



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA RADIACIÓN
IONIZANTE DEL POLI (CLORURO DE VINILO)
MODIFICADO CON ANTIRADS**

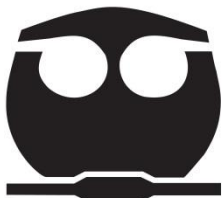
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

NESTOR IVÁN DIONISIO CHÁVEZ



MEXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profesor: JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO
VOCAL: Profesora: SOFIA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA
SECRETARIO: Profesora: YOLANDA JOSEFINA CASTELLS GARCIA
1^{er} SUPLENTE: Profesora: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
2^{do} SUPLENTE: Profesora: IMELDA VELAZQUEZ MONTES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: **LABORATORIO DE QUÍMICA DE RADIACIONES EN MACROMOLECULAS, INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua

SUSTENTANTE:

Nestor Iván Dionisio Chávez

Los avances del siguiente trabajo se presentaron en el siguiente
congreso

30 Congreso Latinoamericano de Química y 47 Congreso
Mexicano de Química. Cancún, Quintana Roo. México, 2012.

Publicación

Evaluation of 2-vinylnaphthalene and 4-vinylbiphenyl as
antirads to increase the radiation resistance of poly(vinyl
chloride)

Lorena García-Uriostegui, Nestor Dionisio, Guillermina Burillo

Polymer Degradation and Stability

Agradecimientos

Al M. en C. Benjamín Leal, al Fís. Francisco García y a la Dra. Alejandra Ortega del Instituto de Ciencias Nucleares por el apoyo técnico otorgado.

A DGAPA-UNAM por el apoyo económico al proyecto IN200212-2.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado a mi persona con un programa de beca.

Al Instituto de Ciencias Nucleares por el uso de sus instalaciones para llevar a cabo este trabajo.

A la Dra. Sofia Guillermina Burillo Amezcua por la confianza, el apoyo, la ayuda y la paciencia brindada durante mi estadía en su grupo de trabajo. Por haberme dado la oportunidad de participar en este trabajo de tesis tan importante para mi formación profesional.

A la Dra. Lorena García Uriostegui por la ayuda y conocimientos que me brindo para poder sacar adelante este proyecto.

Al Dr. Emilio Bucio Carrillo por el apoyo brindado y por los momentos agradables dentro del grupo de trabajo de laboratorio.

A los compañeros del laboratorio de macromoléculas por los conocimientos transmitidos, las enseñanzas compartidas y los momentos de convivencia.

A la Facultad de Química por los estudios, conocimientos, experiencias y el gusto por la química.

A la UNAM por haberme dado la oportunidad de estudiar y desenvolverme para poder alcanzar mis objetivos.

A mis amigos y compañeros de la Facultad y de la Preparatoria que siempre han estado conmigo bien o mal. A todos esos momentos que me han ayudado a ser quien hoy soy.

Dedicatoria

A mis padres, que siempre han estado ahí cuando yo lo necesito, dándome su apoyo incondicional. Siempre con su total confianza y dando mucho más de lo que tienen para que yo sobresalga y siga adelante.

A mi hermano, una de mis grandes inspiraciones. Y ahora junto con su familia, mi sobrino, la luz de mi familia, y su esposa, que me hacen dar más de mí.

A Guadalupe Olvera, que durante poco más de 5 años ha estado conmigo apoyándome en todo momento y me ha ayudado a ser mejor persona.

A mis cuatro abuelos que me han dejado enseñanzas sobre como valorar lo que uno tiene y como trabajar hasta obtener lo que deseas.

A mi tía Silvia que siempre me otorgo su ayuda para realizar mis tareas y estudios desde pequeño.

Índice

Índice	I
Índice de Figuras	IV
Índice de Tablas	V
Índice de Gráficas	VI
Abreviaturas	VII
1. Introducción	1
2. Objetivos	3
2.1 Objetivo General	3
2.2 Objetivos Particulares	3
3. Generalidades	4
3.1 Polímeros	4
3.1.1 Clasificación de polímeros	4
3.1.1.1 Termoplásticos y termoestables	4
3.1.1.2 Basado en el mecanismo de polimerización	5
3.1.1.3 Basada en la estructura del polímero	5
3.1.2 Polimerización	7
3.1.2.1 Copolimerización	7
3.1.2.2 Polimerización por condensación	9
3.1.2.3 Polimerización por adición	9
3.1.3 Tacticidad	14
3.1.4 Peso molecular	15

3.1.4.1 Obtención de peso molecular por viscosidad	17
3.2 Radiación ionizante	19
3.2.1 Radiactividad	19
3.2.2 Radiación ionizante	20
3.2.3 Fuentes de radiación	24
3.2.4 Efectos de la radiación en los polímeros	24
3.2.4.1 Determinación del rendimiento de radioquímico de reticulación	27
3.2.4.2 Efecto de oxidación	29
3.2.4.3 Efecto de la resistencia a la radiación	30
3.3 Técnicas de caracterización.....	31
3.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	31
3.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	31
3.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	32
4. Desarrollo experimental	33
4.1 Propiedades de los compuestos empleados.	33
4.2 Preparación e irradiación de las películas de PVC	34
4.2.1 Preparación de las películas de PVC.....	34
4.2.2 Irradiación de muestras de PVC.....	35
4.3 Pruebas de caracterización.....	35
4.3.1 Caracterización mediante viscosimetría.....	36
4.3.2 Porcentaje de reticulación.....	38
4.3.3 Caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR)	41
4.3.4 Caracterización mediante análisis termogravimétrico (TGA)	41

4.3.5 Caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)	42
5. Resultados y Análisis	43
5.1 Entrecruzamiento y degradación de películas de PVC irradiadas a altas dosis de radiación gamma.	43
5.1.1 Reacción de entrecruzamiento del PVC a altas dosis.	43
5.1.2 Reacción de degradación de PVC a altas dosis.	45
5.2 Viscosimetría.....	47
5.2.1 Cálculo de peso molecular del PVC	47
5.2.2 Medición de la viscosidad intrínseca	49
5.3 Determinación de porcentaje de gel	54
5.4 Análisis de Espectroscopia FTIR.....	60
5.5 Análisis termogravimétrico.....	65
5.6 Calorimetría diferencial de barrido	70
6. Conclusiones	72
7. Referencias	74

Índice de Figuras

Figura 1. Polimerización del etileno.	7
Figura 2. Clasificación de los copolímeros.....	8
Figura 3. Representación de las configuraciones estéricas de una cadena asimétrica de un polímero A) Isotáctica, B)Sindiotáctica y C)Atáctica.	15
Figura 4. Curva de distribución de pesos moleculares de un polímero.	16
Figura 5. Interacción fotoeléctrica de los fotones con la materia.	22
Figura 6. Efecto Compton en la interacción de los fotones con la materia.	23
Figura 7. Formación de pares.....	23
Figura 8. Esquema en el cual se muestra los fenómenos de degradación y entrecruzamiento, que ocurren en un polímero al someterse a irradiación.....	25
Figura 9. Viscosímetro Ubbelohde.	36
Figura 10. Filtro tipo shot en donde se filtraron las muestras gelificadas.....	39
Figura 11. Pasos de la reacción de entrecruzamiento del PVC.	44
Figura 12. Pasos de la reacción de degradación del PVC. Igualmente. Formación de grupos carbonilo.	46

Índice de Tablas

Tabla 1. Estructuras de cadena principal de algunos importantes polímeros de heterocadena.	6
Tabla 2. Métodos para la obtención del peso molecular de un polímero.	17
Tabla 3. Magnitudes empleadas en viscosimetría.	18
Tabla 4. Datos de concentración y viscosidad del PVC.....	47
Tabla 5. Datos de viscosidad intrínseca y peso molecular para el PVC sin modificar.	49
Tabla 6. Datos de viscosidad intrínseca y peso molecular de PVC con 5% de DPB.....	50
Tabla 7. Datos de viscosidad y peso molecular para muestras de PVC con 3% y 5% de 2-VN.....	51
Tabla 8. Datos de viscosidad y peso molecular para muestras de PVC con 3% y 5% de 4-VBP.....	52
Tabla 9. Datos de porcentaje de reticulación a distintas dosis de radiación.....	54
Tabla 10. Datos de cada uno de los valores calculados para todas las muestras de PVC, obtenidos a partir de la ecuación de Charlesby-Pinner.....	59
Tabla 11. Datos de las probabilidades de reticulación para cada una de las muestras y las distintas dosis de radiación.	60
Tabla 12. Índices de carbonilo para las muestras irradiadas a 600 kGy.....	64
Tabla 13. Índices de carbonilo para las muestras irradiadas a 1500 kGy.....	64
Tabla 14. Índices de carbonilo para las muestras irradiadas a 3000 kGy.....	64
Tabla 15. Porcentaje de cloro perdido para las muestras irradiadas respecto al porcentaje perdido del PVC virgen.	66
Tabla 16. Valores de temperatura al 10% de pérdida en peso y porcentaje residual.	67
Tabla 17. Valores de T_g , T_m y χ_C para los sistemas de PVC y PVC con antirad, a diferentes dosis de radiación.	70

Índice de Gráficas

Gráfica 1. Representación de las ecuaciones de Huggins y Kraemer, así como sus correspondientes ecuaciones, convergiendo en un mismo origen el cual es la viscosidad intrínseca del PVC.	48
Gráfica 2. Efecto de la dosis de irradiación en el valor de viscosidad intrínseca.....	53
Gráfica 3. Efecto de la dosis de irradiación en el porcentaje de formación de gel.	56
Gráfica 4. Representación de la ecuación de Charlesby-Pinner.....	57
Gráfica 5. Espectros FTIR de muestras PVC.....	62
Gráfica 6. Espectros FTIR de muestras PVC/DPB.....	62
Gráfica 7. Espectros FTIR de muestras PVC/2-VN.....	63
Gráfica 8. Espectros FTIR de muestras PVC/4-VBP.....	63
Gráfica 9. Índice de carbonilo en muestras posterior a su irradiación.....	65
Gráfica 10. Termogramas de las muestras sin irradiar.....	68
Gráfica 11. Termogramas de las muestras irradiadas a una dosis de 600 kGy.....	68
Gráfica 12. Termogramas de las muestras irradiadas a 1500 kGy.....	69
Gráfica 13. Termogramas de las muestras irradiadas a 3000 kGy.....	69

Abreviaturas

A	Alpha (tipo de partícula de radiación)
β	Beta (tipo de partícula de radiación)
γ	Gamma (tipo de partícula de radiación)
ΔH_f	Entalpia de fusión
$\mu_{2,0}$	Grado inicial de polimerización promedio en peso
χ_c	Valor de cristalinidad
2-VN	2 – vinilnftaleno
4-VBP	4 – vinilbifenil
Co-60	Isotopo radiactivo de Cobalto
Cs-137	Isotopo radiactivo de Cesio
D	Dosis absorbida
DPB	1,3 - difenilbutadiino
D_g	Dosis de iniciación de gel
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
eV	Electrón volt – Unidad de energía
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier
G_c	Rendimiento radioquímico de reticulación
G_s	Rendimiento radioquímico de degradación
Gy	Gray – Unidad de dosis de radiación absorbida (SI)
HCl	Cloruro de Hidrogeno
J	Joule – Unidad de energía
p_0	Densidad de degradación (probabilidad de degradación)
PVC	Poli (cloruro de vinilo)
q_0	Densidad de reticulación (probabilidad de reticulación)
rad	Unidad de dosis de radiación absorbida

s	Fracción soluble
T _g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis Termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
T _m	Temperatura de fusión
u.m.a.	Unidad de masa atómica

1. Introducción

Desde el principio de la existencia de la raza humana, el hombre ha utilizado los recursos que están a su alcance provenientes en su mayoría de la naturaleza, muchas veces modificándolos para utilizarlos como herramientas para su supervivencia. Esto ha llevado a la humanidad a generar o desarrollar nuevos materiales o mejorar las propiedades de los que ya tiene conocimiento aumentando así el desarrollo tecnológico. Muchos de estos materiales son los polímeros, algunos existen en forma natural pero la mayoría han sido sintetizados por el hombre, y cuyas aplicaciones son cada vez más diversas y adaptables a los usos de la humanidad.

Uno de los polímeros que ha tenido mayor participación en la industria es el poli (cloruro de vinilo) (PVC). Este es un polímero con propiedades interesantes, durabilidad, aislante, resistencia a la corrosión, no inflamable y termoplástico. Usado cable para aislamiento, y en piezas de artefactos de emisión de radiación, los cuales se ven afectados por la radiación y con esto se requiere un mayor mantenimiento, el PVC es un material que puede sufrir degradación, reticulación y pérdida de cloruro de hidrogeno mediante su interacción con la radiación ionizante.

