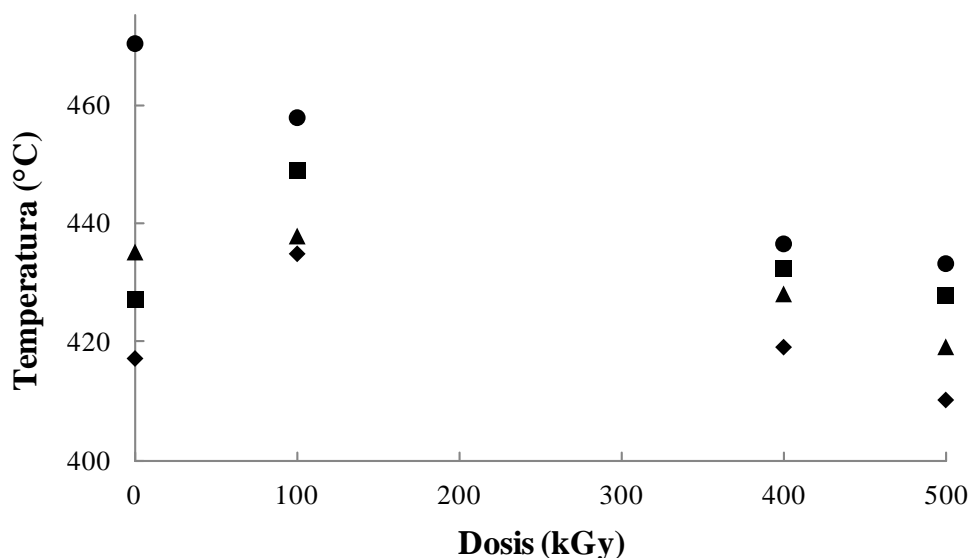


Figura 6.20. Temperatura al 10% de pérdida de masa en función de la dosis de irradiación para diferentes sistemas. ●) PSS, ▲) PSS/2-VN 4%, ◆) PSS/BPA 4% y ■) PSS/PVK 4%.

Las diferencias en las temperaturas al 10% de pérdida en peso entre las películas PSS no irradiado y los sistemas PSS, PSS/2-VN, PSS/BPA, PSS/PVK irradiados podrían ser debidas a la oxidación superficial durante la irradiación. Los cambios se atribuyen a la reordenación de los productos oxigenados y la presencia de pequeñas cantidades de dímeros en las películas de silicona (Menhofer et al., 1986).

6.4.5 Determinación del coeficiente de protección p .

Los cambios en el módulo de 200% con respecto a la radiación de las películas de sellador de silicona con y sin compuestos “antirads”, se utilizaron para calcular el coeficiente de protección p . Las películas de selladores de silicona modificados con 2-VN, BPA, y PVK tienen valores de p de 0.33, 0.31 y 0.32, respectivamente. Los valores de p obtenidos con la ecuación (3.17) respecto al módulo de Young, muestran que los agentes protectores utilizados en este trabajo, presentan algún tipo de protección a las películas de sellador de silicona. Sin embargo se obtienen mejores resultados con la protección interna hecha a través de los sistemas de injerto.

6.5 Determinación de la resistencia a la radiación mediante la difusión de “antirads” en elastómeros de silicona. Protección externa.

Los compuestos aromáticos con gran estructura conjugada como 2-NV o el difenilbutadieno (DPB), fueron utilizados como aditivos difundidos en el elastómero de silicona. La difusión se realiza para obtener la denominada protección externa (Jong y Hee 2000). En principio es interesante comparar los efectos de protección de materiales difundidos e injertados y evaluar su eficiencia como protectores de la radiación. Los compuestos "antirads" se incorporaron por la difusión de los compuestos en las películas de elastómero de silicona hinchadas en algunos disolventes durante 24 h. El propósito es evaporar el disolvente y mantener el agente protector en la película de silicona.

6.5.1 Determinación de la resistencia a la radiación mediante el cambio en v_c .

Para los materiales con compuestos “antirads” difundidos no hay cambios significativos en la densidad de entrecruzamiento, respecto a la matriz sin modificar (Figura 6.21). Los compuestos "antirads" se sumergieron en soluciones de THF y tolueno por lo que pudo ocurrir un proceso de transpiración de los "antirads" durante la evaporación del THF. Los estudios de densidad de entrecruzamiento en función de la dosis muestran que la densidad a diferentes dosis es similar para todos los sistemas DPB/SR, y 2-NV/SR. Este resultado puede deberse a la poca presencia de moléculas "antirads" atrapadas en la matriz, pero esa cantidad no fue suficiente para inhibir la degradación por entrecruzamiento. Debido a que se encontró un 3% de los "antirads" en las muestras de elastómero de silicona se observa que difusión en la matriz de silicona no fue como se esperaba. Es necesario estudiar una mejor técnica de difusión de "antirads" con el fin de evaluar la efectividad de los compuestos que no pueden ser injertados.

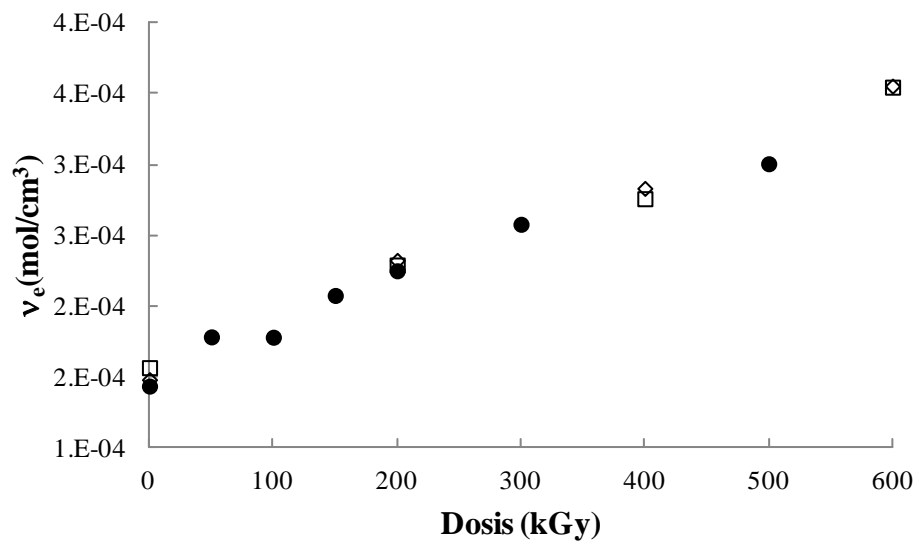


Figura 6.21. Efecto de la densidad de entrecruzamiento de los sistemas difundidos de 2-VN y DPB en el elastómero de silicona en función de dosis. ● Elastómero de silicona, ◇ 2-VN, □ DPB.

7 Conclusiones.

En las películas de elastómeros de silicona (SR) se injertó St y 2-VN mediante radiación gamma utilizando el método directo y pre-irradiación oxidativa, obteniéndose porcentajes de injerto entre 4 y 8%. El injerto del material protector se encuentra principalmente en la superficie del elastómero de silicona, pero también está en masa. La densidad de entrecruzamiento del SR aumenta con la exposición a la radiación gamma.

Los materiales "antirads" St y 2-VN brindan protección al elastómero de silicona SR contra la radiación gamma hasta la dosis de 1 MGy. Los sistemas injertados logran disminuir el incremento del entrecruzamiento del elastómero de silicona entre las dosis 0.5 MGy y 1 MGy. No se encuentran cambios significativos entre el sistema injertado con 2-VN y el sistema con estireno, los dos sistemas logran inhibir los efectos de la radiación gamma. Los factores de protección encontrados son 0.83 y 0.79, respectivamente. El factor de protección se estimó a partir de la dosis de radiación necesaria para producir un cambio en el módulo de Young del 50%, pero también puede ser determinado por la dosis de radiación necesaria para producir un cambio del 25 o 50 % en la densidad de entrecruzamiento y de los cambios en las algunas bandas de absorción de los espectros del infrarrojo FTIR.

Las imágenes SEM muestran cambios en la morfología para los distintos sistemas de injerto SR-g-St y SR-g-2-VN en comparación con el elastómero de silicona sin agentes protectores irradiados a 1 MGy. Los resultados obtenidos con las técnicas de SEM-EDS y los diferentes análisis por hinchamiento son consistentes con los cambios encontrados por DSC como la temperatura de fusión debida a los dominios cristalinos del elastómero de silicona para los sistemas SR virgen a 0 kGy y SR-g-2-VN a 1 MGy, los cuales podrían indicar un menor efecto de la radiación, FTIR (disminución del entrecruzamiento en los sistemas SR-g-St y SR-g-2-VN según el cambio en las bandas de absorción), y por el módulo de Young.

En el sistema de protección externa usando el sellador de silicona, la densidad de entrecruzamiento disminuye para los sistemas modificados con los compuestos protectores 2-VN, PVK y BPA entre 300 y 400 kGy sin cambios significativos entre ellos. La película

de sellador de silicona modificada con 2-VN tiene un factor de protección de 0.33 comparado con 0.31 y 0.32 de los agentes PVK y BPA. El efecto protector se estimó a partir del cambio en el módulo de Young por el método de hinchamiento en función de la dosis de radiación. Del análisis de infrarrojo y de la densidad de entrecruzamiento se muestra que los materiales “antirad” inhiben el efecto del entrecruzamiento en el polímero de silicona. Los diferentes resultados presentados en este trabajo muestran que los diferentes sistemas formados con el sellador de silicona /2-VN, /BPA y /PVK aumentan la resistencia a la radiación. Sin embargo, es necesario investigar la protección interna en el sellador de silicona mediante injertos de compuestos protectores para aumentar el factor de protección o bien se podría explorar los efectos de la concentración de los materiales protectores en la resistencia a la radiación por protección externa.

Los materiales “antirad” pueden utilizarse eficientemente para inhibir el efecto de la radiación en los materiales empleados bajo procesos de irradiación (una gran variedad de aislantes y lubricantes). Se estimó que para este propósito, es mejor emplear un método de protección interna que uno externo. Los injertos con porcentajes de injerto del 4 al 10 % son efectivos hasta para una dosis acumulada de 1 MGy.

Bibliografía.

- Akishin AI, Teplov IB. 1992. Simulation of space radiation effects on materials. *Physics and Chemistry of Materials Processing*. 3. 47-57.
- Baba M, Gardette J, Lacoste J. 1999. Crosslinking on ageing of elastomers: I. Photoageing of EPDM monitored by gel, swelling and DSC measurements. *Polymer Degradation and Stability*. 63. 121-126.
- Baba M, Gardette J, Lacoste J. 1999. Crosslinking on ageing of elastomers II. Comparison of solvent freezing point depression and conventional crosslinking evaluation. *Polymer Degradation and Stability*. 65. 415-420.
- Baba M, Gardette J, Lacoste J. 1999. Crosslinking on ageing of elastomers III. A new method for evaluation of crosslinking based on density measurements. *Polymer Degradation and Stability*. 65. 421-424.
- Badhwar GD, O'Neill PM. 2001. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 466. 464-474.
- Banik I, Anil KB. 1999. Influence of electron beam irradiation on the mechanical properties and crosslinking of fluorocarbon elastomers. *Radiation Physics and Chemistry*. 54. 135-142.
- Barton FM. 1990. *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida. 411-435.
- Basfaw AA. 1997. Hardness measurements of silicone rubber and polyurethane rubber cured by ionizing radiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 50. 607-610.
- Bik J, Güzewski W, Rzymiski WM, Zagórski ZP. 2003. EB radiation crosslinking of elastomers. *Radiation Physics and Chemistry*. 67. 421-423.
- Bopp CD, Sisman O. 1995. Radiation stability of plastics and elastomers. *Nucleonics*. 13. 28-33.

- Buche AM. 1955. Interaction of polydimethylsiloxanes with swelling agents. *Journal of Polymer Science*. 15. 97-103.
- Busche BJ, Tonelli AE, Balik CM. 2010. Properties of polystyrene/poly(dimethyl siloxane) blends partially compatibilized with star polymers containing a γ -cyclodextrin core and polystyrene arms. *Polymer*. 51. 6013-6020.
- Campbell IM. 2000. Introduction to synthetic polymers. Oxford. Cap 5.
- Chapiro A. 1962. Radiation Chemistry of Polymers Systems. John Wiley. New York. Cap 1 y 2.
- Charlesby A. 1960. Atomic Radiation and Polymers. Pergamon Press LTD. Oxford. 492-511.
- Charlesby A y Folland R. 1983. The use of pulsed NMR to follow radiation effects in long chain polymers. *Radiation Physics and Chemistry*.15. 393-403.
- Chien A, Maxwell R, Chambers D, Balazs B, LeMay J. 200. Characterization of radiation-induced aging in silica-reinforced polysiloxane composites, *Radition Physics and Chemistry*. 59. 493-500.
- Clough L, Shalobw. 1996. Irradiation of Polymers, ed. by Roeser, Wa ShunHang, Americal Chemical Society. 293-315.
- Delides CG, Shepherd IW. 1977. Dose effects in the crosslinking of irradiated polisiloxane. *Radiation Physics and Chemistry*. 10. 379-385.
- Di M, Shiyu H, Ruiqi L, Dezhuang Y. 2006. Resistance to proton irradiation of nan-TiO₂ modified silicone rubber. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*. 252. 212-218.
- Di M, Shiyu H., Li R, Yang D. 2007. Radiation effect of 150 keV protons on methyl silicone rubber reinforced with MQ silicone resin. *Nuclear Instrument and Methods Physics Research B*. 248. 31-36.

- El-Naggar AM, Zohdy MH, Mohammed SS, Alam EA. 2003. Water resistance and surface morphology of synthetic fabrics covered by polysiloxane/acrylate followed by electron beam irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 201. 595–603.
- Esteves ACC, Brokken-Zijp J, Laven J, Huinink HP, Reuvers NJW, Van MP, With G. 2009. Influence of cross-linker concentration on the cross-linking of PDMS and the network structures formed. *Polymer*. 50. 3955–396.
- Fateh-Alavi K, M Gällstedt UW, Gedde. 2001. The effect of antioxidants on the surface oxidation and surface cracking of crosslinked polydimethylsiloxane, *Polymer degradation and Stability* .74, 49-57.
- Ferry JD. 1980. *Viscoelastic properties of polymers*. 3rd ed. New York Wiley. 438-477.
- Fried JR. 2003. *Polymer science and technology*. Prentice Hall Profesional USA. 87-276.
- Frounchi M, Dabdin S, Panahinia F. 2006. Comparison between electron-beam and chemical crosslinking of silicone rubber. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*. 243. 354-358.
- Gao Y, Chuanglong H, Yangen H, Feng-Ling Q. Novel water and oil repellent POSS-based organic/inorganic nanomaterial: Preparation, characterization and application to cotton fabrics. *Polymer*. 51. 5997-6004.
- Gillen KT, Clough RL. 1990. Quantitative confirmation on diffusion limited theories. *Polymer Preparation*. 31. 337-341.
- Grossman E, Gouzman I. 2003. Space environment effects on polymers in low earth orbit. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 208. 48–57.
- Guirong P, Geng H, Yang D, He S. 2004. An analysis on changes in structure, tensile properties of polytetrafluoroethylene film induced by protons. *Radiation Physics and Chemistry*. 69. 163–169.

- Hasselgren G, Jerre R, Ullman M, Tornvall A, Edshage S. 1990. The Journal of Hand Surgery: Journal of the British Society for Surgery of the Hand. 15. 35-39.
- Hilborg H, Sandelin M, Gedde UW. 2001. Hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane after exposure to partial discharges as a function of crosslink density. Polymer. 42. 349-7362.
- Hill DJT, Preston CML, Salisbury DJ, Whittaker AK. 2001. Molecular weight changes and scission and crosslinking in poly(dimethyl siloxane) on gamma radiolysis. Radiation Physics and Chemistry. 62. 11-17.
- Huaxin R, Zhang Z, Song C, Qiao T, Xu S. 2011. Gas separation properties of siloxane/polydimethylsiloxane hybrid membrane containing fluorine. Separation and Purification Technology. 78. 132-137.
- Ivanov VS. 1992. Radiation Chemistry of Polymers. Utrecht, The Netherlands. 197-212.
- Jalili K, Abbasi F, Oskoe SS, Alinejad Z. 2009 Relationships between the morphology, swelling and mechanical properties of poly(dimethyl siloxane)/poly(acrylic acid) interpenetrating networks. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2. 534-541.
- Jeffrey GW, Shlitzer D, Lichtenhan JD. 1996. Low Earth Orbit Resistant Siloxane Copolymers. Journal of Applied Polymer Science. 60. 591-596.
- Jiang Z, Zhang J, Feng S. 2006. Effects of polyvinylsilicone oil with condensed aromatics on the radiation resistance of heat-curable silicone rubber. Journal of Applied Polymer Science. 102. 1937-1942.
- Jiang Z, Zhang J, Feng S. 2007. Effects of polymethylvinylsilicone oil with side tetraphenylphenyl groups on the radiation resistance of addition-type silicone rubber. Journal of Applied Polymer Science. 104. 4144-4148.
- Jong YJ, Hee YK. 2000. Microwave irradiation effect on diffusion of organic molecules in polymer. European Polymer Journal. 36. 895-899.