Por lo que se busca tener nuevos sistemas de PVC resistentes a altas dosis de radiación, mejorando los existentes. Por lo que se ha planteado como solución, la adición de compuestos antirad, como lo son el 1,3-difenilbutadieno, el 4-vinilbifenil y el 2-vinilnaftaleno, los cuales al ser compuestos aromáticos y con triples enlaces conjugados, pueden recibir una gran cantidad de radiación sin tener cambio alguno.

Con el planteamiento anterior se realiza un trabajo sobre la resistencia del PVC a la radiación gamma haciendo una comparación de los tres distintos sistemas de PVC con los diferentes antirads y del sistema de cloruro de polivinilo, mediante su caracterización a distintas razones de dosis de radiación y de concentración de antirad, con lo cual se buscara un sistema que proteja mejor al poli (cloruro de vinilo), así como en qué proporción es preferible que se encuentre el antirad. La caracterización se llevara a cabo por diversos métodos (Peso

Molecular mediante Viscosimetría, determinación del porcentaje de gel (Reticulación) y análisis térmicos (Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y de igual forma por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

La modificación de películas de cloruro de polivinilo mediante la adición compuestos antirad para aumentar la protección a la radiación gamma.

2.2 Objetivos Particulares

- Preparar películas con dos distintos porcentajes de antirad (1,3 - difenilbutadiino, el 4 - vinilbifenil y el 2 - vinilnaftaleno), 3 y 5 por ciento que es el porcentaje reportado en la adición de compuestos aromáticos protectores.
- Irradiar las películas modificadas a altas dosis de radiación.
- Caracterizarlas mediante su porcentaje de reticulación, rendimiento radioquímico de reticulación y degradación, eliminación de cloruro de hidrogeno y sus propiedades térmicas.

3. Generalidades

3.1 Polímeros

Los polímeros son largas moléculas construidas a partir de unidades repetitivas llamadas *monómeros*, moléculas más simples, que están unidas covalentemente (Fried, 1995; Van Krevelen, 2009). La palabra *polímero* se deriva del griego *poly* y *meros*, que significan, *muchas* y *partes* respectivamente. Algunos científicos prefieren el uso de la palabra *macromolécula*, en lugar de llamarlo polímero. El tamaño y forma de los polímeros están ligados a sus propiedades. La forma de los polímeros se relaciona igualmente con el tamaño de las diversas fuerzas de enlace que estén presentes dentro de las cadenas.

Dependiendo de su origen, los polímeros pueden ser naturales o sintéticos. Los sintéticos contienen normalmente entre uno y tres tipos diferentes de unidades que se repiten, mientras que los naturales o biopolímeros como la celulosa, el ADN o las proteínas presentan estructuras mucho más complejas. Los polímeros sintéticos tienen un mayor interés desde el punto de vista comercial, por lo que en general se refiere casi siempre a ellos.

3.1.1 Clasificación de polímeros

Los polímeros se pueden clasificar en base a su característica de procesamiento o el tipo de mecanismo de polimerización. Una clasificación más específica se puede hacer sobre la base de la estructura del polímero (Bahadur, 2005).

3.1.1.1 Termoplásticos y termoestables

Todos los polímeros se pueden dividir en dos grupos basados en su comportamiento de procesamiento térmico. Aquellos polímeros que pueden ser ablandados por calor con el fin de procesarlos en una forma deseada son llamados *termoplásticos*. Los residuos de estos pueden ser recuperados y refabricados por aplicación de calor y presión. El poliestireno es un ejemplo importante de termoplástico comercial. Otros ejemplos son las poliolefinas (por

ejemplo, polietileno y polipropileno) y policloruro de vinilo. En comparación, materiales *termoestables* son polímeros cuyas cadenas individuales han sido unidos químicamente por enlaces covalentes durante la polimerización o mediante un tratamiento químico o térmico posterior durante la polimerización. Una vez formadas, estas redes reticuladas resisten ablandamiento de calor, la fluencia y el ataque de disolvente, pero no pueden ser procesados térmicamente. Dichas propiedades hacen a los termoestables adecuados para composites, revestimientos y aplicaciones adhesivas. Los ejemplos principales incluyen polímeros epoxi, resinas de fenol-formaldehído y poliésteres insaturados.

3.1.1.2 Basado en el mecanismo de polimerización

Los polímeros se pueden clasificar también de acuerdo con su mecanismo de polimerización, en este caso se pueden clasificar como polímeros de *adición* y polímeros por *condensación*.

Otro sistema de clasificación basado en la cinética de la polimerización se ha adoptado sobre las categorías tradicionales de adición y condensación. De acuerdo a esto, los mecanismos de polimerización son clasificados ya sea por crecimiento en etapas o crecimiento en cadena. La mayoría de los polímeros de condensación son de crecimiento en etapas, mientras que la mayoría de los polímeros de adición son de crecimiento en cadena.

3.1.1.3 Basada en la estructura del polímero

Los polímeros también se pueden agrupar sobre la base de la estructura química de sus cadenas principales (Fried, 1995). Los polímeros que tienen todos los átomos de carbono a lo largo de su columna vertebral son ejemplos importantes de polímeros de homocadena. Pueden ser clasificados aún más en función de si hay enlaces simples, dobles o triples a lo largo de su columna vertebral. Los que tienen solo enlaces simples a lo largo de la columna vertebral se conocen como polialquenos (o polialquilidenos), ejemplos de estos son poliestireno, poliolefinas (polietileno y polipropileno) y policloruro de vinilo.

Los polímeros que contienen dobles enlaces en su cadena, como los elastómeros de dienos - poliisopreno y polibutadieno - son llamados polialquilenos. Otro ejemplo es también el poliacetileno, polímero conductor de la electricidad. Los polímeros con enlaces triples de carbono son polialquilenos.

Los polímeros de heterocadena, al tener más de un tipo de átomo en su cadena se agrupan de acuerdo a los grupos químicos y tipos de átomos situados a lo largo de la columna vertebral (Tabla 1).

Tabla 1. Estructuras de cadena principal de algunos importantes polímeros de heterocadena.

Nombre	Estructura
Polímeros Oxígeno-Carbón	
Poliéteres	—C—O—
Poliésteres de ácidos carboxílicos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—O—} \end{array}$
Polianhídridos de ácidos carboxílicos	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \qquad \\ \text{—C—O—C—} \end{array}$
Policarbonatos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—O—C—O—} \end{array}$
Polímeros Azufre-Carbón	
Polioéteres	—S—C—
Polisulfonas	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—S—C—} \\ \\ \text{O} \end{array}$
Polímeros Nitrógeno-Carbón	
Poliaminas	—C—N—
Poliiminas	—C=N—
Poliamidas	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—N—} \end{array}$
Poliureas	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—N—C—N—} \end{array}$

3.1.2 Polimerización

Para que se lleve a cabo la reacción química de polimerización por adición los monómeros deben tener en su estructura enlaces múltiples, es decir, dobles enlaces. Estos compuestos al ser insaturados reaccionan con avidez, enlazándose a otros monómeros cuando se aplica energía térmica o radiante al sistema o en presencia de algún catalizador (Sempere, 2002). Los dobles enlaces al reaccionar se vuelven enlaces simples que ya no son reactivos, un ejemplo es la polimerización del etileno (Figura 1), donde se observa que los dobles enlaces de algunos de los monómeros del etileno reaccionan al entrar en contacto con un iniciador (X).

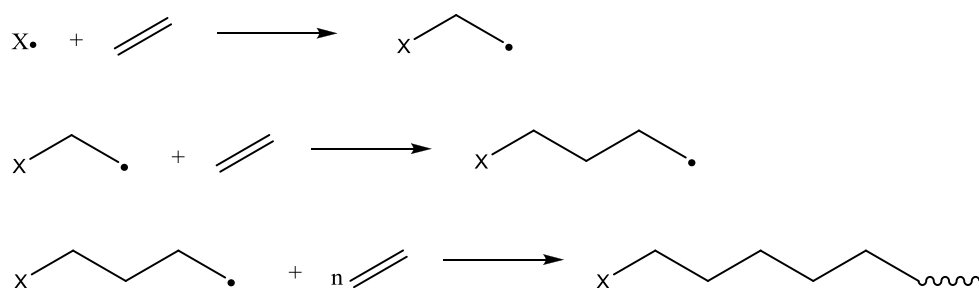


Figura 1. Polimerización del etileno.

Cuando se habla de un solo tipo de molécula se habla de homopolimerización y de homopolímero. Cuando son dos o más moléculas diferentes las que se repiten en la cadena se habla de copolimerización y copolímero. Las reacciones de polimerización también se dividen en dos grupos: reacciones de adición y de condensación. A los polímeros obtenidos por cada una de estas vías se conocen como polímeros de adición y polímeros de condensación.

3.1.2.1 Copolimerización

Cuando en un proceso de polimerización se utilizan dos o más monómeros químicamente diferentes, el polímero resultante se denomina copolímero. Los copolímeros se pueden clasificar, según la secuencia de los monómeros, como copolímeros de bloque, alternados, de injerto y al azar (Figura 2). Los copolímeros

más importantes se derivan a partir de monómeros de vinilo tales como estireno, etileno, acitrónitrilo y cloruro de vinilo (Fried, 1995).

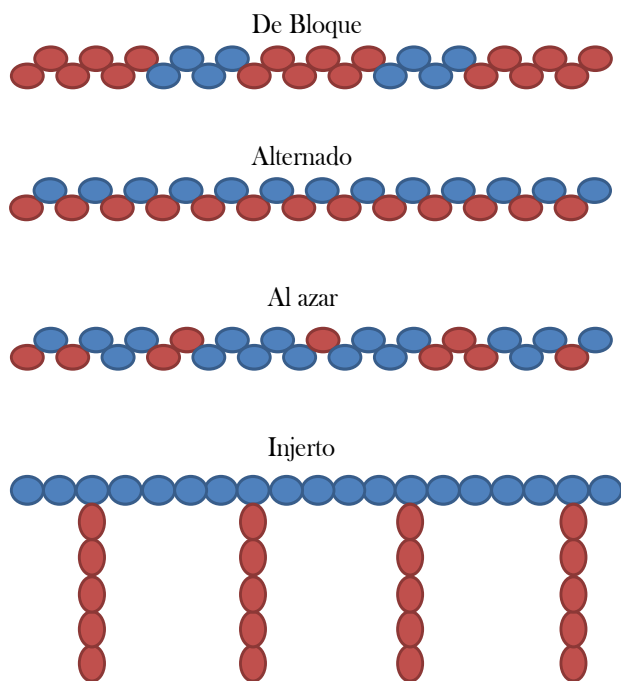


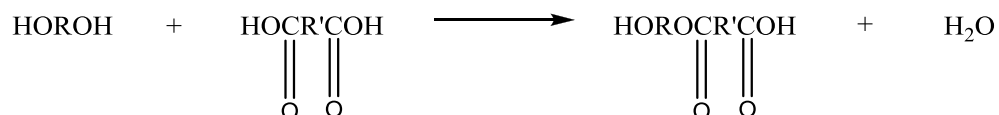
Figura 2. Clasificación de los copolímeros.

La secuencia exacta de unidad de monómero a lo largo de la cadena puede variar ampliamente dependiendo de las reactividades relativas de cada monómero durante el proceso de polimerización.

En los extremos, la colocación de monómero puede ser totalmente al azar o puede ser perfectamente alterna. En circunstancias especiales, es posible preparar copolímeros que contienen un bloque largo de un monómero (A) seguido de un bloque de otro monómero (B). Estos copolímeros se llaman de bloque AB. Además de estas estructuras de copolímeros, los copolímeros de injerto se pueden preparar polimerizando un monómero en presencia de un polímero completamente formado de otro monómero.

3.1.2.2 Polimerización por condensación

En la polimerización por condensación los componentes iniciales (monómeros) se unen entre sí con desprendimiento de agua u otras moléculas simples (amoníaco, alcohol). Además el polímero se forma por medio de una reacción por etapas. La primera etapa será la formación de un dímero:



Este dímero puede reaccionar con otro monómero dando un trímero, o con otro dímero dando un tetrámero y, así, sucesivamente hasta que se consuma uno de los reactivos. Por lo que para llegar a una macromolécula de un peso molecular determinado, se debe pasar por una serie de etapas en las que existirán moléculas de un peso molecular inferior y de cierta estabilidad. Los pesos moleculares medios alcanzados son del orden de 25,000 o menos.

3.1.2.3 Polimerización por adición

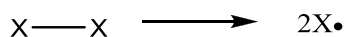
Para llevar a cabo esta polimerización se requiere la presencia de un iniciador utilizado para unir una molécula de monómero en el inicio de la polimerización. Las especies iniciadoras pueden ser un radical, un anión o un catión. Estas tres formas de polimerización comparten tres pasos en común, iniciación, propagación y terminación. La polimerización de un monómero en particular puede producirse por uno o más mecanismos (es decir, radicales libres, aniónicos o catiónicos), depende, en parte, de la naturaleza química del grupo sustituyente. Monómeros con un grupo aceptor de electrones pueden polimerizar por una vía aniónica, mientras que aquellos con un grupo donante de electrones siguen una vía catiónica. Algunos polímeros con un grupo sustituyente estabilizado por resonancia, como un anillo de fenilo pueden ser polimerizados por más de una vía.

Polimerización por radicales libres

Al igual que otras polimerizaciones en cadena de crecimiento, una polimerización por radicales libres tiene tres pasos principales:

- Iniciación del monómero activo
- Propagación o crecimiento de la cadena (radicales libres) activa mediante la adición secuencial de monómeros.
- Terminación de la cadena activa para dar el producto final, el polímero.

Iniciación. La iniciación de una polimerización por radicales libres consiste en dos etapas, la disociación del iniciador para formar dos especies de radicales, seguido de la adición de una sola molécula de monómero al radical iniciador (asociación). La disociación del iniciador ($X-X$) para formar dos especies de radicales libres ($X\bullet$), se puede representar como:

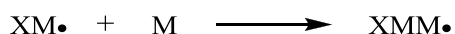


Los iniciadores para la polimerización por radicales libres incluyen cualquier compuesto orgánico con un grupo lábil, tal como un azo ($-N\equiv N-$), disulfuro ($-S-S-$) o peróxido ($-O-O-$). El enlace lábil del iniciador puede ser roto por el calor o irradiación, tales como irradiación ultravioleta o gamma.

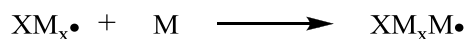
En el segundo paso de iniciación (es decir, la asociación), una molécula de monómero (M) está unida al radical iniciador. Esta etapa de adición se puede representar como:



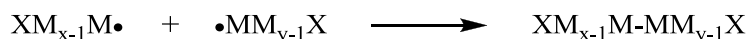
Propagación. En la siguiente etapa, llamada propagación, se añaden unidades de monómero adicional para las especies de monómero-iniciador como:



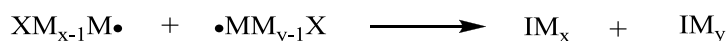
Monómeros adicionales se añaden secuencialmente durante las subsiguientes etapas de propagación, representadas de manera general por la ecuación siguiente:



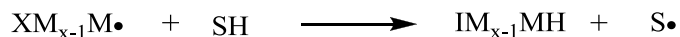
Terminación. La propagación continuará hasta que ocurra algún proceso de terminación. Un mecanismo de terminación evidente se produce cuando dos cadenas de radicales de propagación de grados arbitrarios de polimerización de x e y se encuentran radicales libres en sus extremos. La etapa de terminación de esta manera se produce por la combinación para dar una cadena terminada de grado de polimerización $x + y$ a través de la formación de un enlace covalente entre las dos cadenas de radicales combinadas, como se ejemplifica en la siguiente reacción:



La terminación también se puede dar por una reacción de desproporción dando dos cadenas terminadas. En este caso, una cadena terminada tendrá un grupo insaturado de carbono mientras que el extremo de la otra cadena terminada esta totalmente saturado. En ambos casos de terminación, uno de los extremos (en la terminación por desproporción) o en ambos extremos (terminación por combinación) contienen el grupo radical libre iniciador de la molécula de iniciador.



Además de la terminación por combinación y desproporción, otro mecanismo de terminación es transferencia de cadena por abstracción de hidrogeno de un iniciador, monómero, polímero o molécula de disolvente. En términos generales, este proceso puede ser representado como:



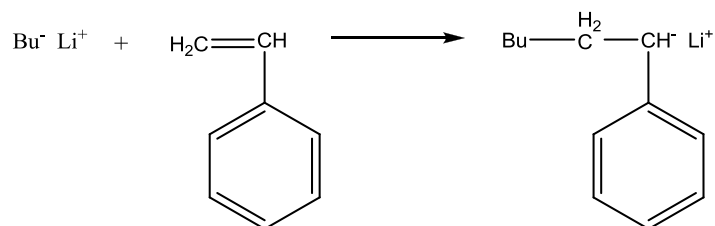
Donde SH representa un disolvente o cualquier otra molécula con un átomo de hidrogeno extraíble.

Polimerización iónica

Polimerizaciones iónicas siguen los mismos pasos básicos como la polimerización por radicales libres, sin embargo, hay algunas diferencias importantes. Ya sea un carbanión (C^-) o carbonilo (C^+) un sitio iónico se puede formar en la iniciación puede proceder por una vía aniónica, mientras que los monómeros con un grupo donante de electrones se pueden polimerizar por un mecanismo catiónico.

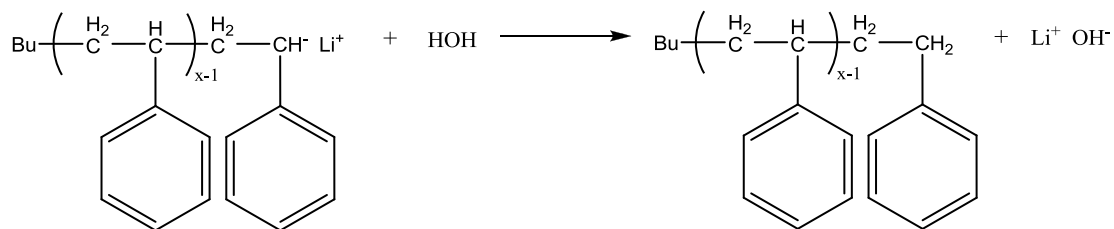
Polimerización aniónica.

El iniciador en una polimerización aniónica puede ser cualquier nucleófilo fuerte, incluidos los reactivos de Grignard y otros compuestos organometálicos tales como *n*-butil (*n*- C_4H_9) litio. Como un ejemplo, la iniciación aniónica de estireno se presenta a continuación



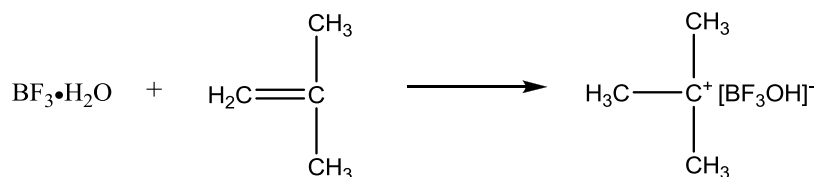
Durante el proceso de iniciación, la adición del anión butilo al estireno produce un carbanión en el extremo de la cabeza en asociación con el contraión de litio con carga positiva. La cadena se propaga mediante la inserción de monómeros de estireno adicionales entre el carbanión y contraión.

Si los reactivos de partida son puros y si el reactor de polimerización se purga de todo el oxígeno y los rastros de agua, la propagación puede proceder indefinidamente o hasta que se consume todo el monómero. Por esta razón, la polimerización aniónica a veces se llama polimerización “viva”. En este caso, la terminación se produce solo por la introducción deliberada de oxígeno, dióxido de carbono, metanol o agua de la siguiente manera:

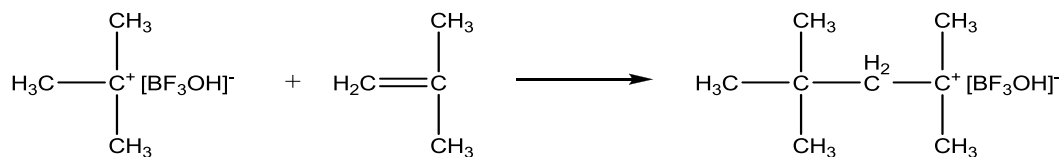


Polimerización catiónica

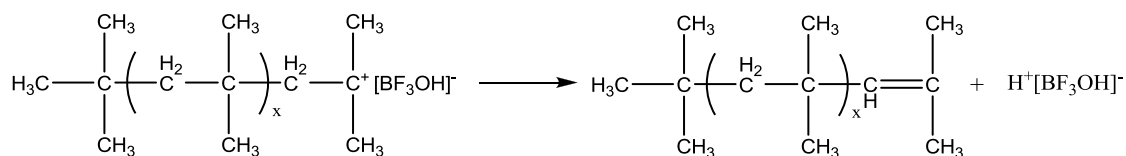
En la polimerización catiónica, a diferencia de la polimerización por radicales libres y por polimerización aniónica, la iniciación emplea un catalizador, este no se incorpora a la cadena del polímero terminado. Cualquier ácido de Lewis fuerte como el trifluoruro de boro (BF_3), se puede utilizar como catalizador. En este caso se requiere un co-catalizador (por ejemplo, agua) para proporcionar la fuente de protones. La iniciación catiónica se ilustra con el ejemplo siguiente de la polimerización del isobutileno.



En el ejemplo, la adición de protones produce un carbocatión isobutileno que forma una asociación con un contraión $\text{BF}_3 \cdot \text{OH}$. El carbocatión puede entonces añadirse al doble enlace de otra molécula de isobutileno durante a propagación, de la siguiente manera:



A diferencia del caso de polimerización por radicales libres, la terminación por combinación de dos cadenas poliméricas catiónicas no puede ocurrir. En ciertas polimerizaciones catiónicas, una etapa de terminación distinta no puede tener lugar, sin embargo, la transferencia de cadena a un monómero, polímero, disolvente o contraión pueden ocurrir. El proceso de transferencia de cadena para el contraión es



Las polimerizaciones catiónicas generalmente se llevan a cabo en solución y a menudo a temperaturas bajas, típicamente de -80 a -100 °C, que proporcionan velocidades de polimerización satisfactorias. La elección del disolvente para polimerizaciones catiónicas es importante debido a la relación de disolvente a la asociación íntima entre el catión y el contraión. Una relación “estrecha” evitara la inserción de monómero durante la propagación. Típicamente, hay un aumento lineal en la cadena del polímero y un aumento exponencial de la velocidad de polimerización cuando la rigidez dieléctrica de disolvente aumenta.

3.1.3 Tacticidad

Además del tipo, número y la disposición secuencial de monómeros a lo largo de la cadena, la configuración espacial de los grupos sustituyentes también es importante en la determinación de propiedades [1]. Las posibles configuraciones estéricas de una cadena asimétrica de un polímero (Por ejemplo el polipropileno y como sustituyente -CH₃) son representadas por un dibujo de su cadena extendida o conformación plana en zigzag (Figura 3). Una conformación describe la disposición geométrica de los átomos. A diferencia de la conformación, la configuración de una cadena de polímero no puede ser alterada sin romper los enlaces químicos. Cuando todos los grupos de sustituyentes de la cadena principal quedan por encima o por debajo del plano de la cadena principal se llama isotáctica (Figura 3, A). Si los grupos sustituyentes quedan alternativamente por encima y por debajo del plano, la configuración se denomina sindiotáctica (Figura 3, B) mientras que la secuencia al azar corresponde a la configuración atáctica (Figura 3, C).

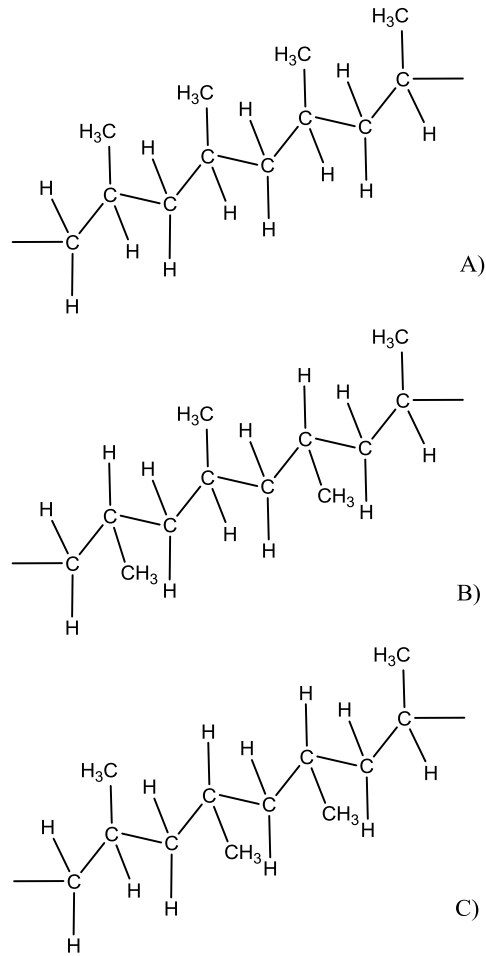


Figura 3. Representación de las configuraciones estéricas de una cadena asimétrica de un polímero A) Isotáctica, B) Sindiotáctica y C) Atáctica.

3.1.4 Peso molecular

Los polímeros sintéticos y la mayoría de los naturales están formados por una mezcla de moléculas que han alcanzado diferente grado de polimerización, y por tanto, diferente peso molecular (Katime, 1994). El polímero contiene moléculas que poseen longitudes de cadena muy diferentes; de modo que en una muestra de polímero siempre encontraremos con una distribución de pesos moleculares.