- Kipping FS, Lloyd LL. 1901. Organic derivatives of silicon. Triphenylsilicol and alkyloxysilicon chlorides. *Journal of Chemical Society Transactions*. 79. 449-459.
- Liu M, Jianren S, Quanfang C. 2009. Influences of heating temperature on mechanical properties of polydimethylsiloxane. *Sensors and Actuators*. 151. 42-45.
- Makhlis FA. 1975. *Radiation Physics and Chemistry of Polymers*, John Wiley & Sons. 55-115.
- Mark EJ. 1998. Poly(dimethyl siloxane). *Polymer data handbook*. 411-435.
- Martin D, Ighigeanu D, Mateescu E, Craciun G, Ighigeanu A. 2002. Vulcanization of rubber mixtures by simultaneous electron beam and microwave irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 65. 63-65.
- Mashak A, Taghizadeh SM. 2005. In vitro progesterone release from irradiated crosslinked polydimethylsiloxane. *Radiation Physics and Chemistry*. 75. 229-235.
- Maxwell RS, Cohenour R, Sung W, Solyom D, Patel M. 2003. The effects of γ -radiation on the thermal, mechanical, and segmental dynamics of a silica filled, room temperature vulcanized polysiloxane rubber. *Polymer Degradation and Stability*. 80: 443-450.
- Menhofer H, Zluticky J, Heusinger H. 1986. The influence of irradiation temperature and oxygen on crosslink formation and segment mobility in gamma irradiated polydimethylsiloxanes. *Radiation Physics and Chemistry*. 33. 561-566.
- Miller AA. 1961. *Radiation Chemistry of Polydimethylsiloxane*. II. Effects of Additives. *Journal of American Chemical Society*. 83. 31-36.
- Oproiu C, Martin D, Toma M, Marghitu S, Jianu A. 2000. Transitory and permanent effects of electron beam irradiation on insulating materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 166. 669-675.
- Palsule AS, Clarson SJ, Windehouse CW. 2008. Gamma Irradiation of silicones. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 18. 207-221.
- Painter PC, Coleman M. 2000. *Fundamentals of polymers science*. CRC Press. 271-292.

- Paul DR, Mark JE. 2010. Fillers for polysiloxane (“silicone”) elastomers. *Progress in Polymer Science*. 35. 893–901.
- Pierre LES, Dewhurst HA. 1960. The effect of oxygen on the radiolysis of silicones, *Journal of Physics and Chemistry*. 64. 1060-1062.
- Perrin S, Schönbacher H, Tavlet M, Widler R. 2002. Evaluation of the radiation resistance of electrical insulation materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 198. 77–82.
- Pradeep MA, Vasudev N, Reddy PV, Khastgir D. 2007. Effect of ATH content on Electrical and Aging Properties of EVA and Silicone Rubber Blends for High Voltage Insulator Compound. *Journal of Applied Polymer Science*. 104. 3505-3516.
- Rogero SO, Sousa JS, Alario JD, Lopergolo L, Lugao A. 2005. Silicone crosslinking by ionizing radiation as potential polymeric matrix for drug delivery. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 236. 521-525.
- Rouif S. 2004. Radiation cross-linked plastics: a versatile material solution for packaging, automotive, Electrotechnic and Electronics. *Radiation Physics and Chemistry* 71 (2004) 525–528.
- Ruiyu W, Hongfei H, Yugang W, Weijiang Z, Sha Y, Changwen J, Guanghui W, Jilan W. 1998. Study on oxidation of polymers treated by high LET radiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 52. 251-256.
- Shaow BL. 1994. New silicone pressure-sensitive adhesive technology, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 14. 185-191.
- Sandén R. Castable silicone based heat insulations for jet engines. *Polymer Testing*. 21. 61-64.
- Satti AJ, Andreucetti NA, Ciolino AE, Vitale C, Sarmoria C, Vallés EM. 2010 Molecular weight changes induced in an anionic polydimethylsiloxane by gamma irradiation in vacuum. *Radiation Physics and Chemistry*. 79. 1137–1143.

- Singh R, Samra KS, Kumar R, Singh L. 2008. Proton (3MeV) and copper (120 MeV) ion irradiation effects in low-density polyethylene (LDPE), *Radiation Physics and Chemistry*. 77. 53-57.
- Shourgashti Z, Khorasani MT, Khosroshahi SME. 2010. Plasma-induced grafting of polydimethylsiloxane onto polyurethane surface: Characterization and in vitro assay. *Radiation Physics and Chemistry*. 79. 947–952.
- Sperling LH. 2001. *Physic Polymer Sciences*, Wiley, USA. 382-457.
- Spinks JWT. 1964. *An introduction to radiation chemistry*, John Wiley & Sons, New York. Cap 2 y 3.
- Stevenson I, David L, Gauthier C, Arambourg L, Davenas J, Vigier G. 2001. Influence of SiO₂ fillers on the irradiation ageing of silicone rubbers. *Polymer*. 42. 9287-9292.
- Straube U, Berger T, Reitz G, Facius R, Fuglesang C, Reiter T, Damann V, Tognini M. 2010. Operational radiation protection for astronauts and cosmonauts and correlated activities of ESA Medical Operations. *Astronautic Act*. 66. 963–973
- Tabuse S, Izumi Y, Yoshida Y, Kozawa T, Miki M, Tagawa S. 2001. Radiation protection effects by addition of aromatic compounds to n-dodecane. *Radiation Physics and Chemistry*. 62. 179-187.
- Tadao S, Tamura K, Ohshima T, Shimada A, Kudoh H. 2011. Degradation mechanisms of cable insulation materials during radiation–thermal ageing in radiation environment. *Radiation Physics and Chemistry*. 80. 268-273.
- Uenoyama S, Hoffman AS. 1988. Synthesis and Characterization of Acrylamide-N-Isopropyl Acrylamide copolymer grafts on silicone rubber substrates, *Radiation Physics and Chemistry*. 32. 605- 608.
- Valsa G, Britto IJ, Sunny SM. 2003. Studies on radiation grafting of methyl methacrylate onto natural rubber for improving modulus of latex film. *Radiation Physics and Chemistry*. 66. 367–372.

- Van Krevelen DW. 1994. Properties of polymers. Elsevier Science B V. 129-200.
- Vikash S, Dhayal M, Govind SM, Shivaprasad S, Jain C. 2007. Surface characterization of plasma-treated and PEG-grafted PDMS for micro fluidic applications. *Vacuum*. 81. 1094–1100.
- Virlogeux F, Bianchini D, Delor-Jestin F, Baba M, Lacoste J. 2004. Evaluation of cross-linking after accelerated photo-ageing of silicone rubber, *Polymers Instruments*. 53. 163-168.
- Wang RY, Ha HF, Wang YY. 1988. Study on oxidation of polymers treated by high LET radiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 52. 251-256.
- Woods RJ, Pikaev AK. 1994. Applied Radiation Chemistry, Radiation Processing, John Wiley & Sons, New York. Cap 1.
- Wundrich K. 1974. Effect of temperature and physical state on the inhibition by additives of radiation-induced degradation of poly(methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science: Polymer*.12. 201-212.
- Xiao H, Li C, Yang D, He S. 2008. Optical degradation of silicone in ZnO/silicone white paint irradiated by < 200keV protons. *Nuclear Instruments and Methods*. 266. 3375-3388.
- Xiao, H., Li, C., Yang, D., Li, X., He, S., 2008. Optical degradation of polydimethylsiloxane under 150 keV proton exposure. *Journal of Applied Polymer Science*. 109. 4060-4064.
- Xin J, Ding J, Kumar A. 2008. Polyurethane–poly(vinylidene fluoride) (PU–PVDF) thin film composite membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*. 323. 371-378.
- Xu C, Feng S. 2000. Investigation of polysiloxanes containing phenylethynyl groups as cross-linkers of heat-curable silicone rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. 76. 1554–1557.

Zhang LX, Yang SQ, He SY. 2002. A study on the methyl silicone rubber damage behavior induced by proton irradiation. Proceedings of the sixth International Conference on “Protection of Materials and structures from space Environment” Toronto Canada. 131-136.

Zhang LX, He SY, Xu Z, Wei Q. 2004. Damage effects and mechanisms of proton irradiation on methyl silicone rubber. *Materials Chemistry and Physics*. 83. 255–259.

Zhua M, Chung DDL. 1991. Resilient composite of silicone and foamed tin as a new material for electrical and thermal contacts. *Composites*. 22. 219-226.

Zhongfeng T, Wang M, Zhao Y, Wu G. 2011. Radiation resistance evaluation of cross-linked polytetrafluoroethylene by the investigation of friction and wear behavior. *Radiation Physics and Chemistry*. 80. 496-500.

Zhu Y, Zhang X, Qiao J, Wei G. 2004. A study on radiation crosslinking of polydimethylsiloxane rubber latex. *Chinese Journal of Polymer Science*. 22. 147-154.

Publicaciones.

Grafting of styrene and 2-vinylnaphthalene onto silicone rubber to improve radiation resistance

Giovanni Gonzalez-Perez, Guillermina Burillo, Takeshi Ogawa, Miguel Avalos Borja

Polymer Degradation and Stability

A protective study of 2-vinyl naphthalene in silicone grease and oil against gamma radiation

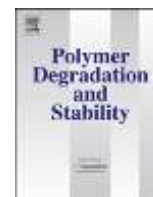
Giovanni González-Pérez, Guillermina Burillo, Angel Camejo

Radioanalytical and Nuclear Chemistry

Modification of silicone sealant to improve gamma radiation resistance, by addition of protective agents

Giovanni González-Pérez, Guillermina Burillo

Radiation Physics and Chemistry



Grafting of styrene and 2-vinylnaphthalene onto silicone rubber to improve radiation resistance

Giovanni Gonzalez-Perez ^a, Guillermina Burillo ^{a,*}, Takeshi Ogawa ^b, Miguel Avalos-Borja ^{c,1}

^a Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México D.F., C.P. 04510, Mexico

^b Instituto de Investigación en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México D.F., C.P. 04510, Mexico

^c Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, A. Postal 2681, Ensenada, B.C., Mexico

article info

Article history:

Received 7 November 2011

Received in revised form

27 March 2012

Accepted 11 May 2012

Available online 18 May 2012

Keywords:

Polydimethylsiloxane

Silicone rubber

“Antirads”

Crosslinking

Radiation protection

abstract

Styrene (St) and vinyl naphthalene (2VN) were grafted onto silicone rubber (SR) as “antirads” agents for internal radiation protection. The styrene grafted onto silicone rubber (SR-g-St) sheets were synthesized by the direct gamma radiation method in hexane/ethyl acetate solutions of styrene, and SR-g-2VN in tetrahydrofuran (THF) solutions of 2-vinylnaphthalene at room temperature. The grafting reaction was carried out at doses of 10e100 kGy, at a dose rate of 8.36 kGy h⁻¹. The resistance to irradiation of modified silicone rubber was tested at doses from 100 to 1000 kGy at a dose rate of 8.36 kGy/h. After irradiation of the un-grafted and grafted silicone materials, the crosslinking density, the average molecular weight between crosslinks (M_c), elastic modulus, and thermal properties were studied. The results show that 2-vinylnaphthalene has better radiation protection than styrene, with a protection coefficient of 0.83 compared with 0.80 for styrene. The changes in the properties of silicone rubber due to radiation were examined by infrared (FTIR-ATR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and various mechanical properties.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Silicone rubber (SR) is widely used in a great variety of industrial products, due to its excellent properties (mechanical, thermal, optical, biocompatibility, etc). In the fields of aerospace engineering, in nuclear power plants, and ion accelerators, it has been used because of excellent electric insulation, compatibility across a wide temperature range, and good resistance to aging, chemical and ozone attack, and irradiation. Silicone rubber also has use as a biomaterial [1,2].

For biomedical applications, it is necessary that the materials be sterilized prior to application or implantation in the human body. One of the common methods of sterilization is by gamma radiation. The effects of crosslinking and degradation caused by irradiation of SR lead to changes in mechanical properties, such as hardness, tensile strength, and elongation to break as well as to the storage modulus and the glass transition temperature.

Resistance to proton irradiation of nano-TiO₂ modified silicone rubber was studied by Di [3]. The crosslinking of polydimethylsiloxane (PDMS) as a result of radiation has been extensively studied by

a number of researchers [4e7]; They observed that the increase of crosslinking density due to ionizing radiation is proportional to irradiation dose and dose rate (for low doses < 1600 kGy), and independent of molecular weight, for both electron beam irradiation or gamma radiation from a ⁶⁰Co source. The measured values for radiochemical yield of crosslinking G_c are w2.8. Many investigations have studied SR used in the field of radiation [8e13], and have determined the extent of silicone rubber crosslinked after accelerated photo-aging.

It is well known that the addition of aromatic compounds, such as biphenyl, naphthalene, and phenanthrene, can improve the radiation resistance of various materials [14,15]. In these cases, the aromatic additives may be mixed physically with the material (i.e., external protection) or may have become part of the molecular structure of the materials (i.e., internal protection), grafted onto the main chain of silicone, which may have greatly improved radiation resistance. However, to our knowledge, there have been only a few reports on the addition of “antirads” as internal protectors for SR by the reaction of a copolymer of PDMS with an aromatic molecule resulting in further crosslinking to obtain the SR. These kinds of reactions in which the crosslinking of PDMS copolymers in the presence of a compound resistant to radiation are difficult to carry out. Nonetheless, it has been reported that acenaphthenyl groups on the side chain of polysiloxane provide better protection, but inhibit the cure of vulcanized SR [16].

* Corresponding author. Tel.: þ52 5556224739; fax: þ52 5556224707.

E-mail address: burillo@nucleares.unam.mx (G. Burillo).

¹ On leave at IPICYT, División de Materiales Avanzados, San Luis Potosí, S.L.P., C.P.

78216, Mexico.

Aromatic compounds such as biphenyl, naphthalene, and phenantrene have been used to improve silicone rubber's radiation resistance, in which the aromatic compounds are mixed physically with SR. The radiation protection effects are called external protection [17]. In this work, we grafted styrene (St) and 2-vinylnaphthalene (2VN) as "antirads" agents as internal protection onto silicone rubber, after the PDMS was crosslinked, to increase radiation resistance. After irradiation, the un-grafted and grafted silicone materials with different radiation doses, changes in crosslinking density, average molecular weight between crosslinks (M_c), mechanical, and thermal properties were studied.

2. Experimental

2.1. Materials

Styrene (St), 2-vinylnaphthalene (2VN), hexane, tetrahydrofuran (THF), and ethyl acetate were purchase from Aldrich Co., and SR sheet from Goodfellow Cambridge Li. Styrene was vacuum distilled prior to a grafting reaction. THF, cyclohexane, dioxane, isopropylalcohol, hexane, ethyl acetate, and methanol from Aldrich Co were used as received.

2.2. Equilibrium swelling time

Silicone Rubber sheets of 0.6 mm in thickness were swelled and extracted with different solvents (THF, toluene, cyclohexane, isopropyl alcohol, and methanol) to eliminate any residual additive, and to determine the maximum swelling obtained with these solvents Toluene was chosen to extract and swell the SR because of its high swelling and effective additives elimination before the grafting reaction (Table 1).

Different samples, initial and modified SR sheets, were weighted cut into 1 x 4 cm sheets, immersed in a 25 mL vial filled with toluene at room temperature. The weights of swollen samples were measured at several increments of time, after excess surface solvent was removed. The procedure was repeated until there was not further weight increase. The swelling percentage was calculated by equation (1):

$$S_w\% = \frac{W_f - W_o}{W_o} \cdot 100 \quad (1)$$

where W_o and W_f are the weights of the initial dried and the final swollen sheet after certain periods of time, respectively.

2.3. Grafting of "antirads"

SR sheets of 1 cm x 4 cm in size were placed in glass ampoules in St solutions of different concentrations dissolved in different ratios of hexane/ethyl acetate. The ampoules were degassed by repeated freeze-thaw cycles, sealed, and then irradiated with a ^{60}Co g source (Gamma beam 651 PT, MDS Nordion International)

Table 1 Additives extraction and swelling of SR sheets with different solvents.