Dado que existe una distribución de pesos moleculares (Figura 4), podemos definir, en principio, muchos tipos de promedios. Los valores promedios

más importantes utilizados para representar el peso molecular de un polímero son el promedio en número, M_n (media aritmética):

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum M_x n_x$$

Y el promedio en peso, M_w (media cuadrática):

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i} = \sum M_x w_x$$

Donde N_i representa el número de moles de las especies i de peso molecular M_i .

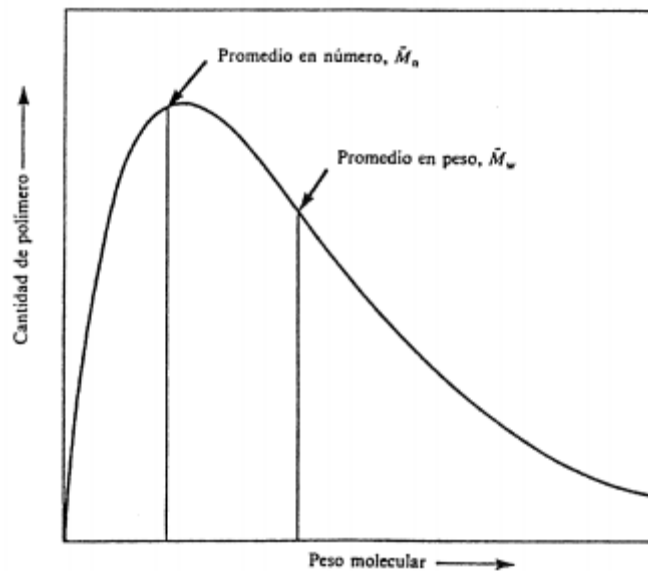


Figura 4. Curva de distribución de pesos moleculares de un polímero.

Existen diversos métodos experimentales para la obtención de peso molecular de un polímero. Los métodos se pueden dividir en:

- a) Métodos químicos, basados en fenómenos químicos
- b) Métodos físicos, que emplean procesos físicos en la determinación de los diferentes promedios del peso molecular.

Por otra parte, el tipo de promedio del peso molecular obtenido dependerá de la naturaleza del método, por lo que las distintas técnicas pueden considerarse complementarias entre sí en cuanto al estudio completo de una muestra.

Tabla 2. Métodos para la obtención del peso molecular de un polímero.

Fenómeno	Método	Tipo de promedio	Límites de aplicación
Métodos químicos			
Análisis de grupos terminales	Análisis químico	M_n	< 3,000
	Análisis radioquímico	M_n	Muy altos
	Por métodos físicos	M_n	Muy altos
Métodos físicos			
Métodos termodinámicos en solución	Presión de vapor	M_n	< 1,000
	Ebulloscopia	M_n	< 30,000
	Crioscopia	M_n	< 30,000
	Destilación isoterma	M_n	< 20,000
	Presión osmótica	M_n	$10^6 > M_n > 25,000$
	Osmometría presión de vapor	M_n	< 25,000
Propiedades de transporte	Viscosidad	M_v	> 20,000
	Ultracentrifugación	Varios	> 300
	Difusión	M_d	> 20,000
	Cromatografía líquida	Varios	> 1,000
	Dispersión de luz	M_w	> 300

3.1.4.1 Obtención de peso molecular por viscosidad

La viscosidad de un polímero en solución es una propiedad interesante para la determinación del peso molecular. La técnica, viscosimetría, se basa en la viscosidad intrínseca, η , medida a través de mediciones de la viscosidad del polímero en solución. El peso molecular se relaciona con η a través de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a$$

Donde M_v es el peso molecular medio en viscosidad definido para una distribución discreta de pesos moleculares. Tanto K y a son constantes empíricas que son específicas para un polímero dado, disolvente y temperatura. El exponente a normalmente se encuentra entre valores de 0.5 para un solvente θ y 1.0 para un disolvente termodinámicamente bueno.

Algunas de las magnitudes que se emplean en la viscosimetría son

Tabla 3. Magnitudes empleadas en viscosimetría.

Nombres	Símbolo
Viscosidad relativa	$\eta_r = \eta/\eta_0$
Viscosidad específica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0$
Viscosidad reducida	$\eta_{red} = \eta_{sp}/\text{concentración}$
Viscosidad inherente	$\eta_{inh} = \ln \eta_r/\text{concentración}$
Viscosidad intrínseca	$[\eta]$

En la práctica, se obtiene la viscosidad reducida a diferentes concentraciones no por medición directa de la solución y viscosidad del disolvente, sino por la medición del tiempo requerido para que una solución diluida y el disolvente puro caigan de una marca de referencia a otra en un capilar pequeño. Por lo cual se mide la viscosidad relativa, con los tiempos de caída, para así calcular la viscosidad reducida:

$$\eta = \frac{t - t_s}{t_s}$$

Donde t es el tiempo de la solución y t_s es el tiempo del disolvente. Para la medición se pueden utilizar viscosímetros capilares de los tipos de Ostwald-Fenske o Ubbelohde. Este último tiene la ventaja de que diferentes concentraciones de la solución se pueden hacer directamente en el viscosímetro por diluciones con disolvente puro. El viscosímetro se sumerge en un baño constante de temperatura controlada, generalmente a 25 o 30 °C.

Para conocer la dependencia de la viscosidad intrínseca con la concentración se necesita realizar una extrapolación utilizando dos parámetros, la viscosidad inherente η_{inh} y la viscosidad reducida η_{red} .

La relación de viscosidad y concentración fue demostrada por Huggins y Kraemer, con sus respectivas ecuaciones:

$$\text{Ecuación de Huggins} \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H[\eta]^2 c$$

$$\text{Ecuación de Kraemer} \quad \eta_{red} = \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - k_K[\eta]^2 c$$

Cuando las disoluciones son diluidas, las expresiones de estas ecuaciones se aproximan a dos líneas rectas que, extrapoladas a concentración nula, coinciden dando así el valor de la viscosidad intrínseca $[\eta]$.

3.2 Radiación ionizante

3.2.1 Radiactividad

Por principio se define que es la materia radiactiva, esta se da cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares, o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar un intercambio de energía al mismo tiempo (Navarrete, 1979).

El proceso de degradación por el cual los núcleos emiten partículas o rayos, perdiendo más o energía, convirtiéndose en otro elemento o en el mismo elemento pero con otro estado de energía, es conocido como decaimiento radiactivo.

Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico son de 4 especies principales:

1. Partículas α , que consisten en dos neutrones asociados con dos protones. Pueden ser consideradas como núcleos de átomo de helio. Tiene una masa de 4 u.m.a. y 2 cargas positivas. Si un núcleo es radiactivo y emite una partícula

- α , pierde dos unidades en carga y cuatro unidades de masa. Este átomo se convierte en otro elemento, con número atómico menor y número de masa menor. Significa que los elementos que decaen por la emisión de partículas α ocupan un sitio dos lugares a la izquierda de su posición original en la tabla periódica.
2. Partículas β , son partículas de masa despreciable y presentan carga negativa o positiva. La partícula β^- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta una unidad su carga positiva, al transformar un neutrón en protón. El número atómico aumenta una unidad, este átomo se convierte en el elemento situado un lugar a la derecha en la tabla periódica y su número de masa permanece sensiblemente el mismo. La partícula β^+ o positrón, es emitida cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo. El número atómico decrece una unidad y el elemento se corre un lugar a la izquierda en la tabla periódica.
 3. Los neutrones son partículas sin carga teniendo una masa de aproximadamente 1 u.m.a., por lo tanto, cuando los núcleos pierden neutrones, no cambian su número atómico pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido. La emisión de neutrones se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características. Los rayos- γ son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos-X, la luz u ondas de radio, pero con una longitud de onda menor y en consecuencia de una energía mayor.
 4. Los rayos- γ , al igual que los rayos-X, tienen energías bien definidas ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo, pero mientras los rayos- γ son emitidos por el núcleo, los rayos-X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales.

3.2.2 Radiación ionizante

Radiación ionizante se puede definir como la energía suficiente para convertir al menos un átomo eléctricamente de una molécula en un par de iones, uno de los cuales tiene carga negativa y el otro carga positiva (Clegg, 1995). La

energía depositada por este tipo de radiaciones está localizada y es relativamente grande, por lo que los enlaces químicos que caracterizan a una especie molecular se pueden romper y posiblemente reconfigurar después de un intervalo de tiempo cortó. Esta es la base fisicoquímica del uso de las radiaciones ionizantes en la investigación de polímeros y procesamiento industrial.

Un segundo mecanismo es la de excitación, en el que un átomo molécula se eleva a un nivel de energía superior por la interacción, sin aumentar el nivel energía suficiente para liberar un electrón y para formar así el par de iones. Es convencional utilizar el término “ionizante” tanto para las radiaciones que ionizan y las que excitan.

Para cada especie molecular han sido bien definidos los niveles de energía de los electrones cuantizados. La energía necesaria para ionizar dependerá de la órbita de la que se expulsa el electrón, y puede variar de pocos electrón-volts (eV) para el electrón menos fuertemente unido, a varios miles de electrón-volts (keV) para un electrón interior de un átomo pesado, 1 eV es igual a 1.602×10^{-19} J.

La absorción de energía se ha expresado en rad, correspondiente a 10^{-2} J/kg. La unidad del Sistema Internacional es el gray (Gy), que es 1 joule por kg. Los rendimientos químicos de radiación son convencionalmente expresados en valores de G de números de moléculas modificadas o formadas por 16×10^{-18} J (100 eV) de energía absorbida.

La radiación ionizante se puede dividir en dos grupos principales. El primero consiste en partículas cargadas, tales como electrones, protones, partículas alfa e iones pesados que tienen la energía suficiente para provocar la ionización en caso de colisión y lo hacen por interacciones coulombicas con electrones en el material absorbente. Estas radiaciones son directas.

Fotones incidentes (rayos-X y rayos- γ) liberan electrones secundarios y neutrones incidentes secundarios liberan núcleos recuperados cargados, que a su vez producen la mayor parte de las excitaciones e ionizaciones en el material absorbente. La principal diferencia entre las interacciones de la radiación ionizante directa e indirecta, es que la última experimenta pocas colisiones, implicando gran pérdida de energía, mientras que la primera se somete a un gran

número de interacciones, con poca pérdida de energía. Existen tres formas de que la radiación gamma interactúe con la materia y estas son (Iturbe, 2001; Díaz, 2004):

1. Efecto fotoeléctrico. En este proceso los rayos- γ pierden totalmente su energía en el choque con un electrón del átomo. Para que un electrón, pueda ser arrancado y exista el efecto fotoeléctrico, es necesario que la radiación incidente tenga al menos una energía igual a la de unión del electrón. El efecto fotoeléctrico es más probable cuando el electrón está más fuerte unido, es decir, la probabilidad de que se lleve a cabo en electrones de la capa K es mayor que con electrones de capas más externas. El hueco generado es ocupado por otro electrón de un orbital exterior, lo que produce la emisión de un rayo-X o la energía es transferida a un electrón cercano al núcleo y expulsándolo, este proceso es conocido como Efecto Auger.

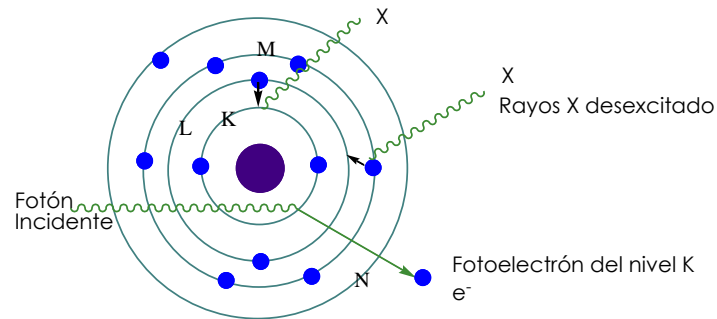


Figura 5. Interacción fotoeléctrica de los fotones con la materia.

2. Efecto Compton. Este efecto es una interacción elástica entre el fotón incidente y un electrón considerado libre, al ser muy grande la energía del fotón respecto a la energía de ligadura del electrón en el átomo. El fotón y solo cede al electrón con el que choca una parte de su energía, convirtiéndose en otro fotón y de menor energía, mayor longitud de onda y en consecuencia menor frecuencia.

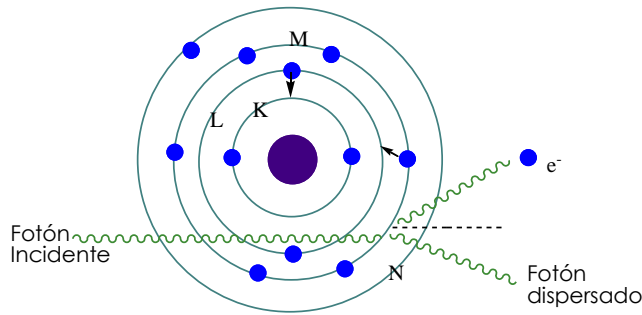


Figura 6. Efecto Compton en la interacción de los fotones con la materia.

- Producción de pares. Al colisionar, el fotón con el campo magnético del núcleo es absorbido totalmente. Se produce una conversión de energía en materia y aparecen en su lugar un electrón y un positrón. Debido a que la energía necesaria para crear masas de estas partículas es de 1.02 MeV, esta tendrá que ser la energía mínima del fotón incidente para que se produzca la formación de pares.

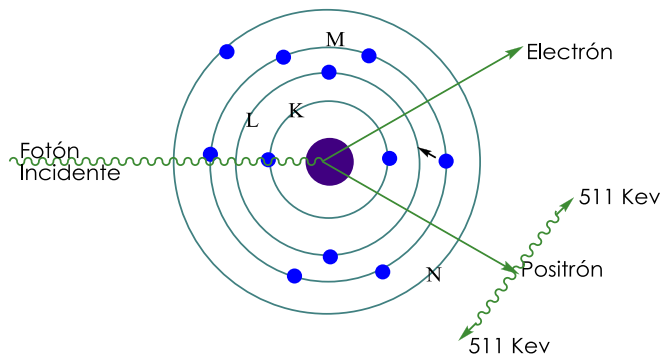


Figura 7. Formación de pares.

La radiación ionizante es una herramienta poderosa en el procesamiento de polímeros industriales y en la esterilización de productos alimenticios y médicos. Las fuentes deben ser capaces de proporcionar la dosis requerida, con una tasa de dosis alta para un rendimiento adecuado. Igualmente la dosis absorbida se debe distribuir uniformemente por todo el material.

3.2.3 Fuentes de radiación

Los radionúclidos ^{60}Co y ^{137}Cs emiten rayos- γ que se utilizan en la investigación y tratamiento con irradiación (Navarrete, 1979).

En el Cesio-137 (CsCl) el 92% de los átomos presentes decaen por emisión de partículas β^- con energía máxima de 0.514 MeV a bario-137m, un estado excitado o metaestable, con vida media de 2.6 minutos, el cual sufre una transición isomérica y lanza un rayo- γ de 0.66 MeV para alcanzar su estado estable. El 8% restante emite partículas β^- de energía máxima 1.17 MeV, cayendo directamente a este estado estable. Su vida media es de 30 años.

El Cobalto-60 (metálico) es formado a partir de bombardear un átomo de Cobalto-59 con una fuente de neutrones, una vez formado decae a níquel-60 mediante la emisión de 2 partículas β^- . Éste, excitado o metaestable, alcanza su estado base por emisión de 2 rayos- γ de 1.173 MeV y 1.332 MeV. Su vida media es de 5.24 años.

Aceleradores de electrones, donde fuerzas electromagnéticas aceleran electrones para formar electrones energéticos. La salida del haz de electrones puede ser continua o pulsada.

3.2.4 Efectos de la radiación en los polímeros

Uno de los efectos más importantes de la radiación en polímeros es la formación de entrecruzamiento o reticulación, es decir, enlaces covalentes carbono-carbono en moléculas de cadena larga. Un número moderado de estos entrecruzamientos puede mejorar las propiedades físicas de los polímeros, teniendo así un mayor rendimiento. Sin embargo, a muy altas densidades de reticulación, los materiales pueden volverse rígidos y quebradizos. El otro efecto que puede causar la irradiación es el rompimiento de enlaces, es decir su degradación, lo que lleva al rompimiento de las macromoléculas (Clegg, 1995). Este proceso por lo general produce efectos nocivos en los polímeros, ya que los puede volver blandos y débiles. En la mayoría de los casos, estos dos efectos, la

reticulación y la degradación, ocurren simultáneamente (Figura 8), esto depende de la estructura química, aunque uno predomina sobre el otro.

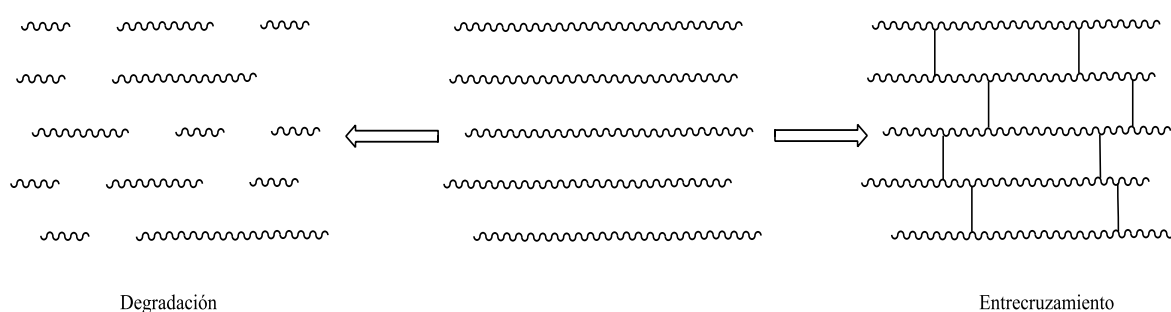


Figura 8. Esquema en el cual se muestra los fenómenos de degradación y entrecruzamiento, que ocurren en un polímero al someterse a irradiación.

El efecto de irradiación en las redes, en comparación con polímeros lineales, depende de si la ruptura o la reticulación predomina. La reticulación puede producir fragilidad con dosis altas, mientras que la ruptura conducirá a la interrupción de la red y a la formación de moléculas pequeñas.

Otros efectos que se producen durante la irradiación son la formación de dobles enlaces y eliminación de productos gaseosos por radiólisis. Igualmente cuando se lleva a cabo la irradiación en presencia de oxígeno, se producen reacciones químicas adicionales, tales como la formación de peróxidos que llevan a la producción de grupos carbonilo.

La especie reactiva primaria que participa en la química de radiaciones en macromoléculas es el radical libre. Estas son especies que tienen un electrón no apareado, resultante del rompimiento de un enlace químico (como lo son -C-C-, -C-H, -C-O, o cualquier otro enlace). Los radicales pueden dar lugar a cambios estructurales moleculares, como lo es la formación de nuevos enlaces y así resultar el entrecruzamiento. Si los materiales son irradiados en aire, los radicales libres pueden llegar a ser atrapados por largos periodos en regiones cristalinas del polímero, ya que aquí la solubilidad del oxígeno es baja. Pero se puede dar la reacción días después de la irradiación, puede ocurrir debido a una migración lenta de los radicales a regiones amorfas en donde se disuelve el O₂.

También un radical libre puede reaccionar en cadena en distintos sitios dentro de la red del polímero. El mecanismo propuesto por el cual un radical libre se mueve dentro de una matriz polimérica puede ser inter- o intramolecular, con un salto de átomo de hidrogeno.

Existen enlaces y grupos químicos que son sensibles a las reacciones inducidas por la radiación, como lo son -COOH, -C-X (X = -Cl, -F), -SO₂-, -NH₂, -C=C-. Igualmente existen grupos resistentes a la radiación, los grupos aromáticos son los que proporcionan esta característica (Reichmanis, 1989), por lo que pueden ser usados como grupos protectores a la radiación, llamados “antirads”. Aún no han sido ampliamente estudiados los compuestos aromáticos en los polímeros. La combinación de grupos sensibles y grupos resistentes es interesante en este campo.

En general podemos clasificar los cambios moleculares ocurridos en los polímeros que se dan por las reacciones inducidas por la radiación:

- I. Entrecruzamiento de la cadena, que causa aumento en el peso molecular. La reticulación continua de moléculas da como resultado la formación de una red macroscópica y entonces el polímero ya no es completamente soluble, la fracción soluble disminuye con la dosis de radiación.
- II. Rompimiento de la cadena, lo que provoca disminución en el peso molecular. Muchas propiedades de los polímeros son dependientes de peso molecular, y cambian sustancialmente debido al rompimiento de las cadenas.
- III. Pequeños productos moleculares, resultan del rompimiento del enlace seguido de abstracción o de combinación de reacciones, estos pueden dar información valiosa sobre el mecanismo de degradación. Productos gaseosos, como CO₂, pueden quedar atrapados en el polímero y esto puede producir grietas y fisuras.
- IV. Cambios estructurales en el polímero pueden causar cambios significativos en las propiedades de los materiales.

La pérdida de cristalinidad es provocada por la radiación, ya que hay ruptura de las regiones cristalinas, aunque pequeños aumentos son observados a

dosis bajas, atribuido al rompimiento de las moléculas de unión, la reducción de peso molecular de moléculas del polímero en las regiones amorfas.

3.2.4.1 Determinación del rendimiento de radioquímico de reticulación

Hay cuatro métodos para la determinación de rendimientos radioquímicos de reticulación y están basados en la teoría cinética de alta elasticidad y la teoría de formación de redes, los métodos son (Ivanov, 1992):

- a) El peso molecular del polímero inicial y el contenido de la fracción sol (o gel) del polímero irradiado.
- b) El equilibrio de hinchamiento de muestras entrecruzadas irradiadas.
- c) Dependencia de tensión-deformación.
- d) Relajación de la tensión.

Al aplicar estos métodos en la práctica se tienen restricciones que afectan la precisión. Las restricciones más importantes son:

- i. La teoría cinética de alta elasticidad supone la existencia de una red tridimensional ideal y no tiene en cuenta los defectos de las redes.
- ii. Esta teoría es válida solo para polímeros que están en un estado altamente elástico, es decir, en el rango de temperatura inferior o igual a la temperatura de fusión de la fase cristalina.
- iii. Se supone que la formación y ruptura de los enlaces químicos en el tratamiento de irradiación del polímero se lleva a cabo con la ley de probabilidades. Pero en condiciones reales, enlaces cruzados en las regiones cristalinas y amorfas del polímero se distribuyen de forma diferente.
- iv. La determinación de la densidad de la red se lleva generalmente a temperatura ambiente o temperaturas más altas. En este caso, los cambios estructurales observados en el polímero no sólo puede ser debido a la acción de la radiación, también pueden aparecer durante el calentamiento del polímero.

Análisis Sol-Gel. Este método se basa en la determinación del contenido de la fracción de sol o de gel en el polímero irradiado y de la dosis absorbida de la gelificación, D_g (D_g en kGy), dado que los dos procesos ocurren simultáneamente.

La extracción de la parte soluble (sol) se lleva a cabo hasta que se alcance una masa del gel constante. D_g se determina mediante la extrapolación de contenido del gel cero [2]. Cuando los polímeros se someten a radiación ionizante, se observa generalmente reticulación y degradación de la cadena. Los procesos en última instancia, causan la formación de un gel insoluble, predominando así la reticulación sobre la degradación. Charlesby y Pinner (Charlesby, 1960) obtuvieron primero una expresión simple relacionando fracción sol, s , con la dosis absorbida, D :

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 \mu_{2,0} D}$$

Donde p_0 es la densidad de degradación (probabilidad de degradación), es decir, el número medio de cadenas degradadas por unidad de monómero y por unidad de dosis, q_0 es la densidad de reticulación (probabilidad de reticulación), es decir, la proporción de unidades de monómero reticuladas por unidad de dosis, y $\mu_{2,0}$, es el grado inicial de polimerización promedio en peso (calculado a partir del peso molecular del polímero entre el peso molecular de la unidad repetitiva).

El rendimiento radioquímico de reticulación se calcula a partir de la ecuación de Charlesby:

$$G_C = 0.48 * 10^6 \frac{q_0}{w}$$

El rendimiento radioquímico de degradación se calcula como:

$$G_S = 0.96 * 10^6 \frac{p_0}{w}$$

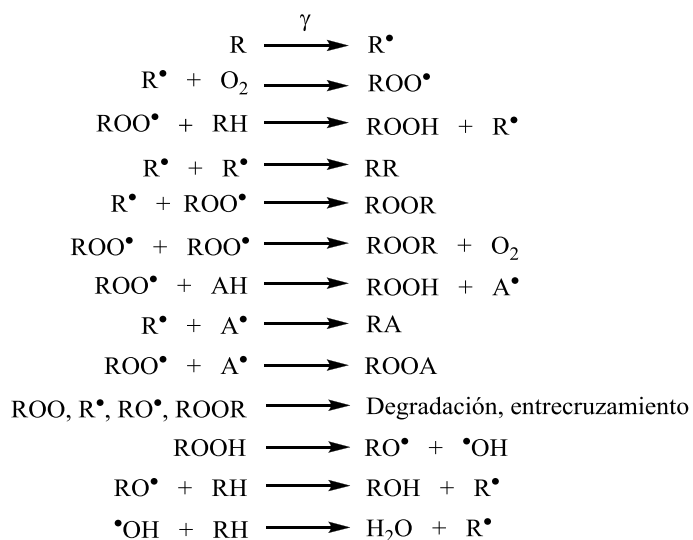
Donde w es el peso molecular promedio en peso del polímero inicial. Con p_0 y q_0 son las fracciones de unidades de cadena degradada y reticulada, respectivamente, por unidad de dosis absorbida.