Solvent	Max. swelling%	Mass loss%
Chloroform	261	0.9
Toluene	173	0.0
Tetrahydrofuran	160	3.8
Hexane	152	2.6
Cyclohexane	145	1.9
Ethyl acetate	87	3.0
Dioxane	23	0.6
Isopropyl alcohol	12	1.4
Methanol	2	0.0

at irradiation doses from 10 to 80 kGy (direct method). After grafting, the SR solutions were stirred in hexane/ethyl acetate solution for 24 h to remove unreacted monomer and un-grafted homopolymer, vacuum dried, and weighed. SR sheets were also grafted with 2VN by direct method; SR sheets were placed in 4 and 8% 2VN solutions of THF and irradiated from 19 to 60 kGy. After the grafting reaction (which results in the crosslinking of PDMS), the samples were extracted with THF for 24 h, vacuum dried, and weighed. The grafted percentage was determined from the weight ratio of the insoluble fraction after grafting W_g , and the weight of the initial SR sheet, W_o . The grafting yield (Y_g) was calculated using equation (2):

$$Y_g\% = \frac{W_g}{W_o} \cdot 100 \quad (2)$$

2.4. FTIR-ATR characterization

Fourier-transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection (FTIR-ATR) characterization of SR and modified with 2VN was carried out with a Perkin Elmer PARAGON 500 spectrometer, in the horizontal attenuated reflectance mode, using a SeZn glass in contact with the sample surface. Infrared spectra were recorded from 700 to 4400 cm^{-1} .

2.5. Thermal analysis

Differential scanning calorimetry was performed using a DSC 2010 calorimeter (TA Instruments, USA), under a nitrogen atmosphere (flow rate, 60 mL/min) after calibration with indium, at a heating rate of 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from 25 to 250 $^{\circ}\text{C}$. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed using a model Q50 (TA Instruments, USA) from 25 to 400 $^{\circ}\text{C}$ at a heating rate of 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ under a nitrogen atmosphere.

2.6. Mechanical properties

The mechanical properties of non irradiated and irradiated samples were determined (two measurements per sample were made) at a testing speed of 10 mm/min at room temperature with an INSTRON 4301 apparatus.

2.7. Crosslinking density

Crosslinking density of the grafted silicone rubber for different irradiation doses and without irradiation was measured to compare the effectiveness of the "antirad" agent styrene or 2VN grafted on samples by swelling methods [18]. The unmodified and modified films were initially weighed (m_0) and immersed in 20 mL of toluene for 4 h at room temperature. At the end of a predetermined time of 4 h, the excess solvent was cautiously removed from the samples before re-weighing (m_s). Then, the volume fraction of polymer in the samples at equilibrium swelling, v_f was calculated from equation (3) and swelling ratio S_r equation (4):

$$v_f = \frac{1}{1 + S_r} \quad (3)$$

$$S_r = \frac{m_s}{m_0} \cdot \frac{\rho_e}{\rho_s} \quad (4)$$

where ρ_e and ρ_s are the densities of elastomers and solvent,

The crosslinking densities for different samples, v_c , were determined from swelling measurements in toluene solvent using the Flory-Rehner relationship equation (5)

$$v_e \approx \frac{\ln \left(\frac{1 - v_f}{v_f} \right) + \frac{c}{2} \frac{v_f}{v_1}}{v_f^{1-3} + \frac{c}{2} v_1} \quad (5)$$

where $v_1 \approx 106.5$ is the molar volume of toluene, v_f is the volume fraction of polymer in the sample at equilibrium swelling, and $c \approx 0.47$ is the interaction parameter between polymer and solvent [19]. The molecular weight is related to degree of crosslinking by equation (6):

$$M_c \approx \frac{r_e}{v_e} \quad (6)$$

The experimental modulus of elasticity allows evaluating the crosslinking degree by stretching of elastomers. The crosslinking degree is determined from the following relation (equation (7)).

$$s \approx RTn \left(\frac{1}{l} - 1 \right) \quad (7)$$

where s is tensile stress, R is the ideal gas constant, T is the absolute temperature, and l is the extension ratio. From equations (6) and (7), M_c may be obtained from equation (8).

$$M_c \approx \frac{3r_e RT}{E} \quad (8)$$

where E is the measured modulus of elasticity. Equation (8) can be used to evaluate elastic modulus as a function of crosslinking density or M_c by the swelling method.

2.8. Evaluation of “antirad” protection

Radiation protection is related to the energy transfer from the polymeric matrix to the “antirad” structure (an aromatic compound, see above), which have the capacity to resist radiation. According to Charlesby, the protection efficiency is estimated with the protection coefficient or factor p [20]. In this paper, changes in modulus at 50% with respect to that of unmodified silicone rubber were observed to calculate the protection coefficient p as a function of dose in equation (9).

$$p \approx \frac{D - D_0}{D} \quad (9)$$

where D and D_0 are the doses absorbed certain features of physicochemical changes in the initial polymer and the polymer containing a particular protective agent.

Aromatic compounds have lower sensitivity to ionizing radiation than other compounds, due to the capacity to dissipate radiation. The dissipation of radiation may be the result of certain structural features of macromolecules, a property which may be characteristic of structures with aromatic rings.

2.9. SEM-EDS

The surface morphology and elemental analysis of silicone rubber and graft copolymers was analyzed with a FEI's Quanta 200 scanning electron microscope fitted with an EDS spectrometer, commonly used to determine the chemical composition of thin films and other compounds.

3. Results and discussion

3.1. Grafting

SR sheets were tested for swelling in different solvents to choose the solvent for the grafting reaction, and to establish the percentage

of additives that could be extracted with these solvents. The maximum swelling of silicone rubber (SR) was obtained with chloroform, toluene, and THF (Table 1) [21]. THF was chosen as a solvent to graft 2VN because toluene is aromatic, and limits the grafting process, and increases the grafting dose. SR sheets break in chloroform solution during irradiation. Therefore, ethyl acetate/hexane solutions were studied to graft styrene at different ratios by volume, because hexane swells SR and ethyl acetate is a good solvent for St.

Radiation grafting of St onto SR was carried out in solutions of 20% St, at different ethyl acetate/hexane ratios as a function of dose (Fig. 1). The percentage of grafting increases with dose and with styrene concentration in the ethyl acetate/hexane solutions. High monomer concentration decreases swelling of SR and therefore the diffusion of the styrene during the grafting reaction.

High graft percentages are difficult to obtain due to the radiation resistance of the aromatic phenyl ring of St. Higher doses are necessary to improve the grafting reaction, but the crosslinking of the SR will increase also. As a result, most of the radiation protector compounds are in very low percentages, in order to avoid undesirable changes in the properties of the materials.

Fig. 2 shows the grafting percentage of St onto SR sheets as a function of dose, at different concentrations of St in a 1:1 ethyl acetate/hexane solution. The grafting yield increases with dose and the styrene monomer concentration as expected, because the reaction increases with an increase of initial macroradicals concentration of SR during the irradiation process. As mentioned above, higher doses of radiation may increase the grafting percentage, but also the crosslinking of SR. The amount of “antirad” grafted in a polymeric system must be low not exceed 2e10 %, to retain the original properties of the silicone rubber [3,22].

Fig. 3. shows the effect of the irradiation dose on grafting percentage of 2VN onto SR sheets. The grafting increases with increasing irradiation dose and with increasing 2VN concentration, to a maximum graft percentage of 7.4%, at a 2VN monomer concentration of 8% and a dose of 60 kGy. It appears that 2VN is easier to graft than styrene in spite of a higher conjugation of double bonds and a lower dose of irradiation than in case of the St grafting reaction. This grafting behavior may be attributed to higher swelling of the matrix in different solvents; THF promotes more swelling of SR than do mixtures of ethyl acetate/hexane, leading to greater diffusion of “antirad” compounds. Grafting percentage was done several times at the same reaction conditions.

3.2. Radiation resistance

Changes of crosslinking density of the samples grafted with 2VN (4 and 7% grafted), irradiated at doses up to 1200 kGy were

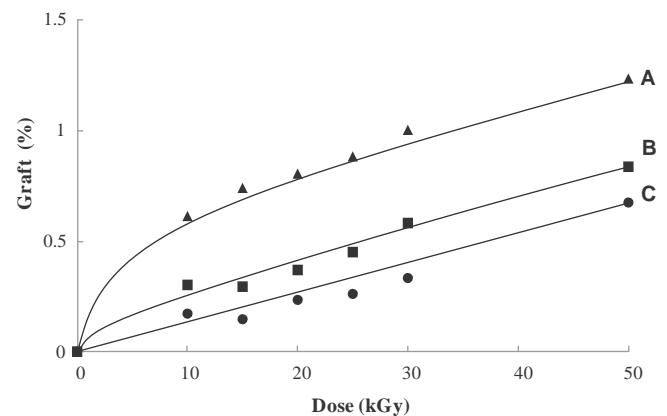


Fig. 1. Graft percentage of styrene as a function of dose, for solutions of 20% styrene in different solvent ratios ethyl acetate/hexane. A) 50:50, B) 40:60, and C) 20:80.

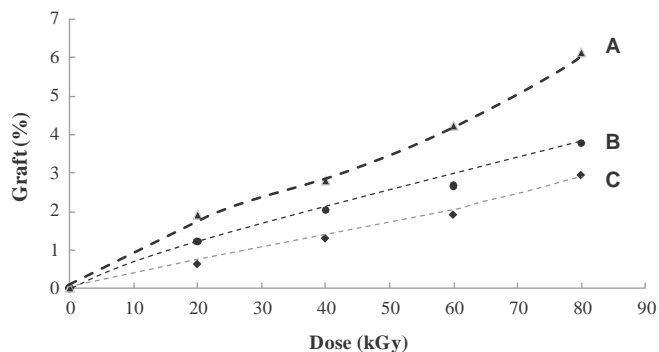


Fig. 2. Graft percentage of styrene at different concentration as a function of dose. A) 80%, B) 40% and C) 20% of styrene, in ethyl acetate/hexane 1:1.

measured by swelling in toluene. Two samples of each system were analyzed. Equilibrium swelling time for SR sheets in toluene was determined to know the time required for sample immersion to achieve crosslinking. Swelling of samples increases rapidly in about 10 min and then continues slowly, with an equilibrium swelling time of w4 h.

The crosslinking density as a function of irradiation is shown in Fig. 4. With an increase of crosslinking density with increasing dose, the polymer swells less in the solvent, due to the resulting reduction of the free volume between silicone molecules. An increase in crosslinking density decreases molecular mobility leading to higher stiffness, expressed as modulus. The dose necessary to obtain 4% graft of 2VN is w20 kGy with an 8% solution or w40 kGy with a 4% solution. The initially grafted samples used to study radiation resistance received an additional radiation dose, and therefore the studies were started with samples with higher crosslinking density than the samples without grafting. However, further physic-chemical changes will be low. Radiation resistant of SR is evident in styrene and with 2VN grafting, (Fig. 5). Samples with both “antirads” St and 2VN have a change in density of crosslinking of w45%, in comparison with SR without any radiation protector which has a change of 200%.

The change of molecular weight as a result of crosslinking (M_c) as a function of radiation dose is an important structural parameter, which indicates the degree of crosslinking: that is, the higher the crosslinking density, the smaller the M_c . When SR is irradiated, both crosslinking and the scission of molecular chains occur together. Many researchers have reported that crosslinking predominates over scission in vacuum [23e25]. Crosslinking is also a dominant in air [5]. From the data in Fig. 6, it is seen that M_c decreases with

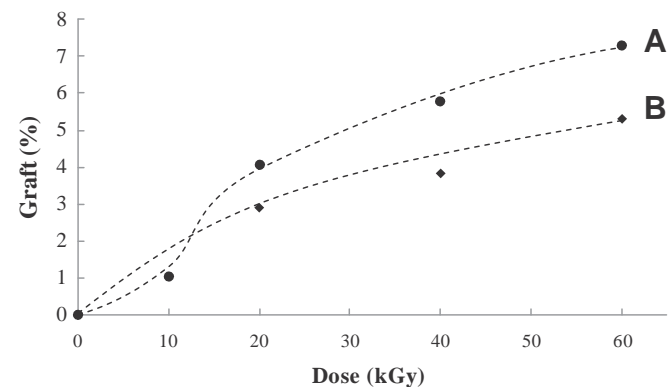


Fig. 3. Graft percentage of 2VN as a function of dose at different concentrations in THF solutions; A) 8% and B) 4% vol.

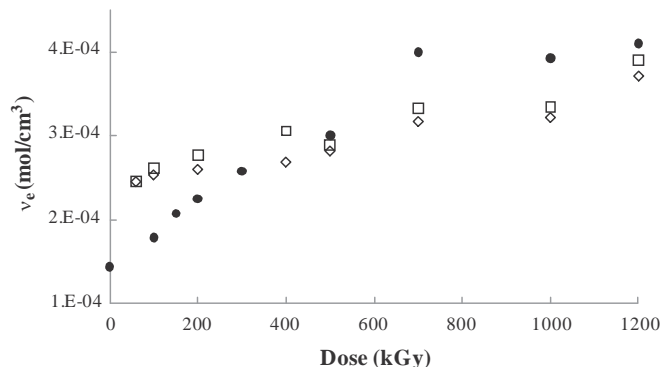


Fig. 4. Crosslinking density as a function of dose for different systems.) silicone rubber, >) grafted with 4% 2VN and <) grafted with 4% styrene.

increasing irradiation dose, an indication that the crosslinking reactions induced by radiation predominant over bond scission. The M_c of SR decreases with an increase of crosslinking density, from $8 \cdot 10^3$ to $7 \cdot 10^3$ up to 100 kGy and then remains constant.

The percentage of change in M_c as a function of dose for silicone rubber grafted with 4% 2VN or styrene shows a big difference between SR with and without “antirads”. Initially, SR has a molecular weight between crosslinks of $8.3 \cdot 10^4$ (g/mol), which decreases with dose up to 800 kGy to a M_c of $3 \cdot 10^4$ (g/mol). The M_c of SR with St and 2VN starts with a M_c of 4.9 and $4.8 \cdot 10^4$ (g/mol), respectively, due to previous radiation in the grafting process. The M_c decreases with dose until 1200 kGy to a M_c of $3.2 \cdot 10^4$ (g/mol). 2VN “antirad” was more efficient in inhibit crosslinking than St at low doses, because of the presence of aromatic naphthalene groups. At doses above 700 kGy, the 2VN “antirad” protection is about the same as that of St. It is known that the radiation protection of one phenyl group is capable of protecting as many as six adjacent siloxane units of the main backbone chain. The extent of this protection increases for biphenyl groups [5].

As shown in Figs. 7 and 8, the elastic modulus of SR grafted with St increased with an increase in dose because crosslinking decreases the flexibility of the silicone chains preventing the reorganization of the chains during irradiation. The modulus change during irradiation is more evident in unmodified SR than in the “antirad” grafts. While the modulus of the modified SR changed by w50%, the modulus of unmodified SR changed nearly 200%.

The elastic modulus increases with increasing dose and with crosslinking. Mechanical properties of SR-g-2VN and unmodified SR after gamma radiation tested with an Instron 4301 are shown in Table 2. Two measurements of each sample were made. Values of

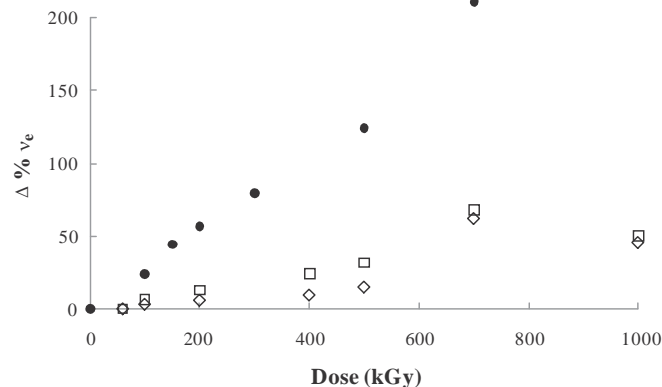


Fig. 5. Crosslinking density changes as a function of dose, respect to initial irradiation.) silicone rubber, >) grafted with 4% 2VN and <) grafted with 4% styrene.

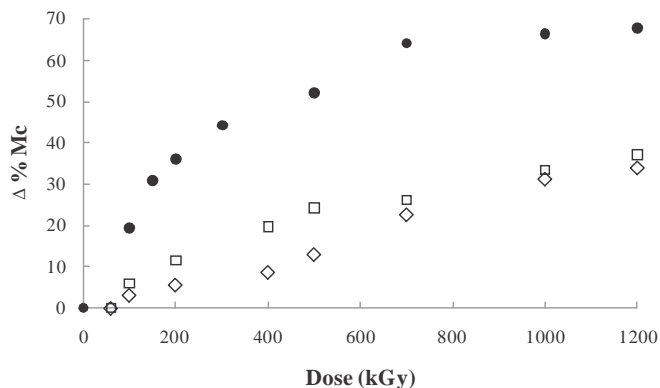


Fig. 6. Change percentage of M_c as a function of dose for different systems. () silicone rubber, (>) grafted with 4% 2VN and; (◻) grafted with 4% styrene.