G_C se expresa por el número de unidades monoméricas del polímero reticulado sobre la absorción de 100 eV de energía. G_S se expresa como el número

de unidades monoméricas del polímero degradado sobre la absorción de 100 eV de energía.

3.2.4.2 Efecto de oxidación

Cuando el oxígeno está presente reacciona rápidamente con los radicales producidos por la irradiación (Clegg, 1991). Como resultado, las vías de reacción de radicales libres y los productos de reacción moleculares están dominados por la química de oxidación y estas diferencias se reflejan en los cambios de las propiedades físicas. Las reacciones de oxidación de radicales básicos tienen lugar en los polímeros orgánicos como se muestra:



Las diferencias sobre las propiedades físicas de los materiales irradiados bajo condiciones oxidantes frente condiciones no oxidantes son a menudo, grandes. La participación del oxígeno en la química de radicales libres a menudo resulta en reacciones que conducen a la mejora de los rendimientos de rompimiento de cadena.

Aunque también se puede producir la reticulación oxidativa, dando paso a entrecruzamientos peróxidicos (-C-O-O-C-) entre las cadenas que son térmicamente lábiles. Con frecuencia, la resistencia a la radiación de los materiales poliméricos es mucho menor en condiciones oxidantes.

Otro efecto es el comportamiento de la degradación en ambiente oxidativo, debido a los factores ambientales, como son el tiempo y la temperatura, al igual que la razón de dosis y los efectos posteriores a la irradiación.

3.2.4.3 Efecto de la resistencia a la radiación

Se deben tener en consideración otros factores distintos a la radiación para elegir un polímero que sea resistente a ésta, algunas de esas son propiedades mecánicas (elasticidad, dureza, resistencia al impacto, temperatura de transición vítrea), el costo, maleabilidad, toxicología y compatibilidad con el disolvente (Reichmanis, 1989).

El método más usado para mejorar la resistencia de los polímeros a la radiación es mediante la incorporación de moléculas, aditivos, a veces llamados “antirads”. Alterar la cristalinidad o la rigidez de la matriz polimérica también puede tener influencia sobre la resistencia de un material sobre la degradación inducida por la radiación.

Las moléculas que disipan la energía proveniente de la radiación son generalmente compuestos aromáticos. La energía de excitación depositada dentro de la matriz polimérica dada por la absorción de radiación puede migrar y los compuestos aromáticos pueden actuar como trampas.

Las moléculas pueden estar unidas de forma covalente a las macromoléculas (por injerto o por copolímeros). Estudios han demostrado una reducción en el rendimiento de diversos procesos químicos inducidos por la radiación mediante la incorporación de compuestos aromáticos policíclicos en una matriz polimérica. Se ha observado que el grado de protección contra la radiación es mayor para moléculas aromáticas más grandes y con mayor resonancia. La eficiencia de los polímeros de injerto y copolímero se han atribuido a que los sitios aromáticos son molecularmente dispersos.

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Este método es utilizado para la determinación de la composición de polímeros. Esta técnica identifica los componentes de una muestra comparando su espectro con uno de referencia. Los espectros aparecen cuando las moléculas experimentan transiciones electrónicas, correspondientes a dos energías internas diferentes (Skoog, 2008). Éstas están asociadas a la frecuencia de la radiación emitida o absorbida con la siguiente relación $\Delta E = hv$. La frecuencia en la que el espectro infrarrojo está determinado de 12,800 a 10 cm^{-1} , y se divide en infrarrojo cercano (12,800 a 4,000 cm^{-1}), medio (4,000 a 200 cm^{-1}) y lejano (200 a 10 cm^{-1}).

3.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Esta técnica es común para llevar a cabo la determinación de transiciones de fase en compuestos inorgánicos y poliméricos. Este método consiste en proporcionar un flujo de calor, a velocidad constante, a la muestra y a un material de referencia, el cual está hecho de composición conocida, el cual no debe sufrir cambios en el intervalo de temperatura que se trabaja. La muestra es colocada en una charola cerrada herméticamente para impedir cambios de humedad. La velocidad de calentamiento generalmente usada es de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bajo atmosfera de nitrógeno. La muestra debe tener un peso de entre 5 y 10 mg.

La señal que registra es la diferencia de calor que se debe suministrar a la muestra y a la referencia para mantener la misma temperatura en ambas. Si la muestra tiene una capacidad calorífica mayor que la referencia, habrá que suministrarle más calor para mantener constantes las temperaturas. Los cambios detectados son endotérmicos o exotérmicos y están en función de la temperatura. Se pueden determinar la temperatura de transición vítrea, T_g , y la temperatura de fusión, T_m .

La T_g es la temperatura en la que se da un cambio en el polímero pasando de un estado vítreo (sólido, rígido y duro) a un estado donde moléculas tienen

mayor movilidad y se vuelve más elástico. La T_m es la temperatura a la cual la cantidad de calor suministrada es suficiente para romper la red cristalina y fundir así el polímero. Pero debido a las imperfecciones de estos, la fusión se produce en un rango amplio de temperatura, típicamente de 10 – 20 °C. En los polímeros para que se de este fenómeno debe tener una estructura cristalina o semi-cristalina.

3.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En este análisis la masa de una sustancia y cualquier cambio que ésta presente está asociada a un estímulo de calor (Sandler, 1998). Se mide como una función del tiempo o temperatura, mientras que la muestra se somete a un programa de temperatura controlada, en este caso con una rampa de 10 °C/min.

La muestra es colocada en el horno mientras está suspendida de un brazo de una balanza en equilibrio, donde se registra los cambios de peso que tiene la muestra. Los cambios son debidos a la ruptura y/o formación de diversos enlaces.

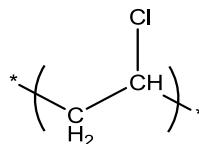
4. Desarrollo experimental

4.1 Propiedades de los compuestos empleados.

Para poder llevar a cabo la parte experimental de esta tesis fue necesario tener la información suficiente de las propiedades químicas y físicas de los reactivos utilizados para llevar a cabo la síntesis de las películas de PVC así como de los antirads (Aldrich, 2006) [3].

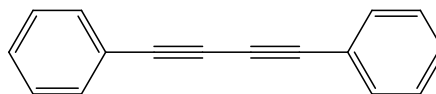
❖ Poli (cloruro de vinilo)

- Peso molecular (unidad repetitiva): 62.5 g/mol
- Temperatura de fusión (T_m): 212 – 310 °C
- Temperatura de transición vítrea (T_g): 81 °C
- Cristalinidad: 69 %
- Solventes del PVC: Metiletilcetona, ciclohexanona, dimetilformamida (DMF), tolueno, nitrobenzeno, dimetilsulfóxido, acetona/disulfuro de carbono.
- No solventes del PVC: Alcoholes, hidrocarburos, acetona, ácidos no oxidantes.
- Estructura molecular del PVC:



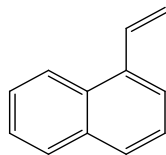
❖ 1,4 – Difenilbutadiino (DPB)

- Peso molecular: 202.25 g/mol
- Punto de fusión (T_m): 86 – 87 °C
- Apariencia física: Cristales o agujas blancas o amarillas pálidas.
- Estructura molecular:



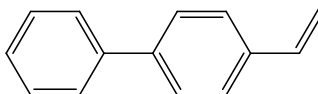
❖ 2 – Vinil naftaleno (2-VN)

- Peso molecular: 154.21 g/mol
- Temperatura de fusión (T_m): 64 -68 °C
- Apariencia física: Polvo cristalino beige ligeramente blanco.
- Estructura molecular:



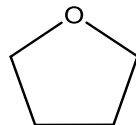
❖ 4 – Vinilbifenil (4-VBP)

- Peso molecular: 180.25 g/mol
- Temperatura de fusión (T_m): 119 – 121 °C
- Apariencia física: Polvo cristalino de coloración café.
- Estructura molecular:



❖ Tetrahidrofurano (THF)

- Peso molecular: 72.11 g/mol
- Densidad: 0.889 g/mL
- Punto de ebullición: 65 – 67 °C
- Estructura molecular:



4.2 Preparación e irradiación de las películas de PVC

4.2.1 Preparación de las películas de PVC.

Se utilizó un PVC en polvo, distribuido por Sigma-Aldrich (sindiotáctico, peso molecular 110000 y 69% de cristalinidad). Para la formación de las películas se utilizó una cantidad de 1.25 g de PVC para cada una, disuelta aproximadamente en 16 mL de THF. Esta disolución una vez homogeneizada se

colocaba en una caja de Petri para la evaporación lenta y a temperatura ambiente del THF. El remanente que pudo haber quedado fue removido bajo vacío.

Las películas modificadas con antirad, se sintetizaban de la misma manera, solo agregando el porcentaje en masa que se requería, a la disolución de PVC en THF. Los porcentajes que se utilizaron fueron de tres y cinco, de cada uno de los antirads.

4.2.2 Irradiación de muestras de PVC

Las películas fueron cortadas en partes más pequeñas, alrededor de 1cmX5cm, estas se colocaron en un tubo de ensaye abierto, por lo que las condiciones de radiación serian a temperatura ambiente y en atmosfera de aire. Se llevaron a la unidad de radiación, el Gammabeam 651 PT, ubicada en el Instituto de Ciencias Nucleares, está es una cámara que en su interior tiene una piscina con agua para poder blindar de la exposición de la radiación gamma que se produce. El agua de esta piscina es recirculada y tratada mediante resinas iónicas. En su interior se encuentran distintas barras de Co^{60} que emiten radiación con distintas razones de dosis. En el caso de estas muestras, tuvieron razones de dosis que oscilaron de entre 16 y 10 kGy/h.

Las dosis aplicadas para las muestras fueron de 200, 400, 600, 750, 1000, 1500, 2200 y 3000 kGy. Los tiempos necesarios para llevar a cabo esta parte son relativamente largos. Una vez terminada la dosis aplicada a cada muestra se procedió a caracterizarla.

4.3 Pruebas de caracterización

Para conocer la resistencia que puedan tener las películas de PVC modificadas, se procederá a caracterizarlas, al igual que las películas no modificadas. Se llevaron a cabo las siguientes pruebas:

- Viscosimetría (Obtención de peso molecular)
- Porcentaje de reticulación (Gelificación)

- Espectroscopia de infrarrojo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- Análisis termogravimétrico (TGA)

4.3.1 Caracterización mediante viscosimetría

Se lleva a cabo con un viscosímetro Ubbelohde (Figura 9) sumergido en un baño con una temperatura constante de 25 °C. El viscosímetro Ubbelohde consta de tres tubos de vidrio por los que se introduce el líquido (3), para que llegue al recipiente de reserva (5). Se tapa el tubo (1) y se succiona por el tubo (2), hasta que la muestra llegue a la bola de avance del líquido (7), se deja correr la muestra y en el momento que pase la marca M_1 se comienza a tomar el tiempo hasta que pase la marca M_2 situada debajo de la bola de medida (6). El líquido baja por un capilar (4) ubicado en la parte inferior del tubo (2), el capilar termina en la parte inferior (8), en un casquete esférico. Las muestras que se sometieron a esta caracterización son las irradiadas de 200 a 750 kGy, al igual que las muestras no irradiadas. Las muestras con dosis mayores a 750 kGy no fueron tratadas con esta técnica debido a que presentaron formación de gel y no era posible a través de esta caracterización medir su viscosidad.

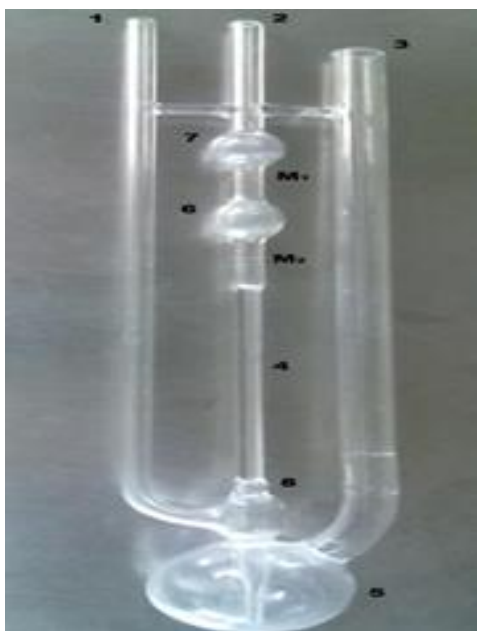


Figura 9. Viscosímetro Ubbelohde.