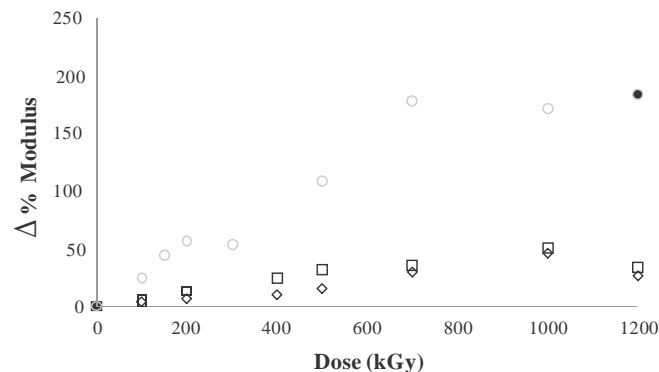


Fig. 8. Change of elastic modulus by swelling method as a function of dose for different systems: () SR; (>) SR grafted with 4% 2VN; (◻) SR grafted with 4% styrene.

modulus in Table 2 are somewhat larger than obtained with the experimental swelling method, since the physical crosslinks of polymers have a greater effect than the generally less relaxed mechanical measurements from the equilibrium swelling data. After irradiation, a reduction of tensile strength, which is lower in samples of SR-g-2VN, and SR-g-St. Similar results are found for the changes of elongation at break. The results can be seen from Table 2 that the mechanical properties of modified SR are better than unmodified SR after radiation to 1000 kGy.

The modulus of SR and modified SR increase with increasing dose, but the increase of the modulus due to radiation in the presence of “antirads” compounds was more reduced. 2VN shows higher radiation protection due to the presence of a larger number of conjugated double bonds.

3.3. Thermogravimetric analysis

Modified SR thermogravimetric analysis (TGA) shows a decrease in decomposition temperature in samples with grafted “antirads”, irradiated at 1 MGy, compared with a pristine sample (Fig. 9.), but a higher decomposition temperature than SR irradiated at 1 MGy. Crosslinking of polymers increases the temperature resistance, but destroys crystalline domain. The decrease in radiation resistance with decomposition temperature could be due to the outgassing of the volatile byproducts of low molecular weight produced by gamma irradiation and to a decrease of crystallinity.

Thermal degradation of SR, SR-g-St, and SR-g-2VN, irradiated at 1 MGy above 500 °C produces a mixture of oligomers; at 600 °C, for a residue of silica powder with w60% mass loss during the thermal

degradation process. The final process competes with oxidative crosslinking which stabilizes the material. Further decomposition to cyclic oligomers occurs above 700 °C. Interaction of oxygen with the degraded condensed phase follows a complex competition between oxygen diffusion and solubility, degradation, reaction and product evaporation. The thermal differences between unirradiated SR and irradiated SR are also due to surface oxidation during the irradiation process, attributed to the presence of small amounts of dimers and also to the rearrangement of the oxygenated products. Carbon monoxide and carbon dioxide have been observed upon irradiation in the presence of oxygen [26].

3.4. DSC

The DSC thermogram of an unirradiated SR sample after 5 h of thermal soak in liquid nitrogen is shown in Fig. 10. The melting characteristics exhibited in this figure have been observed in others systems of PDMS and may be due to the presence of different crystalline domains [27]. The radiation induced crosslinking, affects the ability of the polymer to melt and also decreases the crystallinity. Melting behavior does not appear in SR and SR-g-St irradiated at 1 MGy, perhaps due to the complete loss of crystallinity. The melting temperature of SR without irradiation is close to 40 °C, which for the system of SR-g-2VN, irradiated at 1 MGy is 15 °C. This difference in melting temperature is probably due to the presence of more crystalline domains of pristine SR than SR-g-2VN irradiated at 1 MGy. The ability of SR to melt strongly depends on its ability to reorganize its molecular structure. Graft system SR-g-2VN inhibited loss of crystallinity better than SR-g-St at 1 MGy. The changes in melting transitions observed in the DSC thermogram of Fig. 10 could be affected by changes in crosslinking density and a lesser extent by the graft of “antirad” compounds.

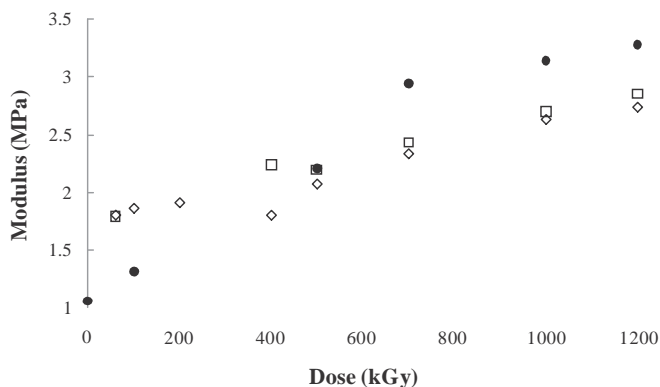


Fig. 7. Elastic modulus as a function of dose for different systems: () silicone rubber, (>) grafted with 4% 2VN; (◻) grafted with 4% styrene.

Table 2
Mechanical properties of SR-g-St, SR-g-2VN and unmodified SR after gamma irradiation.

Sample	Dose (kGy)	Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
SR	0	2.3	6.8	483
	500	12.4	5.2	47
	1000	22.8	3.7	24
SR-g-2VN	0	10.1	4.8	53
	500	12.0	4.5	45
	1000	15.9	4.4	34
SR-g-St	0	10.5	5.1	57
	500	14.1	4.9	48
	1000	18.4	4.6	29

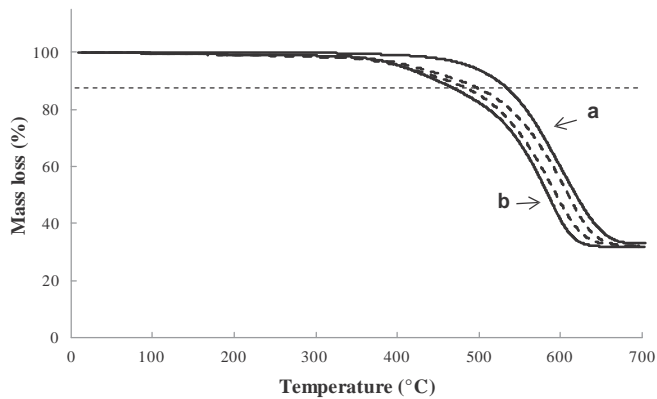


Fig. 9. 10% mass loss as a function of temperature for different systems. a) pristine SR, -) grafted with 4% 2VN irradiated at 1 MGy; ---) SR-g-St irradiated at 1 MGy; b)SR irradiated at 1 MGy.

3.5. FTIR analysis

Fig. 11 shows the FTIR spectra of SR with and without protective agents 2VN and styrene, before and after irradiation at 1 MGy. It is known that radiation crosslinking of SR proceeds through the formation of the radicals such as $eSi\dot{e}CH_2$ and $eSi\dot{e}CH_3$, H which may combine to give CH_4 . In the presence of oxygen, the combination of $eSi\dot{e}CH_2$ and $eSi\dot{e}CH_3$ result in the crosslinking structure. Polymer radicals produced by irradiation are converted into their peroxy derivatives in the presence of air, which are then unable to participate in crosslinking [5]. This results in an increase in oxidation products such as carboxylic acids and peroxides, although it is not possible to inhibit crosslinking completely. Crosslinking is the predominant reaction upon radiation in vacuum as well as in air, although the net yield of crosslinking in air is lower.

The CH_3 group's absorption at 789 cm^{-1} and 1261 cm^{-1} (see Fig. 10) can be assigned to the out-of-plane vibrations of the CeH bond. The absorption at 1077 cm^{-1} is caused by the vibrations of Si-O bonds in the Si-O-Si linkage.

The relative absorbance percentage changes $((DA/A_0)*100)$ for Si-O bonds and eCH_3 radicals in SR, SR-g-St, and SR-g-2VN at different radiation doses are shown in Table 3. The changes in the infrared spectrum represent the relative content of radicals present. When the dose is 1 MGy, the relative absorbance change indicates that the content of Si-O bonds has increased, probably the result of Si-O crosslinking. The content of eCH_3 radical groups decreases with increasing irradiation dose in the all systems, probably due to

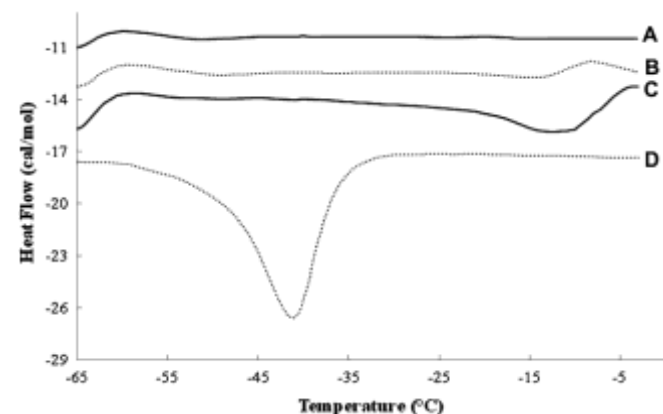


Fig. 10. DSC thermograms of different systems. A) SR at 1 MGy, B) SR-g-St at 1 MGy, C) SR-g-2VN at 1 MGy, and D) SR at 0 MGy.

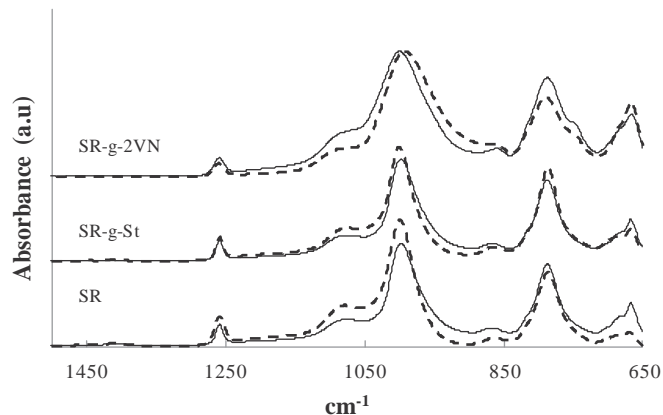


Fig. 11. Infrared spectra of SR before and after gamma irradiation. - samples without irradiated process and - - - samples irradiated at 1 MGy.

lateral chain degradation of SR. From Table 3 it can be seen that the changes in the content of Si-O bonds and eCH_3 radical groups for SR-g-St and SR-g-2VN are less than those for SR under the same irradiation condition, indicating that SR-g-2VN has better anti-irradiation properties than both SR rubber and SR-g-St.

3.6. Protection coefficient p

Aromatic compounds are less sensitive to ionizing radiation than other materials; due to their capacity to dissipate radiation [20,22]. In their resonant structures, the electrons removed by radiation effect (ionization or excitation) may be replaced before the structure has a new configuration. The loss of any electrons may be compensated for by the redistributions of others electrons without fragmentation of the molecule. In organic polymers without aromatic components, the binding electrons are removed for radiation effect from its orbit promoting the degradation of material.

Changes in the modulus of 50% with respect to unmodified silicon rubber were used to calculate the protection coefficient p to compare to the rubber modulus as a function of dose. For two systems studied 2VN-g-SR and St-g-SR, the p values obtained with equation (8) are 0.83 and 0.80, respectively. The resulting coefficient values p are close to 1, the ideal value of protection, on a scale of 0e1 [20].

3.7. SEM analysis

After irradiation, surface color of the different systems became more intense with increasing dose, indicating that degradation takes place on the surface layer of SR [3]. In order to investigate changes in morphology of the irradiated systems, they were

Table 3
Changes in absorbance bands of Si-O bonds and eCH_3 radical groups for different systems and doses $(DA/A_0) = 100$.

System	Groups	(DA/A_0)	100 500 kGy	(DA/A_0)	100 1 MGy
SR	Si-O	11.3		23.0	
	eCH_3	3.8		0.9	
SR-g-2VN	Si-O	0.3		1.6	
	eCH_3	3.6		3.4	
SR-g-St	Si-O	2.0		6.5	
	eCH_3	4.7		3.7	

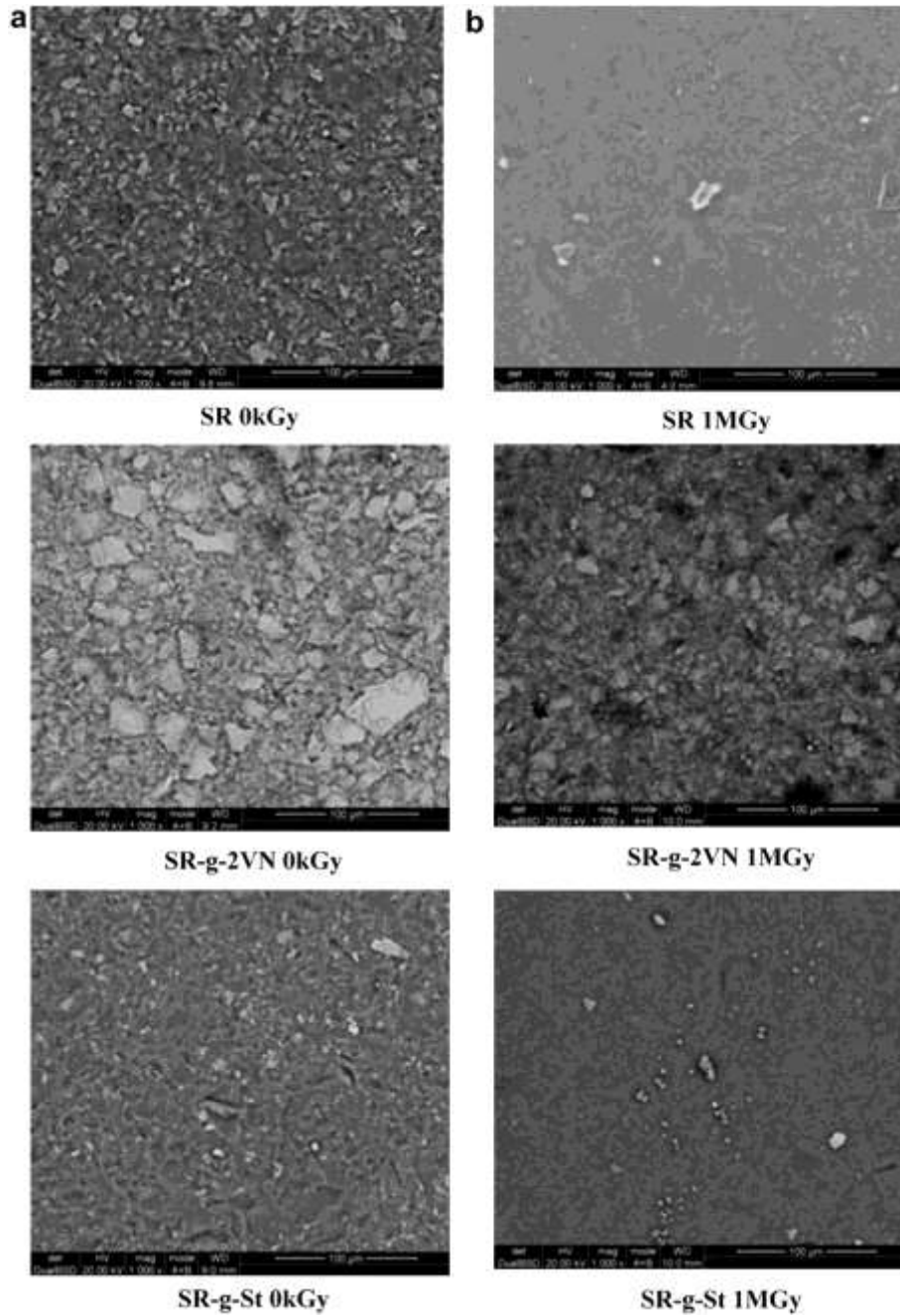


Fig. 12. Surface morphology of unmodified and modified silicone rubber at different irradiation doses.