Se lleva a cabo la siguiente metodología:

1. Se adicionan 10 mL del disolvente (THF), se mide el tiempo que tarda en recorrer las marcas del viscosímetro, este tiempo será t_s . El viscosímetro se lava y se seca.
2. Se disuelve alrededor de 1g de muestra en 10 mL de THF y se agrega al viscosímetro.
3. Se mide el tiempo en que recorre las marcas, hasta tener al menos 2 medidas con tiempos iguales, este será t_M .
4. Se agregan 2 mL de disolvente, cambiando así la concentración. Se deja estabilizar a la temperatura del baño. Se vuelve a medir el tiempo de caída por triplicado o más, hasta tener medidas iguales.
5. Se agregaran 2 mL (14 mL de THF), se repite la misma operación.
6. Se vuelve a 2 mL agregar de disolvente (volumen de 16 mL), repetir la operación.
7. Tratar los datos obtenidos y calcular la viscosidad intrínseca de la muestra.

Para calcular la viscosidad intrínseca se calculara la viscosidad relativa η_{rel} t_M/t_s , y la viscosidad específica η_{sp} . De estas podemos obtener la viscosidad inherente η_{inh} y la viscosidad reducida.

$$\text{Viscosidad relativa} \quad \eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t_M}{t_s}$$

$$\text{Viscosidad específica} \quad \eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{t_M - t_s}{t_s}$$

$$\text{Viscosidad reducida} \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{rel} - 1}{\text{Concentración}} = \frac{\eta_{sp}}{\text{Concentración}}$$

$$\text{Viscosidad inherente} \quad \eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{\text{Concentración}}$$

Se representa conjuntamente la viscosidad inherente y la reducida frente a la concentración del polímero disuelto y se realizan las regresiones lineales correspondientes a los puntos obtenidos. La viscosidad intrínseca será el valor medio de las ordenadas en el origen de ambos ajustes.

Una vez conocida la viscosidad intrínseca del sistema, se puede determinar el peso molecular promedio mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.

$$\text{Ecuación de Mark – Houwink – Sakurada} \quad [\eta] = k \cdot (M_v)^a$$

Donde K y a son denominadas constantes Mark-Houwink y dependen del polímero, del disolvente y la temperatura. Estos valores si el sistema polímero-disolvente es nuevo, los parámetros K y a se deben obtenerse de forma experimental. Cuando ya se han estudiado, los valores están reportados en la bibliografía. En este caso los valores reportados para el sistema PVC-THF a 25 °C son:

$$K = 15 \cdot 10^{-3} \text{ ml/g y } a = 0.77 \text{ correspondientes a } M_n$$

$$K = 10.87 - (1.67 \cdot 10^{-4}) \cdot T \text{ mL/g y } a = 0.851$$

$$K = 10.86 \cdot 10^{-3} \text{ mL/g y } a = 0.851 \text{ correspondientes a } M_w$$

Se grafica en función de la concentración y se extrapola a concentración cero.

4.3.2 Porcentaje de reticulación

Para obtener el porcentaje de entrecruzamiento o reticulación se realizaron pruebas de solubilidad de las películas de PVC irradiadas, ya que una vez iniciado el proceso de reticulación (formación de cadenas tridimensionales) las muestras no se disolverán por completo y quedara una fracción insoluble a la que se llamara gel. El proceso que se sigue para obtener los valores de porcentaje para las muestras irradiadas a diferentes dosis (que van a partir de 1000 a 3000 kGy), es el mostrado a continuación:

1. Disolver una porción de aproximadamente 0.1 g de muestra en la cantidad suficiente de disolvente (THF).
2. Dejar en el disolvente alrededor de 48 horas para que disuelva el PVC no reticulado.
3. Pesar un shot (filtro de fibra de vidrio) (Figura 10), donde se filtrara la muestra.

4. Filtrar la muestra y poner en un desecador durante 24 horas.
5. Concluidas las 24 horas en el desecador colocarlo en la estufa de vacío durante 1 hora.
6. Pesar el shot con la muestra. Meterla a la estufa de vacío.
7. Repetir la operación hasta peso constante.
8. Obtener la masa del gel obtenido por diferencia de masa entre el shot con muestra y la masa del shot sin ella.
9. Calcular el porcentaje de gel.

$$\%gel = \frac{m_r}{m_i} \times 100$$

Donde m_i es la masa inicial de la muestra, m_r es la masa residual que quedo en el shot.



Figura 10. Filtro tipo shot en donde se filtraron las muestras gelificadas.

Para calcular la dosis de iniciación de gel o D_g , y las fracciones de unidades de cadena reticulada (q_0) y degradada (p_0), por unidad de dosis absorbida, se utiliza la ecuación de Chalerby-Pinner:

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 \mu_{2,0} D}$$

Debido a que tiene la forma de una recta de la forma $y=mx+b$, donde y es $s + \sqrt{s}$; b es p_0/q_0 ; x es $1/D$ (D en Mrad); y m es $1/q_0\mu_{2,0}D$. Por lo que al graficar los datos se obtienen los valores de D_g , q_0 y p_0 . Cuando $s + \sqrt{s} = 2$, podemos deducir el valor de D_g , mientras que para el valor de p_0/q_0 , que es la ordenada al origen, despejar q_0 del valor de la pendiente y así obtener el valor de ambas.

Una vez obtenidos estos datos podemos calcular los valores de los rendimientos radioquímicos de reticulación (G_C) y de degradación (G_S), con las siguientes ecuaciones:

$$G_C = 0.48 * 10^6 \frac{q_0}{w} \qquad G_S = 0.96 * 10^6 \frac{p_0}{w}$$

Donde w es el peso molecular del monómero.

Para poder cuantificar la protección que los antirads ofrecen, se calcula el factor de protección, (p), como una función del rendimiento radioquímico de reticulación G_C con la siguiente ecuación:

$$p = \frac{G_{C,PVC} - G_C}{G_{C,PVC}}$$

Donde $G_{C, PVC}$ es el rendimiento radioquímico del polímero inicial, PVC, y G_C , corresponderá al rendimiento radioquímico del polímero con el agente antirad correspondiente.

Para calcular el valor de probabilidad de reticulación, (q), del PVC y de las mezclas con los antirads en las distintas dosis de radiación, con este factor comparar la efectividad de cada antirad, la ecuación según Charlesby es:

$$q = \frac{w}{Mc}$$

Donde Mc es el peso molecular entre cadenas reticuladas y se calcula mediante a siguiente ecuación:

$$Mc = \frac{0.48 * 10^6}{G_C D}$$

Donde D está dada en Mrad; G_C es el valor dado para cada muestra.

4.3.3 Caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR)

Se realizó en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT) equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con punta diamante. Para llevar a cabo la caracterización fue necesario colocar la muestra sobre el la ventana de diamante y ejercer presión sobre la muestra hasta que las señales que se muestran en el espectro de infrarrojo sean claras, comenzando entonces el análisis con un total de 16 barridos.

Las muestras se analizaron en un rango de número de onda de 650 a 4000 cm^{-1} . Se realizaron lecturas a las muestras sin irradiar y a las irradiadas a dosis de 600, 1500 y 3000 kGy, para el PVC no modificado y cada distinto antirrad.

4.3.4 Caracterización mediante análisis termogravimétrico (TGA)

El desarrollo de estos experimentos fue llevado a cabo en un TGA Q50, TA Instruments, bajo una atmosfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, programando una rampa de calentamiento hasta la temperatura de 650 $^{\circ}\text{C}$. Se realizaron los siguientes pasos para llevar a cabo cada medición:

1. Se calibra el equipo, utilizando una charola vacía y limpia, se coloca en una plataforma del equipo y a continuación se selecciona la opción "TARE" del programa para uso del equipo.
2. Hecha la acción de calibrar, se coloca una porción de muestra, de entre 5 y 10 mg (el equipo determina el peso de la muestra).
3. Se hace un precalentamiento hasta 150 $^{\circ}\text{C}$ para eliminar la posible humedad que pueda contener la muestra.
4. Una vez hecho el precalentamiento se procede a enfriar el equipo y volver a calibrarlo.
5. Ya recalibrado se coloca otra vez la muestra y se lleva hasta la temperatura programada de 650 $^{\circ}\text{C}$.
6. El equipo determina la pérdida de peso en función de la temperatura, el software del equipo muestra un termograma.

4.3.5 Caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se utilizó para esta parte un equipo de calorimetría diferencial de barrido TA Instruments 2010 en el cual se introducían unas charolas herméticas de aluminio, que contenían la muestra en turno a caracterizar, de alrededor de 10 mg. Las muestras fueron llevadas desde temperatura ambiente a una temperatura de 300 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ ya definida.

5. Resultados y Análisis

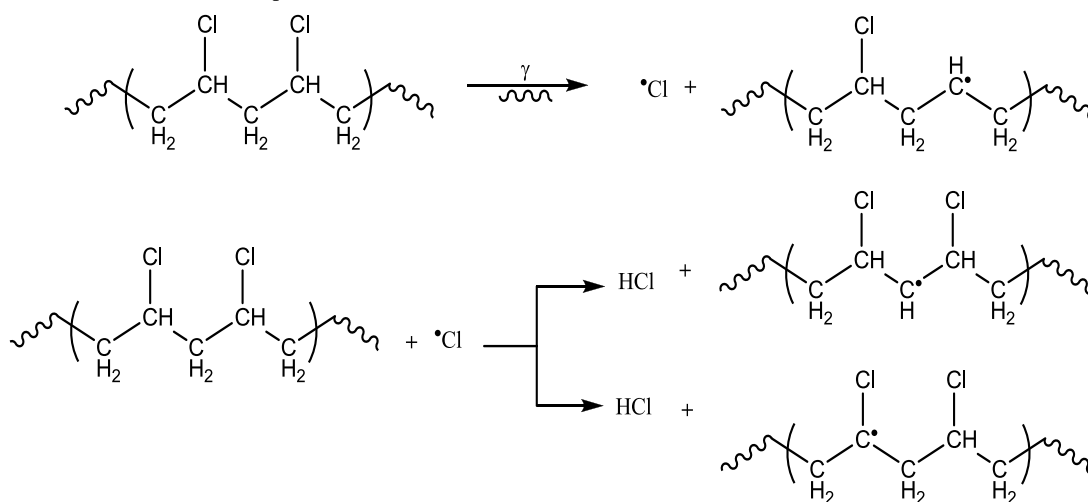
5.1 Entrecruzamiento y degradación de películas de PVC irradiadas a altas dosis de radiación gamma.

La irradiación de las películas de PVC y las mezcladas con los agentes antirad, fue llevada a cabo con rayos gamma obtenidos de una fuente de ^{60}Co bajo una atmosfera de aire. Éstas presentan fenómenos de entrecruzamiento y de degradación, ambos al mismo tiempo, aunque uno prevalece sobre el otro en las distintas dosis que se sometieron las películas (Colombani, 2006).

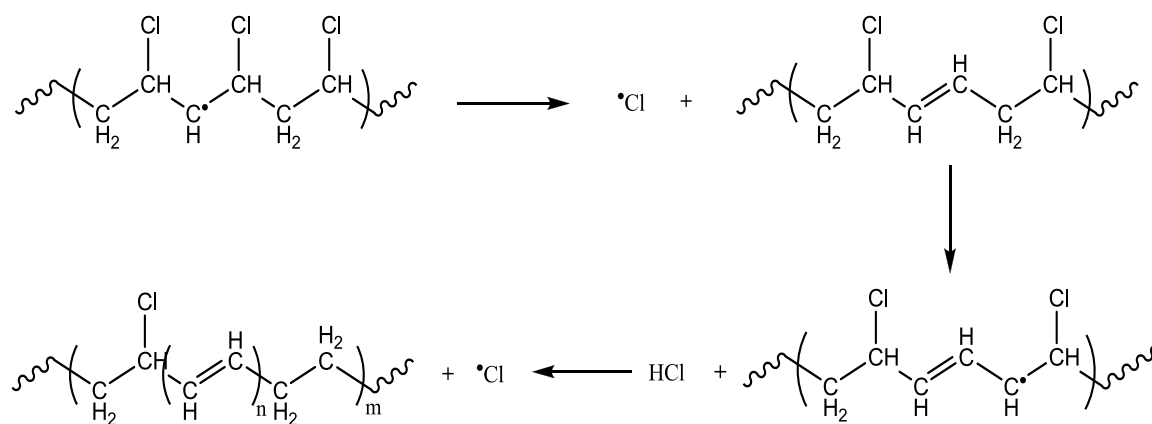
5.1.1 Reacción de entrecruzamiento del PVC a altas dosis.