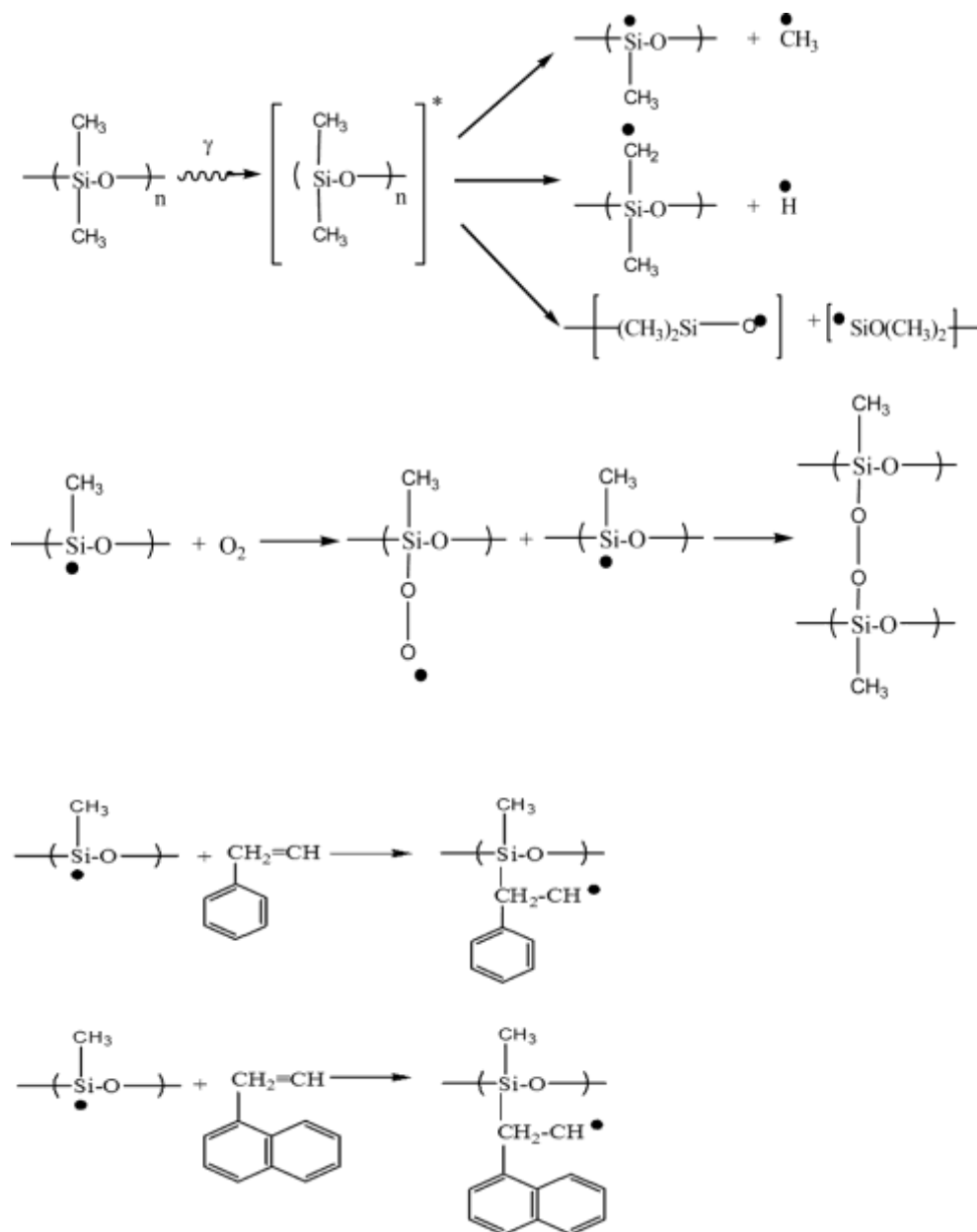
analyzed by SEM at a magnification of 1000 . Fig.12 shows the surface morphology of silicone rubber after irradiation at different doses. The observed change in surface morphology is due to crosslinking and degradation reaction during irradiation process at higher doses as 1 MGy. In SEM micrographs, insoluble (SR) and soluble (“antirads”) phases of macromolecules can be seen depending on the miscibility of the macromolecules. In the unmodified SR sheets and SR-g-St at doses of 1 MGy, the molecules of St and SR seem to be more miscible with a smoother surface than SR-g-2VN because of lower miscibility of the naphthalene group that causes disruption of the microstructure. After radiation at 1 MGy, the surface of all systems are smoother due to increased crosslinking density, which is higher in the unmodified (pristine SR) than in SR-g-St. Less crosslinking leads to a more heterogeneous structure, as is the case of SR-g-2VN.

3.8. EDS analysis

Distribution of different kinds of “antirads” in the SR sheet can be determined by elemental analysis of carbon by EDS. Determinations of the carbon content was done on the surface and in cross-

Table 4
C% of surface and cross-section for different systems at 0 kGy measured by EDS (average of three determinations).

Element	Surface analysis			Cross-section	
	SR	SR-g-St	SR-g-2VN	SR-g-St	SR-g-2VN
	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
C	22.5	33.6	27.3	25.4	27.6



Scheme 1. Radiation grafting mechanism.

section of SR for systems with “antirads” and pristine material. Table 4 shows the average measured percentages of carbon on the surface and cross-section for unmodified and modified samples. The carbon content of SR is higher in the grafted systems due to higher content of 2VN and St compounds (Scheme 1). In the middle of SR-g-St cross-section, the same concentration of carbon is found as observed on the surface. These results indicate that the grafting of St occurs in the bulk sample and is homogeneously distributed throughout the sample. In samples of SR-g-2VN, a lower concentration of carbon is found in the bulk than on the surface, but higher than in the bulk of pristine SR, suggesting that the grafting of 2VN is mainly at the surface. Therefore, the distribution of grafting is not homogeneous in SR-g-2VN.

4. Conclusions

2VN and St were grafted onto SR by direct gamma radiation method, producing a graft percentage of 4 and 8%, respectively. The

grafting of the 2VN and St “antirads” occurs in the bulk, as well as on the surface, as confirmed by EDS characterization. The radiation resistant of silicone rubber with and without the “antirads” of 2VN and St grafted onto SR was studied up to doses of 1 MGy. The results show that the SR crosslinking density increases upon exposure to gamma radiation, as previously reported.

The “antirads” St and 2VN provide protection to SR against gamma radiation up to 1 MGy. Crosslinking decreases for doses between 0.5 MGy and 1 MGy. The system grafted with 2VN inhibits the effects of gamma radiation somewhat better than grafted with styrene, with a protective factor of 0.83 compared with 0.80 for St, on a scale of 0e1.0. This protector effect was estimated from the change in the elastic modulus as a function of radiation dose; but it can be also determined by changes in crosslinking density and from FTIR spectra. SEM micrographs show changes in morphology of the modified SR-g-St and SR-g-2VN sheets compared to unmodified ones. These results are consistent with changes found by DSC, FTIR, and elastic modulus. The increase in crosslinking

density after gamma irradiation plays an important role in the changes in mechanical properties. The “antirad” materials inhibit crosslinking that results upon exposure to ionizing radiation.

Acknowledgments

The authors wish to express their thanks to S. Castillo and B. Leal, from ICN-UNAM, to E. Sanchez from IIM UNAM, and Gladis Judith Labrada and Edgar Peralta Hernández from IPICYT (SLP) for technical assistance. This work was supported by DGAPA-UNAM Grant IN200112. Finally, we also thank LINAN for providing access to electron microscopy facilities.

References

- [1] Mashak A, Taghizadeh SM. In vitro progesterone release from irradiated crosslinked polydimethylsiloxane. *Radiat Phys Chem* 2006;75:229e35.
- [2] Rogero SO, Sousa JS, Alario Jr D, Lopergolo L, Lugao A. Silicone crosslinking by ionizing radiation as potential polymeric matrix for drug delivery. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B* 2005;236:521e5.
- [3] Di M, He SH, Li R, Yang D. Resistance to proton irradiation of nan-TiO₂ modified silicone rubber. *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 2006;252:212e8.
- [4] Delides CG, Shepherd IW. Dose effects in the crosslinking of irradiated polysiloxane. *Radiat Phys Chem* 1977;10:379e85.
- [5] Palsule AS, Clarkson SJ, Windehouse CW. Gamma irradiation of silicones. *J Inorg Organomet Polym Mater* 2008;18:207e21.
- [6] Frounchi M, Dabdin S, Panahinia F. Comparison between electron-beam and chemical crosslinking of silicone rubber. *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 2006;243:354e8.
- [7] Zhu Y, Zhang X, Qiao J, Wei G. A study on radiation crosslinking of polydimethylsiloxane rubber latex. *Chin J Polym Sci* 2004;22(2):147e54.
- [8] Gillen KT, Clough RL. Quantitative confirmation on diffusion limited theories. *Polym Prp* 1990;31:337e41.
- [9] Akishin AI, Teplov IB. Simulation of space radiation effects on materials. *Phys Chem Mater Process* 1992;3:47e57.
- [10] Wang RY, Ha HF, Wang YY. Study on oxidation of polymers treated by high let radiation. *Radiat Phys Chem* 1998;52(2):251e6.
- [11] Badhwar GD, Oneill PM. Response of silicon-based linear energy transfer spectrometers: implication for radiation risk assessment in space flights. *Nucl Instrum Meth Phys Res A* 2001;466:464e74.
- [12] Zhang LX, Yang SQ, He SY. A study on the methyl silicone rubber damage behavior induced by proton irradiation. *Proceedings of the sixth International Conference on “Protection of Materials and structures from space Environment” Toronto Canada 2002*; 131e6.
- [13] Virlogeux F, Bianchini D, Delor-Jestin F, Baba M, Lacoste J. Evaluation of crosslinking after accelerated photo-ageing of silicone rubber. *Polym Int* 2004;53:163e8.
- [14] Tabuse S, Izumi Y, Yoshida Y, Kozawa T, Miki M, Tagawa S. Radiation protection effects by addition of aromatic compounds to n-dodecane. *Radiat Phys Chem* 2001;62:179e87.
- [15] Wundrich K. Effect of temperature and physical state on the inhibition by additives of radiation-induced degradation of poly(methyl methacrylate). *J Polym Sci Polym* 1974;12:201e12.
- [16] Jiang Z, Zhang J, Feng S. Effects of polyvinylsilicone oil with condensed aromatics on the radiation resistance of heat-curable silicone rubber. *J Appl Polym Sci* 2006;102:1937e42.
- [17] Jiang Z, Zhang J, Feng S. Effects of polymethylvinylsilicone oil with side tetraphenylphenyl groups on the radiation resistance of addition-type siliconerubber. *J Appl Polym Sci* 2006;104:4144e8.
- [18] Sperling LH. *Physic polymer Sciences*. USA: Wiley; 2001.
- [19] Barton FM. *Handbook of polymer-liquid interaction parameters and solubility Parameters*. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc; 1990.
- [20] Charlesby A. *Atomic radiation and polymers*. Oxford, London: Pergamon Press LTD; 1960.
- [21] Buche AM. Interaction of polydimethylsiloxanes with swelling agents. *J Polym Sci* 1955;15:97e103.
- [22] Ivanov VS. *Radiation chemistry of polymers*. The Netherlands: Utrecht; 1992.
- [23] Miller AA. *Radiation chemistry of polydimethylsiloxane. II. Effects of additives*. *J Am Chem Soc* 1961;83:31e6.
- [24] Charlesby A, Folland R. The use of pulsed NMR to follow radiation effects in long chain polymers. *Radiat Phys Chem* 1983;15:393e403.
- [25] Maxwell RS, Cohenour R, Sung W, Solyom D, Patel M. The effects of gamma radiation on the thermal, mechanical, and segmental dynamics of a silica filled, room temperature vulcanized polysiloxane rubber. *Polym Degrad Stab* 2003; 80:443e50.
- [26] Menhofer H, Zluticky J, Heusinger H. The influence of irradiation temperature and oxygen on crosslink formation and segment mobility in gamma irradiated polydimethylsiloxanes. *Radiat Phys Chem* 1986;33(6):561e6.
- [27] Ferry JD. *Viscoelastic properties of polymers*. 3rd ed. New York: Wiley; 1980.

A protective study of 2-vinyl naphthalene in silicone grease and oil against gamma radiation

Giovanni González-Pérez · Guillermina Burillo · Angel Camejo

Received: 11 April 2012
Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2012

Abstract Polydimethylsiloxanes (PDMS), grease and oil, were modified with the addition of 2-vinyl naphthalene (2-VN) and their radiation protection effect was evaluated. The samples were irradiated with doses from 10 to 60 kGy at room temperature in air, with a ^{60}Co gamma source, and the changes in molecular weight and infrared spectroscopy was determined. The molecular weight of PDMS increases with the absorbed dose because of crosslinking as predominant effect. Gel formation in oil samples with the addition of 2-VN occurred at higher doses than virgin samples; the aromatic compound reduced remarkably the crosslinking effect and increased the protection coefficient.

Keywords Silicone fluids Gamma radiation
Radiation resistance 2-Vinyl naphthalene

Introduction

A variety of silicone fluids have been synthesized and studied. The most known of the polysiloxanes is polydimethylsiloxane (PDMS) [1]. Several types of greases are made from mixtures of silicone fluids and fillers. Silicone fluids are used for lubricating and for preserving rubber parts and functions as a corrosion-inhibitor. They are used under several conditions, including radiation, due to

excellent properties (good insulation, lubrication, water and thermal resistant); but they lose their qualities when are subjected to the irradiation process. One of the earliest studies of the gaseous products of the radiolysis of PDMS was reported by Charlesby [2] and Miller [3]; these authors reported formation of H_2 , CH_4 and C_2H_5 ; Okamura et al. [4] reported radical formation of $-\text{CH}^\bullet$ and $-\text{Si}^\bullet$ or $-\text{O}^\bullet$ radicals which, on warming disappeared below -78°C . But the ionizing radiation produceß mainly scission (breaking the chains of a polymer) or crosslinking (covalent bonds between the polymer chains themselves).

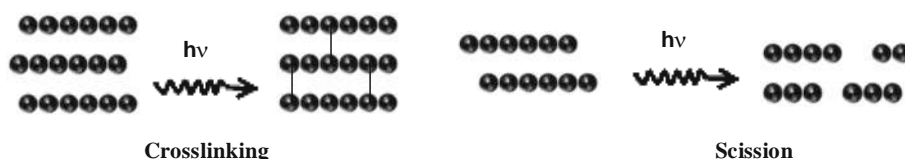
There are different types of silicone polymers for a wide variety of specific applications: fluids, gels, elastomers, and resins. The silicone fluids are usually straight chains of PDMS. Dimethyl silicone grease is a good hydrodynamic lubricant, that exhibit excellent oxidation resistance and thermal and hydrolytic stability, water washout resistance, good dielectric properties and viscosity stability. It is chemically inert, compatible with a wide range of substrates, and provides corrosion protection, even under conditions of radiation [5].

Silicone grease has been modified with silicone-lubricating fluids and different viscosity-increasing agents, so they are grease and grease-like compounds with specific physical properties and performance characteristics. Silicone grease and oil have been modified for use in hostile environments and critical lubrication applications. There are different important aspects to consider for the application of a material under irradiation [6]. Cross-linking and scission [7] are two main effects of polymers under irradiation process. Silicone grease has been affected by both effects under ionizing radiation, but the crosslinking process is more predominant than scission. Crosslinking behavior increases the viscosity of the silicone oil and grease, the molecular weight and promotes gel formation (Scheme 1).

G. González-Pérez G. Burillo (&)
Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional
Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria,
04510 Mexico, DF, Mexico
e-mail: burillo@nucleares.unam.mx

A. Camejo
Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología, Universidad de
Carabobo Venezuela, Valencia, Venezuela

Scheme 1 Radiation effects of radiation in polymers



The physical–chemical changes due to crosslinking effect during ionizing irradiation of polymers, is an important problem in industrial applications. Some industries use ionizing radiation for sterilization, polymerization process, and applications of polymer in internal machines or devices. The silicone polymers have been applied as joint sealants, gums, lubricants, coatings, etc. [8, 9]. It is therefore important to study the effect of radiation protectors (also called “anti-rads”), to avoid drastic changes at the main physical–chemical properties of silicone materials used in these conditions of irradiation.

Irradiation protection of polymers occurs in two ways: protection effects within a polymer molecule (internal protection) and protection of irradiated polymers by additives external to those molecules (external protection) [10]. The “anti-rads” are substances that increase the radiation resistance of a material. Additives “anti-rad” are widely used in radiobiology and as radiation protection agents in different polymeric systems.

The purpose of this work is to evaluate the effect of 2-vinyl naphthalene (2-VN), as a radiation protector or “anti-rad” for silicone grease and oil [11, 12], and to apply the protection effect of this “anti-rad” in future radiation-sensitive materials. Grease and oil samples with and without the presence of 2-VN were irradiated at different doses with gamma radiation to determine chemical and physicochemical changes due to crosslinking and molecular scission. Crosslinking and scission occur in irradiated silicone materials, but in the presence of oxygen the samples degrade faster due to formation of peroxide radicals. The crosslinking analysis of silicone grease after irradiation, with and without “anti-rad” agents was done by changes in molecular weight M_v and inherent viscosity in solutions of tetrahydrofuran and toluene. The silicone grease and oil with and without 2-VN, at different doses

was also characterized by infrared spectroscopy (FTIR-ATR).

Experimental

Materials

Silicone grease, silicone oil and 2-VN from Sigma-Aldrich, tetrahydrofuran (THF) and toluene from J. T. Baker were used as received.

Radiation procedure

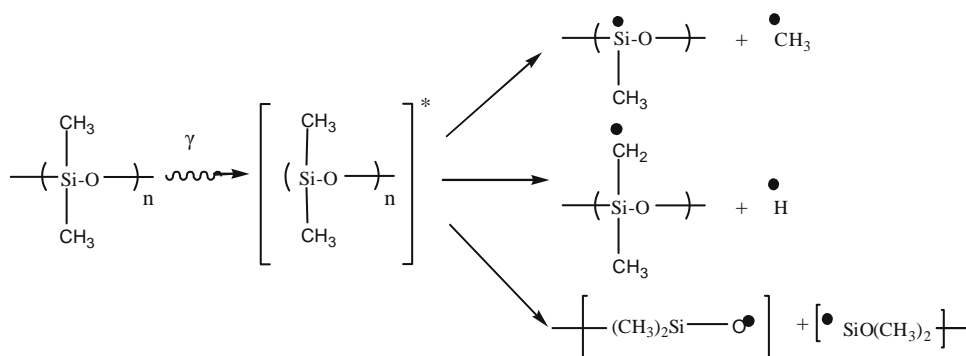
Silicone oil or silicon grease (5 g) with 2 and 4 % of 2-VN and unmodified samples were irradiated in glass vials at room temperature, in the presence of air, at dose rate of 14.2 kGy/h, with total radiation doses from 10 to 60 kGy, with a ^{60}Co source (Gamma Beam 651 PT, Nordion Co, Canada). The 2-VN was added to silicone oil or grease in THF solution and the solvent was evaporated.

Gamma rays leads to formation of radicals under irradiation [7]. Polymer chains can be degraded or cross-linked under gamma irradiation. In PDMS, crosslinking exceeds degradation that results in the formation of Si–Si, Si–CH₂–Si, and Si–CH₂–CH₂–Si links (Scheme 2).

Viscometric analysis

Viscometric analysis was used to determine the molecular weight M_v , and the behavior of silicone grease under gamma irradiation, with and without addition of the “anti-rads” compounds. The molecular weight was related to intrinsic viscosity [g], which is expressed with Mark–Houwink–Sakurada equation:

Scheme 2 Radiation effect in silicone fluids



$$[\eta] = \frac{1}{4} K M_v^a$$

where

where M_v is the viscosity-average molecular weight, the parameters K and “ a ”, are empirical constants, which have specific values to each polymer and solvent at a define temperature [13, 14]. The values of parameters “ a ” and K for toluene at 25 °C are 0.72 and 8.28×10^{-3} respectively [13].

$[\eta]$ was calculated from the intercept of a plot of reduced viscosity versus c for silicone grease and oil in THF and toluene respectively. The calculation from relative viscosity-increments are very important to determine $[\eta]$, M_v , and to evaluate crosslinking and degradation of silicone fluids and determine the effect of protection against radiation.

FTIR-ATR characterization

Fourier-transform infrared attenuated total reflectance (FTIR-ATR) characterization of silicon grease and oils, modified with 2-VN was carried out in a Perkin Elmer PARAGON 500 spectrometer, which in the horizontal attenuated reflectance mode, was used with a SeZn glass contact with the sample surface. Infrared spectra were recorded from 700 to 4,400 cm.

Evaluation of “anti-rad” protection

Protective effects in a polymer can be related to energy transference and the ability of an “anti-rad” substance (aromatic compound) to dissipate the energy of the radiation. Better protection occurs when the energy of the radiation is quickly transferred from the polymer to the protective agent. The protective agent inhibits crosslinking and scission through dissipation of energy caused by radiation. Charlesby [15] proposed an expression to evaluate the protection efficiency as the protection coefficient, factor p .

$$p = \frac{D_0}{D} \ln \frac{D_0}{D}$$

where

where D and D_0 are the doses absorbed certain features of physicochemical changes in the polymer containing a particular protective agent and initial polymer respectively. In this work, molecular weight changes were evaluated with respect to applied radiation with and without protective agent 2-VN.

Changes on the dose of incipient gel in samples with 2-VN “anti-rad”

The assumption that crosslinking is directly proportional to dose leads to the conclusion that reciprocal weight average values of the irradiated polymer should be proportional to dose in PDMS [16]. The incipient dose-gel determination

can be plotted as the fraction molecular weight of $M_{v0} = M_v$ as a function of radiation dose. The relationship of different systems can be extrapolated to the value of $M_{v0} = M_v$, where the radiation dose can form a gel.

Results and discussion

Changes in molecular weight for silicone grease

The intrinsic viscosity $[\eta]$ was calculated from the intercept of a plot of reduced viscosity η_r/c versus concentration c for silicone grease in THF. The information given by $[\eta]$ and M_v helped to investigate the crosslinking behavior. Figure 1 shows the behavior of viscosity-average molecular weight M_v for unmodified and modified grease as function of dose at different percentage concentrations of “anti-rad”. The molecular weight of unmodified silicone grease increased from 8 g/mol $\times 10^3$ to 30 g/mol $\times 10^4$ at 60 kGy, and for modified system with 4 % of 2-VN molecular weight increased from 8 to 15 g/mol $\times 10^4$. This behavior showed that addition of protective agent (2-VN) inhibited polymerization and crosslinking effect in silicone grease after irradiation process.

Figure 2 shows percentage changes of M_v with respect to initial M_v without irradiation as a function of dose for different systems. Changes due to effect of radiation in silicone grease were more visible in unmodified silicone grease than modified silicone grease with 2-VN. The protector effect of 2-VN increased with increasing percentage of “anti-rad” concentration. The percentage change for unmodified grease at 60 kGy was 250 % without irradiation, and the lowest percentage of change at the same dose was for the system modified with 4 % of 2-VN, which a change of 50 %.

Figure 3 shows the irradiation behavior of silicone grease irradiated at several atmospheres. Irradiation in air or vacuum for systems modified with 4 % of 2-VN do not show important differences between irradiation atmospheres;

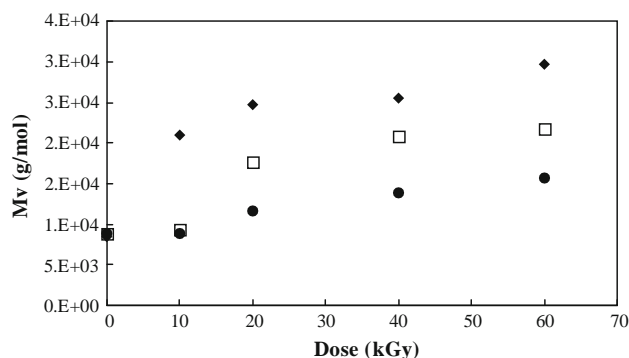


Fig. 1 Molecular weight M_v as a function of dose. Filled diamond unmodified silicone grease, open square silicone grease modified with 2-VN at 2 %, filled circle silicone grease modified with 4 % of 2-VN

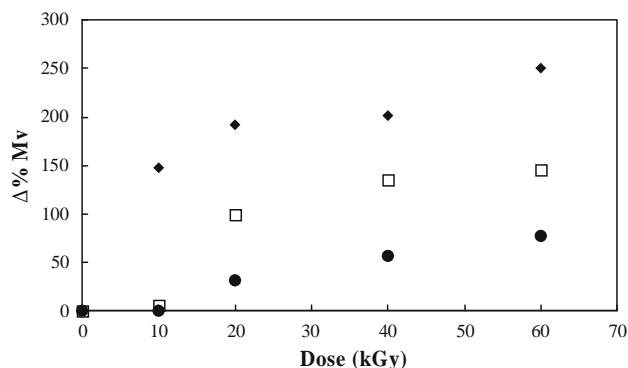


Fig. 2 Percentage of change in viscosity-average molecular weight M_v as a function of dose. Filled diamond unmodified silicone grease, open square silicone grease modified with 2-VN at 2 %, and filled circle silicone grease modified with 4 % of 2-VN

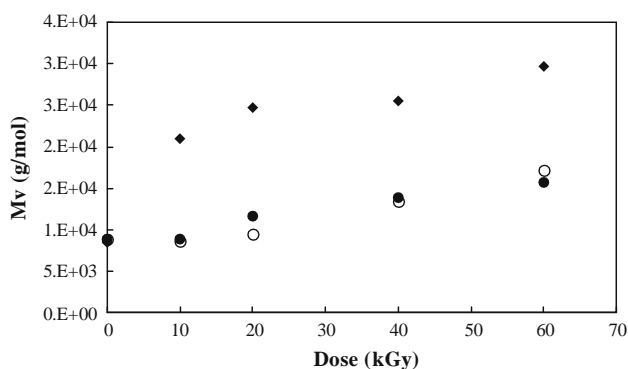


Fig. 3 Molecular weight behavior for different conditions of irradiation. Filled diamond unmodified silicone grease in air, filled circle silicone grease modified with 4 % of 2-VN in air and open circle silicone grease modified with 4 % of 2-VN in vacuum

Table 1 M_v change percentage of unmodified and modified silicone grease with 4 % 2-VN, irradiated in air and vacuum

Dose	D% M_v (4 %) air	D% M_v (4 %) vacuum	D% M_v unmodified (air)
0	0	0	0
10	0	0	147
20	31	6	191
40	56	51	201
60	77	93	250

but in both cases of irradiation in air or vacuum for systems modified with 4 % of 2-VN there were protector effect of radiation effect compared to the unmodified version. The data are presented in Table 1.

FTIR characterization

In the FTIR spectra of silicone fluid and silicone fluid modified with 4 % of 2-VN characteristic adsorption bands

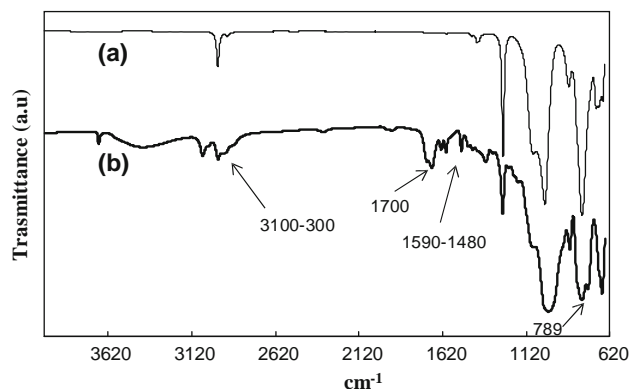


Fig. 4 FTIR spectra of silicone fluids, (a) unmodified silicone and (b) silicone with 4 % of 2-VN

of silicone including CH_3 group's absorption at 789 and $1,261 \text{ cm}^{-1}$ (see Fig. 4) can be assigned to the out-of-plane vibrations of the C–H bond. The absorption at $1,077 \text{ cm}^{-1}$ is caused by the vibrations of Si–O bonds in the Si–O–Si linkage. The new peak in the region 3,100–3,000 is owing to =C–H stretching vibration. The bands at 2,980 and $2,820 \text{ cm}^{-1}$ attributed to the asymmetric and symmetric stretching, respectively, of aliphatic CH_2 group. The band at $1,700 \text{ cm}^{-1}$ corresponds to C=C stretching vibration. The bands 1,590 and $1,480 \text{ cm}^{-1}$ are owing to C=C in plane deformation of 2-VN and the band at $690\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ is the aromatic ring out of plane deformation. The FTIR spectra confirms the presence of the 2-VN in the mixture.

Viscosity-average molecular weight for silicone oil

The change of M_v for unmodified and modified oils as function of dose can be observed in Fig. 5 shows the molecular weight increases exponentially for unmodified silicone oil from $8.9 \cdot 10^3$ to $1.29 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$ at 40 kGy. Silicone oil modified with protective agent 2-VN have an evident inhibitory effect against ionizing radiation in the

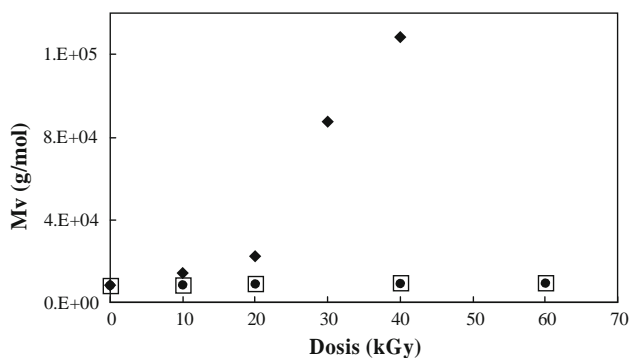


Fig. 5 Determination of molecular weight M_v as a function of dose. Filled diamond unmodified silicone oil, open square silicone oil modified with 2-VN at 2 %, filled circle silicone oil modified with 4 % of 2-VN

range of studied doses. The small amount of protective agent (2-VN) added to silicone oils permits conservation of the original silicone oil properties after irradiation.

Figure 6 shows the change in M_v percentage with respect to radiation dose for a silicone oil modified with 2-VN. The protector effect of 2-VN with increasing percentage of “anti-rad” concentration can be appreciated. The lowest percentage of change at 60 kGy, was for the system modified with 4 % of 2-VN, with a change of 12 % from the initial value. The polymerization effect in silicone oil can be inhibited with an amount of 2-VN as low as 2 %.

Figure 7 shows the radiation effect on silicone oil under different atmospheres for oil with the addition 4 % of 2-VN in vacuum and air. The molecular weight did not change significantly with changes in atmosphere; however, “anti-rad” agent presented effective protection against radiation effects in both modified systems. Relative percentage changes were presented in Table 2 for modified silicone oil of 4 % in air or vacuum and unmodified silicone oil irradiated in air.

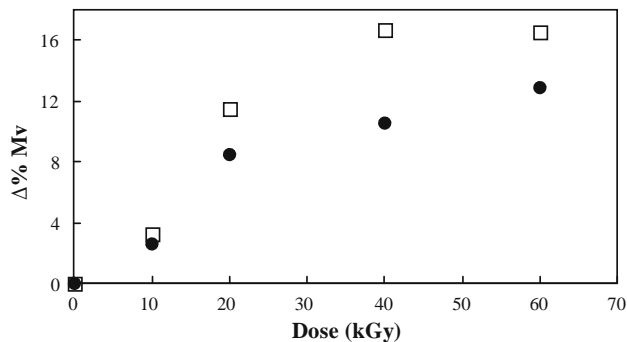


Fig. 6 Change percentage of viscosity-average molecular weight M_v as a function of dose. Open square silicone oil modified with 2-VN at 2 %, and filled circle silicone oil modified with 4 % of 2-VN

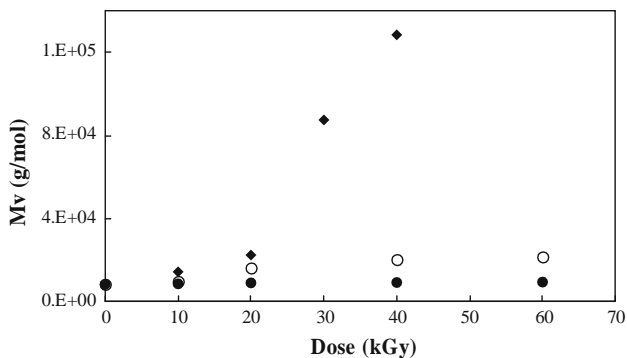


Fig. 7 Molecular weight behavior for different atmosphere of irradiation. Filled diamond unmodified silicone oil in air, filled circle silicone oil modified with 4 % of 2-VN in air and open circle silicone oil modified with 4 % of 2-VN in vacuum

Table 2 M_v change percentage of modified and unmodified silicone oil with 4 % of 2-VN irradiated in air and vacuum

Dose	D% M_v air	D% M_v vacuum	D% M_v unmodified
0	0	0	0
10	2	16	70
20	8	93	166
40	10	141	939
60	12	156	1,425

Incipient gel dose determination

The assumption that crosslinking should be directly proportional to dose leads to the conclusion that the reciprocal molecular weight values for the irradiated polymer M_v should be proportional to dose. The radiation dose-gel value can be determined from ratio $M_{v_0}=M_v$ when $M_{v_0} = M_v$, this value corresponds to the dose of gel formation. Figure 8 shows the behavior of the ratio $M_{v_0}=M_v$ for unmodified and unmodified silicone oils as a function of radiation dose. The radiation dose value can help to estimate the protective effect degree of 2-VN in silicone oil. The radiation dose calculated from the ratio $M_{v_0}=M_v$ to form a gel in modified systems with 2 and 4 % of 2-VN were 392 and 551 kGy respectively, and for unmodified system was near 42 kGy. Radiation dose of forming gel showed that a small amount (2 %) of 2-VN can inhibit the radiation effects on PDMS fluids.

Protection coefficient

Changes in M_v of the modified PDMS with respect to unmodified silicon grease or oil were determined to calculate protection coefficient p . For silicone grease modified with 2-VN at 2 and 4 %, p values are 0.83 and 0.90 respectively according to equation (2) taking in account the

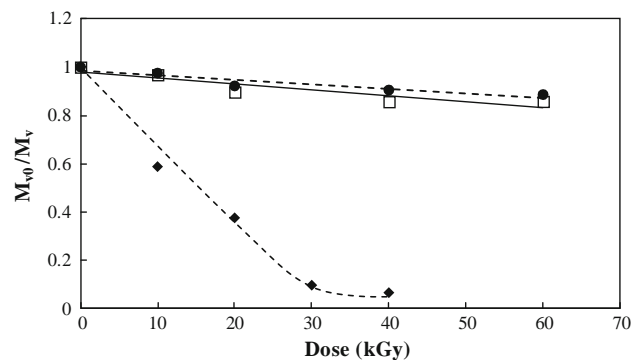


Fig. 8 Molecular weight fraction as a function of dose, for different systems. Filled diamond unmodified silicone oil, open square silicone oil modified with 2-VN at 2 % and filled circle silicone oil modified with 4 %

necessary dose to have changes of 50 % in M_v . For silicone oil modified with 2-VN at 2 and 4 %, it were obtained p values of 0.95 and 0.98 taking in account the necessary doses to change 10 % in M_v for all systems. The ideal value of protection is $p = 1$ according to Charlesby's studies [15].

Conclusion

The silicone grease and oil modified with 2-VN present favorable protection resistance with respect to unmodified systems of silicone fluids under gamma irradiation. The aromatic compound 2-VN, helps to dissipate energy transference that was produced by gamma radiation due to the conjugated structure of this "anti-rad" compound. Increasing the concentration of it brings about, have smaller changes in the molecular weight M_v . If the molecular weight M_v and intrinsic viscosity [g] are practically constant for systems modified with 2-VN, then there is not important crosslinking effect for that modified systems. The crosslinking effect has been inhibited efficiently with the addition of a small amount of 2-VN. Values of factor protection of 0.8–0.9 indicated that protective agent used (2-VN) was effective against gamma radiation effect in PDMS grease and oil. Further studies could evaluate the protective effect of 2-VN in silicone fluids or other polymers at doses up to 60 kGy.

Acknowledgments The authors wish to express their thanks to L. Díaz, B. Leal and F. Garcia, from ICN-UNAM, for technical assistance, and to DGAPA UNAM, grant IN200112-2 for economic support.

References

1. Hill DJT, Preston CML, Salisbury DJ, Whittaker AK (2001) *Radiat Phys Chem* 62:11–17
2. Charlesby A (1955) *Proc R Soc Lond A* 230:120–135
3. Miller AA (1961) *J Am Chem Soc* 83:31–36
4. Okamura S, Inagaki H, Ohdan K (1958) *Isot Radiat* 1:214–216
5. Pradeep MA, Vasudev N, Reddy PV, Khastgir D (2007) *J Appl Polym Sci* 104:3505–3516
6. Jiang Z, Zhang J, Feng S (2007) *J Appl Polym Sci* 104:4144–4148
7. Palsule AS, Clarson SJ, Widenhouse CW (2008) *J Inorg Orga-nomet Polym* 18:207–221
8. Scapin MA, Duarte C, Sampa MHO, Sato IM (2007) *Radiat Phys Chem* 76:1899–1902
9. Ivanov VS (1992) *Radiation chemistry of polymers*. VSP, Utrecht
10. Di M, He SH, Li R, Yang D (2006) *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 252:212–218
11. Tabuse S, Izumi Y, Kojima T, Yoshida Y, Kozawa T, Miki M, Tagawa S (2001) *Radiat Phys Chem* 62:179–187
12. Soebianto YS, Yamaguchi T, Katsumura Y, Ishigure K, Kubo J, Koizumu T (1992) *Radiat Phys Chem* 39(3):251–256
13. Barton FM (1990) *Handbook of polymer–liquid interaction parameters and solubility parameters*. CRC Press, Inc., Boca Raton
14. Ferry JD (1980) *Viscoelastic properties of polymers*, 3rd edn. Wiley, New York
15. Charlesby A (1960) *Atomic radiation and polymers*. Pergamon Press, Oxford
16. Delides CG (1980) *Radiat Phys Chem* 16:345–352

Acceptance Letter

1st March 2013

Ms. Ref. No.: **RPC-D-12-00388R2**

Title: **Modification of silicone sealant to improve gamma radiation resistance, by addition of protective agents**

Radiation Physics and Chemistry

Dear Guillermina Burillo,

I am pleased to confirm that your paper "Modification of silicone sealant to improve gamma radiation resistance, by addition of protective agents" **has been accepted for publication in Radiation Physics and Chemistry.**

Thank you for submitting your work to this journal.

With kind regards,

Laszlo Wojnarovits, DSc

Editor-in-Chief

Radiation Physics and Chemistry

Modification of silicone sealant to improve gamma radiation resistance, by addition of protective agents

Giovanni González-Pérez^a, Guillermina Burillo^{*a}

a) Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México DF 04510, MEXICO.

Abstract

Poly (dimethylsiloxane) (PDMS) sealant (SS) was modified with the addition of different protective compounds to conserve its physical-chemical properties during gamma irradiation. 2-Vinyl naphthalene (2-VN), bisphenol-A (BPA) and poly (vinyl carbazole) (PVK) were used to evaluate radiation protection through the crosslinking effect of radiation. The samples were irradiated with doses from 100 to 500 kGy at room temperature in air, with a ⁶⁰Co gamma source, and the changes in molecular weight, thermal behavior, elastic properties and infrared spectra (FTIR-ATR) absorbance analysis were determined. The molecular weight of unmodified silicone sealant increases with the absorbed dose because of crosslinking as predominant effect. However, the crosslinking effect was inhibited with the addition of protective agent due to the aromatic compounds present. Modified silicone sealant films present better radiation resistance than unmodified system.

Keywords: silicone sealant, gamma radiation, radiation resistance, “anti-rads”

*Corresponding author: Guillermina Burillo, Instituto de Ciencias Nucleares UNAM

burillo@nucleares.unam.mx

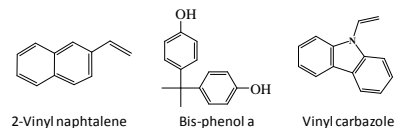
1. Introduction

Silicone sealants are a useful component in several industrial products due to their particular properties: excellent electric insulation, a wide performance temperature range, hydrophobic behavior and good resistance to aging, chemicals, ozone and irradiation. This sealant is used commonly as the binding material with different surfaces: wood, metal, glass, ceramics and other. Silicone sealant is applied under the irradiation process as insulation of electronic devices or adhesive for several coatings in the nuclear or aerospace industry. The ionizing radiation of polymers has two main effects: crosslinking and scission. The effects of crosslinking caused by irradiation affect glass transition temperature, electrical insulation, mechanical properties, including hardness, tensile strength, elongation to break, and storage modulus.

The radiation crosslinking of siloxane materials has been widely studied by a number of researchers (Delides and Shepherd, 1997; Palsule et al., 2008; Frounchi et al., 2006; Zhu et al., 2004; Chien et al., 2000; Stevenson et al., 2001; Bik et al., 2003). In these works, it has been observed that the crosslinking density increases with dose and dose rate (for low doses < 1000 kGy). Many studies have been done using silicone polymers to determine the effect of irradiation (Akishin and Teplov, 1992; Wang et al., 1998; Badhwar and O'Neill, 2001; Zhang et al., 2002; Virlogeux et al., 2004; Hilborg et al., 2001). But there are not reports about radiation resistance of silicone sealant and modification of them with other radiation resistant compounds to increase or conserve the physical-

chemical properties under an irradiation process. In presence of protective agents, the matrix of silicone sealant has special dissipation sites of the energy caused by ionizing radiation. Polysiloxane as resin or rubber has been modified with other filling materials such as titanium dioxide (Di et al., 2006) that can improve radiation resistance. Because of their highly aromatic structures, some compounds, such as biphenyl, naphthalene, and phenanthrene, can improve the radiation resistance of several materials (Tabuse et al., 2001; Wundrich, 1974). In these cases, the aromatic additives could be mixed physically with the material (external protection) or could be part of molecular structures of the materials (internal protection). However in our knowledge, only a few researchers have reported about the addition of “anti-rads” to silicone materials to improve radiation resistance (Miller, 1961; Di et al., 2006). Aromatic compounds were used to improve silicone rubber’s radiation resistance. In these works, aromatic compounds are mixed physically with silicone (Jiang et al., 2006). They found that protective groups on the side chain of polysiloxane have better protective effects, but inhibit the cure (Maxwell et al., 2003). Modification of silicone rubber by grafting of “anti-rads” showed an improved radiation resistance with low grafting percentages of aromatic compounds (González-Pérez et al., 2012). These researchers introduced a new development in protective agents against radiation.

In this work, several “anti-rads” (highly conjugated aromatic compounds) were added to a commercial silicone sealant films as external radiation protective agents. The “anti-rads” employed were 2-vinyl naphthalene (2-VN), bisphenol-A (BPA) and poly (vinylcarbazole) (PVK); these compounds were added in THF solution at room temperature.



Scheme 1. Chemical Structure of “anti-rads” compounds.

A special characteristic of aromatic structure is dissipation because they exhibit low ionization potentials and a great number of low-lying excited states. The aromatic rings present a wide range of energy levels, which facilitates rapid dissipation of the absorbed energy without any other side effects. The energy of the ionizing radiation in aromatic rings is not localized on certain bonds but is scattered over a system of bonds as result of the resonance phenomenon, and the loss of any electron may be partially compensated by the redistribution of other electrons without fragmentation of molecule. The redistribution of energy actually occurs in the irradiated molecule (Ivanov, 1992).

The resistance to irradiation of silicone sealant films obtained was tested at doses from 100 to 500 kGy in air, at a dose rate of 13.45 kGy/h. After irradiation at different doses, the unmodified and modified silicone sealant films were characterized for crosslinking density, average molecular weight between crosslinks (M_c), and thermal behavior. The results show that the 2-VN BPA

and PVK improve radiation resistance of sealant films up the range of dose studied.

2. Experimental

2.1. Materials

Toluene and tetrahydrofuran (THF) were from J. T. Baker, silicone commercial sealant was from Dow Corning Corporation; BPA, 2-VN and PVK from Sigma-Aldrich were used as received.

2.2. Procedure

Silicone sealant (SS) was mixed with 4% of protective agents (BPA, 2-VN and PVK) in tetrahydrofuran solutions (2.5 g polymer/100 ml solvent). The mixture was poured into a Teflon Petri dish, and the THF solvent was evaporated at room temperature. The miscibility of protectors can influence in optimal diffusions into the silicone sealant. Homogeneity in the molecular distributions of “anti-rad” compounds in the silicone network optimizes and increases the redistribution of the charge or dissipation of the energy due to radiation effect. In this work, PVK is less miscible than 2VN and BPA, this factor could be important at higher dose (~400 kGy).

The final dry films were irradiated from 100 to 500 kGy, at a dose rate of 13.45 kGy/h, using a Co⁶⁰ gamma rays source in air, (Gamma Beam 651 PT, Nordion International). After irradiation of the film, changes in the crosslink density, elastic modulus and thermal resistance were determined.

2.3. Equilibrium swelling time

Unmodified and modified silicone sealant films, were cut into 1x4cm sheets and weighed, then immersed in 25 ml of toluene at room temperature. The weights of swollen samples were measured at several periods of time after excess solvent on the silicone surface was removed. The procedure was repeated until there was no further weight increase. Swelling percentage was calculated by the Eq. (1):

$$S_w(\%) = [(W_s - W_d) / W_d] \times 100 \quad (1)$$

where W_d and W_s are the weights of the initial dried and the final swollen sheet after certain periods of time, respectively. The equilibrium swelling time was reached at 40 min in toluene.

2.4. Crosslinking density

Crosslinking density of different sealant films at different radiation doses was calculated to compare the effectiveness of the “anti-rad” agents. Crosslinking density was determined by swelling method, (Sperling, 2001). Unmodified and modified films were initially weighed, m_0 , and immersed in 20 ml of toluene for 40 min. at room temperature. They were then removed and cautiously excess of solvent was cautiously wiped from samples before weighing, m_s . Volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling, v_f , were calculated from swelling ratio, S_r , Eq. (3):

$$v_f = \frac{1}{1 + S_r} \quad (2)$$

where

$$S_r = \frac{m_s - m_0}{m_0} \times \frac{\rho_e}{\rho_s} \quad (3)$$

where ρ_e and ρ_s are the densities of silicone sealant film and solvent, respectively.

The crosslinking density for different samples, v_c , was determined from swelling measurements in toluene solvent, using the Flory—Rehner relationship, Eq. (4):

$$v_c = \frac{\ln(1 - v_f) + v_f + \chi v_f^2}{\left(v_f^{1/3} - \frac{v_f}{2}\right) v_1} \quad (4)$$

where $v_1 = 106.5$ is the molar volume of toluene, v_f is the volume fraction of polymer in the sample at equilibrium swelling and $\chi = 0.47$ is the interaction parameter between polymer and solvent (Barton, 1990). The molecular weight between crosslinks is related to degree of crosslinking by the Eq. (5):

$$M_c = \frac{\rho_c}{v_c} \quad (5)$$

The experimental modulus of elasticity allows evaluation of crosslinking degree by stretching the elastomeric matrix; the crosslinking degree is determined from the following relation (Eq. (6)):

$$v_c = \frac{RT}{\sigma} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (6)$$

where σ is tensile stress, R gas constant, T absolute temperature, and λ extension ratio. Eqs. (5) and (6) are used to obtain Eq. (7) to evaluate M_c .

$$M_c = \frac{3\rho_e RT}{E} \quad (7)$$

where E is the measured modulus of elasticity. Eq. (7) can be used to evaluate elastic modulus as a function of crosslinking density or M_c by swelling method.

2.5. Thermal analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) was realized using a model Q50 from TA Instruments, USA from 25 to 600 °C at a heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere.

2.6. FTIR-ATR characterization

Fourier-transform infrared-attenuated total reflectance (FTIR-ATR), Perkin Elmer Spectrum 100 spectrometer (Perkin-Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT), was used in the characterization of silicone samples, with the horizontal attenuated reflectance mode. Infrared spectra were recorded from 700 to 4400 cm⁻¹.

2.7. Evaluation of “anti-rad” protection.

Protection of polymers against radiation can be related to energy transference and the ability of an “anti-rad” compound to dissipate the energy produced by radiation. The best protection occurs when the energy of the radiation is quickly transferred from the polymer to the protective agent.. A protective agent can inhibit crosslinking and scission effects through the dissipation of energy

originated by radiation. An expression proposed by Charlesby (1960), can be using to evaluate the protection efficiency. The protection coefficient p is:

$$p = (D - D_0) / D \quad (8)$$

where D and D_0 are the doses absorbed certain features of physicochemical changes in the initial polymer and the polymer containing a particular protective agent. In this work molecular weight changes were evaluated with respect to applied radiation with and without “anti-rads” agents present in the silicone film.

3. Results and Discussion

3.1. Equilibrium swelling time

The equilibrium swelling time of the silicone sealant (SS) film was obtained by gravimetric analysis, using Eq. (1) (Buche, 1955). The reported values are the average of three specimens. Fig. 1 shows the swelling percentage as a function of time for unmodified silicone sealant film. Analysis of equilibrium swelling time was used to determine the time required for sample immersion to evaluate crosslinking density and elastic modulus. The swelling limit time of the sample was observed for 30 min. in toluene at room temperature. Swelling of sample increases rapidly in about 7 min and then continues slowly, with an equilibrium swelling time of ~30 min.

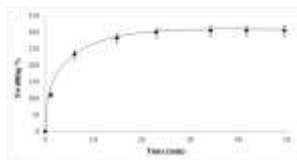


Fig. 1. Swelling of silicone sealant in toluene as a function of time.

3.2. Radiation resistance swelling analysis

Crosslinking density changes of different samples modified with 4% of 2-VN, PVK and BPA as a function of radiation were studied. The irradiation process was carried out at doses up to 500 kGy, and crosslinking density was measured by the swelling method in toluene for three times each Eq. (4). Crosslinking density as a function of radiation dose is shown in Fig. 2. In this figure the protective effect against radiation is more evident in the systems modified with 2-VN, BPA, and PVK up to the doses studied. Changes in the crosslinking density cause swelling changes in the polymer sealant (Charlesby, 1960; Ivanov, 1992; Delides and Shepherd, 1997). If the crosslinking density increases, then the polymer swells less in the solvent because of the reduction of the free volume between polymer molecules. Crosslinking density also decreases molecular mobility, which leads to an increase in stiffness of the silicone sealant. The change in swelling properties, due to free volume, can be expressed as Young modulus change.

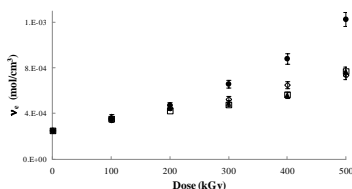


Fig. 2. Crosslinking density v_e as a function of dose for different silicone sealant systems. ● unmodified, ▲ with 4% 2-VN, ◇ with 4% BPA and □ with 4% PVK.

As shown in Fig. 3, increase in the Young modulus of silicone sealant as a function of the dose is due to crosslinks between polymer molecules. Crosslinking decreases the flexibility of the polymer chains, and therefore polymer elasticity. The crosslinking density is higher for silicone sealant without protective agents with radiation above 200kGy. Silicone sealant modified with “anti-rads” shows that all agents have similar protective effects against gamma radiation; this is due to the similar aromatic structures of all “anti-rads” used in this work. Young modulus measurements are somewhat larger than obtained with the experimental swelling method; due to the physical crosslinks of polymers have a greater effect than the generally less relaxed mechanical measurements from the equilibrium swelling data (Frounchi et al., 2006).

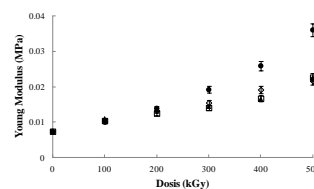


Fig. 3. Changes of elastic modulus as a function of dose for different systems of silicone sealant. ● unmodified, ▲ with 4% 2-VN, ◇ with 4% BPA and □ with 4% PVK.

Young modulus changes due to sealant irradiation are more evident in unmodified silicone sealant than in silicone sealant modified with “anti-rads”. The silicone sealants modified with 2-VN, BPA, PVK have similar behaviors at doses up to 500 kGy. These modified silicone films also conserve Young modulus after radiation.

Table 1 shows percentage changes of Young modulus respect to dose. Percentage changes increases with increasing dose for all systems. Silicone sealants modified with protective agents have a variation ~200%, and unmodified silicone sealant has a variation ~400 % at maximum dose 500 kGy. This table make more evident the mechanical changes for irradiated systems respect to non irradiated.

Table 1. Percentages changes of Young modulus respect to samples without radiation for different doses. Unmodified silicone sealant and modified with 4 % of 2-VN, BPA, PVK.

Dose (kGy)	SS % ΔModulus	SS:2-VN % ΔModulus	SS:BPA % ΔModulus	SS:PVK % ΔModulus
100	42	50	38	40
200	88	84	80	70
400	250	126	160	125
500	390	193	208	206

3.3. FTIR analysis

The predominant reaction upon radiation in vacuum as well as in air is crosslinking (Palsule et al, 2008). Changes in chemical structure of the samples were examined by FTIR. There are not new peaks appearing, and all the peaks positions did not change for the irradiated samples compared with the unirradiated SS spectra. However, the relative intensity of the peaks was changed after gamma radiation. The peaks at wave numbers of 800 and 1259 cm^{-1} due to the CH_3 wagging vibration and the absorbance peaks at 1007

cm^{-1} are caused by the Si-O stretching vibration in the Si-O-Si structure. Increase in Si-O bonds suggesting that the cross-linking effect for the Si-O bonds in the macromolecule main chains of SS is predominant (Xuying et al., 1992). The changes in absorbance peaks have been used as an important tool for investigating the radiation resistance (Huang et al., 2002; Di et al., 2006; Xiao et al., 2008; González-Pérez et al., 2012). The intensity of the peaks for Si-O bonds and $-\text{CH}_3$ radicals in the silicone rubber was changed in the spectra after irradiation. In the literature, the corresponding bond or group's relative content is characterized by the variation in the amount of each functional group in the SS irradiated. The variation can be characterized by the relative change of the corresponding absorbance band $\Delta A/A_0$ in the FTIR spectra, where A_0 is the related absorbance band in SS FTIR spectrum.

Fig. 4 shows the relative absorbance percentage changes ($(\Delta A/A_0) \cdot 100$) for Si-O bonds (1007 cm^{-1}) in pristine silicone sealant and modified with 2-VN, PVK and BPA at different absorbed doses. IR analysis helps to investigate the relative absorbance change and determine if the crosslinking phenomenon occurs. The increase in percentage changes is higher in unmodified samples suggesting higher crosslinking behavior than the modified samples, indicating that the protective agents have "anti-rads" properties. At 500 kGy SS samples with PVK presented a mayor increase tendency, this change is probably due to increase of crosslinking zones and fewer efficiency in dissipation sites of ionizing radiation energy between "anti-rad" compound and SS film. At higher dose the external protection systems present a phenomena where the protector compound migrates to surface. The change in relative absorbance percentages ($(\Delta A/A_0) \cdot 100$) is less than SS and similar to modification with BPA at 500 kGy. According with crosslinking density and Young modulus the "anti-rads" partially inhibit radiation effects. At dose higher than 500 kGy the homogeneity in the distribution of protector in silicone sealant could influence charge distribution, and affect the dissipation of energy between protector and silicone sealant (Woods and Pikaev, 1994).

It is known that bisphenol-A can be degraded in solvent solution. In many papers, BPA is degraded by ionizing radiation in water or other solvent (Guo et al., 2012). By irradiation in water solution, the radicals that can reaction with OH groups of BPA are hydroperoxy and peroxy radicals. The major product of radiolysis in aromatic compounds (benzene derivatives), are biphenyl products (described as a polymer). In spite of aromatic compounds radiolysis yield are very low, especially in solid state, scission of C-C bonds takes place. β C-C bonds to the benzene ring are split more frequently than other C-C bonds. A large part of the energy absorbed by the aliphatic group must be transfer to the aromatic groups and dissipated the energy due irradiation process. BPA could be suffering more radiolysis than 2-VN and PVK because of its chemical structure with one aliphatic group; affecting protection effect. Phenols are attacked by free radicals and used as antioxidants. They appear to act by blocking the propagation step of free radical chain, derived from peroxy radicals. The phenol gives a hydrogen atom to the peroxy radical and it is converted to a phenoxy radical $\text{PhO}\cdot$, this radical is stabilized by resonance and it is too un-reactive to continue the chain reaction ($\text{RO}_2\cdot + \text{PhOH} \rightarrow \text{RO}_2\text{H} + \text{PhO}\cdot$). In solution, phenol is oxidized by ionizing radiation to 1,2- and 1,4 hydroxybenzene in oxygen free system and to o-quinone when oxygen is available. Yield is lower in the solid than in liquid phase, in part because of more efficient energy transfer from excited species, but also because of the greater

probability that the radical pairs recombine themselves (Woods and Pikaev, 1994).

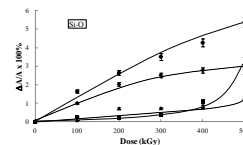


Fig. 4. Changes in absorbance band Si-O of silicone sealant films as a function of dose for different systems. (●) unmodified, (▲) with 4% 2-VN, (◆) with 4% BPA and (■) with 4% PVK.

3.4. TGA analysis

Thermal resistance of silicone sealant modified with different protective agents was analyzed by thermogravimetric analysis (TGA). Fig. 5 shows the thermal behavior of pristine silicone sealant and different sealant systems modified with 2-VN, BPA, and PVK. Fig. 5 corresponds to a temperature of 10% mass loss as a function of radiation dose. The increase of this temperature for unmodified silicone sealant could be due to crosslinking. In silicone sealant films modified with protective agents, a lower increase in temperature was observed respect to unirradiated silicone films; the crosslinking behavior is inhibited for these modified systems. The irradiation in presence of oxygen generates polar side groups $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$ and $-\text{OH}$. Dipolar interactions and hydrogen donor acceptor interactions should contribute to the decreased mobility of polymer segments in presence of these groups. Thermal differences between unirradiated and irradiated silicone sealant films are due to surface oxidation under irradiation conditions and are attributed to the rearrangement of the oxygenated products. In the literature carbon monoxide and carbon dioxide have been found upon irradiation in the presence of oxygen (Menhofer et al., 1986), but it is difficult to precise the percentage. The segment mobility of polymer is not only reduced by crosslinks but also by polar side groups and hydrogen donor-acceptor interaction of carbonyl, carboxyl and hydroxyl groups produced by irradiation in presence of the oxygen. The values of the loss of 10 % weight of SS and SS modified with 2-VN, BPA and PVK are about of 433, 422, 416 and 427 °C respectively. But low percentage of "anti-rad" compounds (4%) cannot significantly influence the loss of weight of silicone sealant films in thermogravimetric analysis.

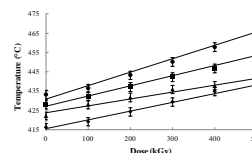


Fig 5. Temperature at 10% mass loss as a function of radiation dose for different systems. (●) unmodified, (▲) with 4% 2-VN, (◆) with 4% BPA and (■) with 4% PVK.

3.5. Protection coefficient p

The capacity of aromatic compounds to dissipate radiation, allows them to be less sensitive to ionizing radiation than other compounds (Charlesby, 1960; Ivanov, 1992). When the electrons are removed from a resonant structure by ionization or excitation, they may be replaced or compensated by the redistribution of other electrons before the structure has a new configuration. The binding electrons are removed due to radiation effects in polymeric

materials which have no aromatic components, promoting the degradation of polymers. Changes in the modulus of 200% with respect to unmodified silicon sealant films were used to calculate the protection coefficient, p , and to compare to the silicone sealant modulus as a function of dose. The silicone sealant films modified with 2-VN, BPA, and PVK have p values of 0.33, 0.31 and 0.32, respectively. The resulting p values obtained with Eq. (8) respect to Young modulus, show that all protective materials used in this work, present similar protection effect to silicone sealant films. The ideal protection coefficient p for this work is not better than internal protection results (grafting of 2-VN ($p = 0.83$ and styrene (St) ($p = 0.80$) onto silicone rubber) (González-Pérez et al., 2012). Therefore, it would be of interest to study internal protection in SS with St or other protective materials to improve radiation resistance and p values. At higher dose 2-VN and PVK could be grafted onto SS membranes through interaction of radiation with vinyl group. If the grafting carries out onto silicone sealant, the radiation protection could increase, but this process is more difficult in solid state. In the literature, it was found that the radiation protection in polymers decreases at higher doses, because in the external protection additives do not form part of composition of macromolecule, the consequences are crosslinking or scission of polymer (Ivanov, 1992; Park et al., 2006; Tabuse et al., 2001; Jiang et al., 2006). Other influencing phenomena during irradiation and optimal protection of “anti-rads” are migration of protector compounds to membrane surface (perspiration), homogenous distribution in the polymeric matrix and the efficiency of “anti-rads” compounds to dissipate the energy.

4. Conclusions

The radiation resistance of silicone sealant modified with protective agents 2-VN, PVK and BPA was studied up to doses of 500kGy. Crosslinking of modified SS increases less than unmodified samples, especially for doses between 300 kGy and 500 kGy. The SS film modified with 2-VN PVK and BPA inhibits the effects of gamma radiation with similar protective factors of 0.33, 0.31 and 0.32 due to higher conjugated structure. The protective effect was estimated from the change in the Young modulus by a swelling method as a function of radiation dose. FTIR absorbance analysis and crosslinking density show that protective agents inhibit partially the crosslinking effect in silicone sealant films. These results are consistent with changes found by TGA and Young modulus measurements. The different results presented in this work show that silicone sealant modified with 2-VN, PVK and BPA increases radiation resistance and decreases radiation-induced crosslinking density. The “anti-rad” materials partially inhibit crosslinking that results upon exposure to ionizing radiation. It is necessary to increase the concentration of these “anti-rads” and to investigate methods of the internal protection in this type of silicone sealants to obtain better protective factors.

Acknowledgments

The authors wish to express their thanks to B. Leal and F. Garcia for technical assistance from ICN-UNAM. This work was supported by DGAPA-UNAM Grant IN200112.

References

Akishin, A.I., Teplov, I.B., 1992. Simulation of space radiation effects on materials. *Phys. Chem. Mater. Process.* 3, 47-57.

Badhwar, G.D., Oneill, P.M., 2001. Response of silicon-based linear energy transfer spectrometers: implication for radiation risk assessment in space flights. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 466, 464-474.

Barton, F.M., Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida 1990. 411-435.

Bik, J., Gluszewski, W., Rzymyski, W.M., Zagórski, Z.P., 2003. EB radiation crosslinking of elastomers. *Radiat. Phys. Chem.* 67, 421-423.

Buche, A.M., 1955. Interaction of polydimethylsiloxanes with swelling agents. *J. Polym. Sci.* 15, 97-103.

Chien, A., Maxwell, R., Chambers, D., Balazs, B., LeMay, J., 2000. Characterization-induced aging in silica-reinforced polysiloxane composites. *Radiat. Phys. Chem.* 59, 493-500.

Delides, C.G., Shepherd, I.W., 1997. Dose effects in the crosslinking of irradiated polysiloxane. *Radiat. Phys. Chem.* 10, 379-385.

Di, M., He, S.H., Li, R., Yang, D., 2006. Radiation effect of 150 keV protons on methyl silicone rubber reinforced with MQ silicone resin. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 248, 31-36.

Di, M., He, S.H., Li, R., Yang, D., 2006. Resistance to proton irradiation of nan-TiO₂ modified silicone rubber. *Nuclear Instruments and Methods Phys. Res. B.* 252, 212-218.

Charlesby, A. 1960. Atomic Radiation and Polymers. Pergamon Press LTD. 492-511.

Frounchi, M., Dabdin, S., Panahinia, F., 2006. Comparison between electron-beam and chemical crosslinking of silicone rubber. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 243, 354-358.

González-Pérez, G., Burillo, G., Ogawa, T., Borja, M. A., 2012. Grafting of styrene and 2-vinylnaphthalene onto silicone rubber to improve radiation resistance. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.003.

Guo, Z., Dong, Q., He, D., Zhang, C., 2012. Gamma radiation for treatment of bisphenol A solution in presence of different additives. *Chem. Eng. J.* 183, 10-14.

Hillborg, H., Sandelin, M., Gedde, U.W., 2001. Hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane after exposure to partial discharges as a function of crosslink density. *Polym.* 42, 7349-7362.

Huang, W., Yibei, F., Chaoyang, W., Yunshu, X., Zhishang, B., 2002. A study on radiation resistance of siloxane foam containing phenyl. *Radiat. Phys. Chem.* 64, 229-233.

Ivanov, V.S., 1992. Radiation Chemistry of Polymers. Utrecht. The Netherlands. 197-212.

Jiang, Z., Zhang, J., Feng, S., 2006. Effects of polyvinylsilicone oil with condensed aromatics on the radiation resistance of heat-curable silicone rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 1937-1942.

Jiang, Z., Zhang, J., Feng, S., 2006. Effects of polymethylvinylsilicone oil with side tetraphenylphenyl groups on the radiation resistance of addition-type silicone rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 104, 4144-4148.

Maxwell, R.S., Cohenour, R., Sung, W., Solyom, D., Patel, M., 2003. The effects of γ -radiation on the thermal, mechanical, and segmental dynamics of a silica filled, room temperature vulcanized polysiloxane rubber. *Polym. Degrad. Stabil.* 80, 443-450.

Menhofer, H., Zluticky, J., Heusinger, H., 1986. The influence of irradiation temperature and oxygen on crosslink formation and segment mobility in gamma irradiated polydimethylsiloxanes. *Radiat. Phys. Chem.* 33(6), 561-566.

Miller, A.A., 1961. Radiation Chemistry of Polydimethylsiloxane. II. Effects of Additives. *J. Am. Chem. Soc.* 83, 31-36.

Palsule, A.S., Clarson, S.J., Windehouse, C.W., Gamma Irradiation of silicones. 2008. *J. Inorg. Organometalic. Polym. Mater.* 18, 207-221.

Park, G.Y., Cho, S.Y., Jeon, D.H., Kwak, I.S., Lee, K.H., Park, H.J., 2006. *Radiat. Phys. Chem.* 75, 1055-1059.

Sperling, L.H., *Introduction to Physical Polymer Sciences*, Wiley, USA 2001. 382-457

Stevenson, I., David, L., Gauthier, C., Arambourg, L., Davenas, J., Vigier, G., 2001. Influence of SiO₂ fillers on the irradiation ageing of silicone rubbers. *Polym.* 42, 9287-9292.

Tabuse, S., Izumi, Y., Yoshida, Y., Kozawa, T., Miki, M., Tagawa, S., 2001. Radiation protection effects by addition of aromatic compounds to n-dodecane. *Radiat. Phys. Chem.* 62, 179-187.

Virlogeux, F., Bianchini, D., Delor-Jestin, F., Baba, M., Lacoste, J., 2004. Evaluation of crosslinking after accelerated photo-ageing of silicone rubber. *Polym. Int.* 53, 163-168.

Wang, R.Y., Ha, H.F., Wang, Y.Y., 1998. Study on oxidation of polymers treated by high let radiation. *Radiat. Phys. Chem.* 52 (2), 251-256.

Wood, R.J., Pikaev, A.K., 1994. *Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing*. John Wiley and Sons. New York. 183-198.

Wundrich, K., 1974. Effect of temperature and physical state on the inhibition by additives of radiation-induced degradation of poly (methyl methacrylate). *J. Polym. Sci. Polym.* 12, 201-212.

Xiao, H., Li, C., Yang, D., Li, X., He, S., 2008. Optical degradation of Polydimethylsiloxane under 150 keV Proton Exposure. *J. Appl. Polym. Sci.* 109, 4060-4064.

Xuying, J., Shdi, C., Enyun, Y., 1992. *Utility Guide for Infrared Spectrum*, Tianjin Science and Technology Press, Tianjin. 336-351.

Zhang, L.X., Yang, S.Q., He, S.Y., 2002. A study on the methyl silicone rubber damage behavior induced by proton irradiation. *Proceedings of the sixth International Conference on "Protection of Materials and structures from space Environment"* Toronto Canada. 131-136.

Zhu, Y., Zhang, X., Qiao, J., Wei, G., 2004. A study on radiation crosslinking of polydimethylsiloxane rubber latex. *Chinese. J. Polym. Sci.* 22(2), 147-154.