Debido a las altas dosis de radiación a las que es sometido el PVC se da una ruptura homolítica formando radicales alquilo, radicales cloro y radicales hidrógeno, los radicales alquilo pueden ser terciarios y secundarios. Éstos productos provenientes de la ruptura pueden reaccionar entre si dando como subproductos compuestos en fase gaseosa, como lo son cloruro de hidrogeno, hidrogeno, metano y también pueden formar dióxido de carbono y monóxido de carbono en menor cantidad (Lawton, 1961; Colombani, 2007; Wang, 1999). Generados los radicales alquilo, estos formarán dobles enlaces al disociar de nuevo un radical cloro y después un radical hidrógeno (que reaccionaran formando cloruro de hidrogeno), produciendo así cadenas de polienos. Los radicales secundarios reaccionaran con mayor facilidad debido a que son menos estables y más reactivos que los radicales terciarios. El entrecruzamiento se da entre las cadenas de PVC ya sea que tengan dobles enlaces o no, debido a la presencia de radicales alquilo. La formación de éstos se da desde el inicio y por consecuencia habrá posibilidad de que se entrecrucen en tal etapa. Aumentará el entrecruzamiento con el aumento de los dobles enlaces, ya que estos son sitios reactivos y reaccionaran fácilmente con los radicales existentes en otra cadena (Figura 11). De igual forma se da un aumento del entrecruzamiento a medida que aumenta la dosis de irradiación.

Formación de radicales alquilo



Secuencia de formaciones polienicas



Reacciones de entrecruzamiento

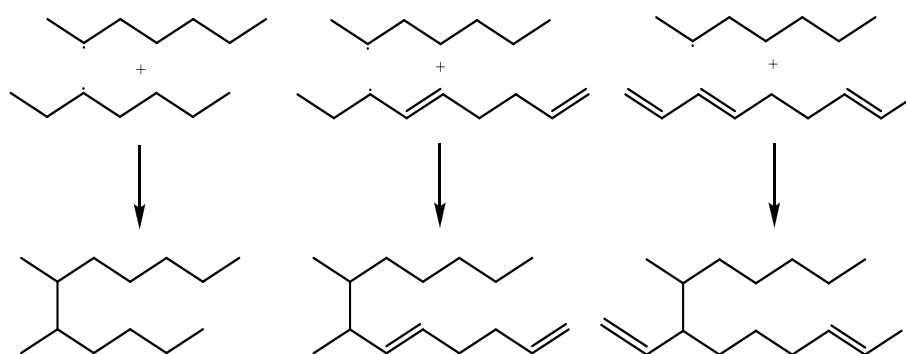
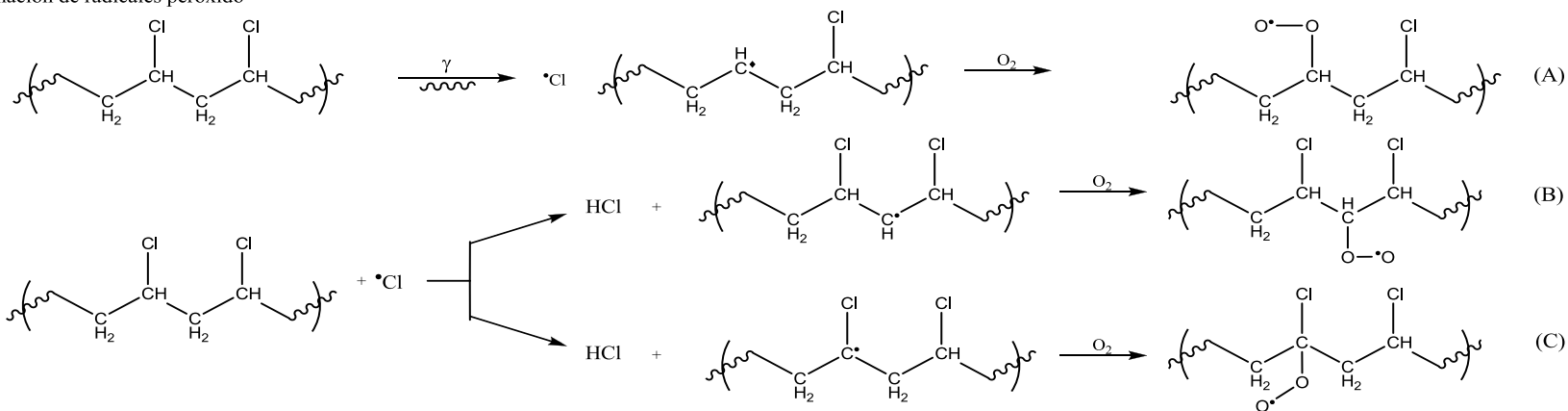


Figura 11. Pasos de la reacción de entrecruzamiento del PVC.

5.1.2 Reacción de degradación de PVC a altas dosis.

Durante las reacciones de degradación, debido a que la irradiación de las muestras de PVC se dan bajo una atmosfera de aire, se forman radicales, éstos reaccionan con las moléculas de oxígeno existentes, formando así radicales peróxido dentro de la estructura de PVC, dándose tres formas distintas de unirse covalentemente (A, B y C). Al formarse estas estructuras se puede llevar a cabo una ruptura de enlace la cual deriva en la formación de compuestos con grupos carbonilos (Colombani, 2007; Wang, 1999; Gardette, 1989). La degradación aumenta al igual que aumenta lo dosis de radiación a la que se someten las películas pero prevalece el fenómeno de reticulación o entrecruzamiento a dosis mucho más altas.

Formación de radicales peróxido



Reacciones de ruptura β

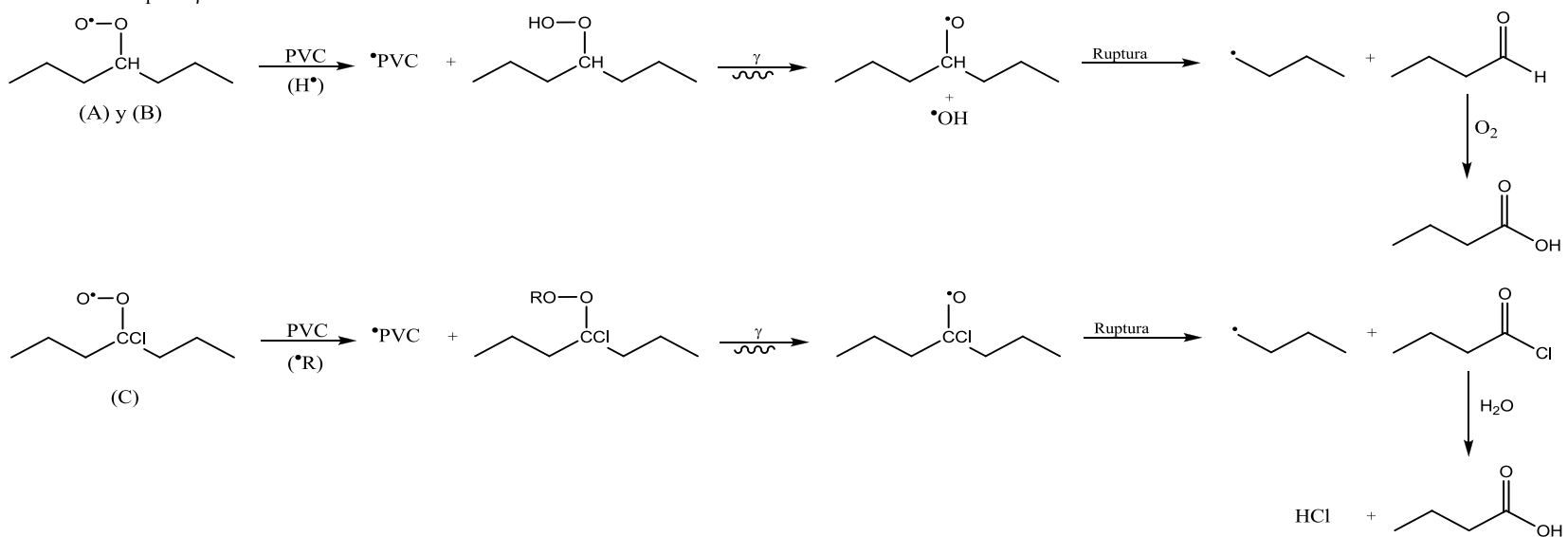


Figura 12. Pasos de la reacción de degradación del PVC. Igualmente. Formación de grupos carbonilo.

5.2 Viscosimetría

5.2.1 Cálculo de peso molecular del PVC

Para la obtención del peso molecular del polímero se realizó una medición del tiempo que tarda en recorrer el disolvente las marcas del viscosímetro. El tiempo promedio fue de 45 segundos. Después se preparó una disolución con 0.1056 g de PVC disueltos en 10 mL de THF, que se coloca en el viscosímetro Ubbelohde. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 4:

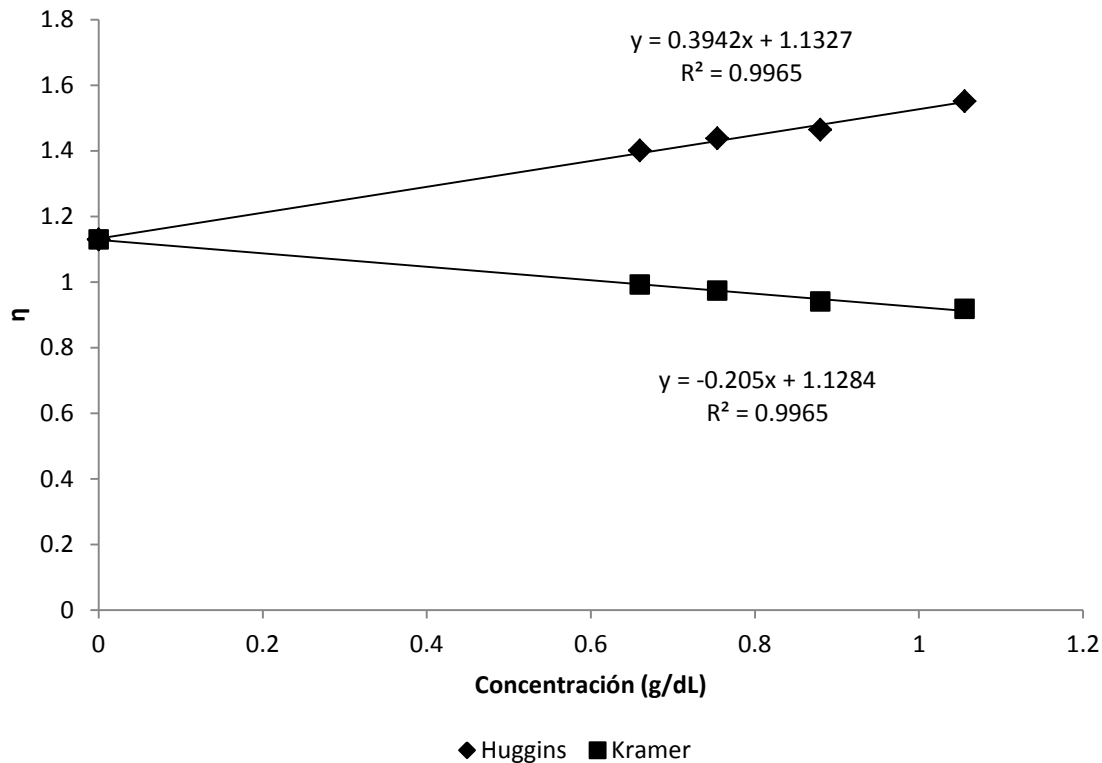
Tabla 4. Datos de concentración y viscosidad del PVC.

Volumen (mL)	Concentración (g/100 mL)	t _M (s)	η _{rel}	η _{sp}	η _{red}	η _{inh}
10	1.05600	118.7	2.64	1.64	1.55	0.918
12	0.88000	103	2.29	1.29	1.46	0.940
14	0.75429	93.8	2.08	1.08	1.44	0.973
16	0.66000	86.6	1.92	0.92	1.40	0.991

A partir de estos datos se representan gráficamente dos ecuaciones, la ecuación de Huggins (1) y la ecuación de Kraemer (2), que al estar en la misma gráfica (De Vries, 1971), se puede extrapolar en donde ambas convergen en una misma ordenada, obteniendo así el valor de la viscosidad intrínseca, expresada en dL/g.

$$\text{Ecuación de Huggins} \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H[\eta]^2 c \quad (1)$$

$$\text{Ecuación de Kramer} \quad \eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] - k_K[\eta]^2 c \quad (2)$$



Gráfica 1. Representación de las ecuaciones de Huggins y Kraemer, así como sus correspondientes ecuaciones, convergiendo en un mismo origen el cual es la viscosidad intrínseca del PVC.

Con los datos representados en la Gráfica 1 se realiza una regresión lineal y se obtienen las ecuaciones de recta derivadas, de ahí podemos calcular el valor de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ al promediar los valores de las ordenadas al origen. El valor obtenido de la viscosidad intrínseca para el PVC es $[\eta] = 1.13 \text{ dL/g}$.

Ahora se procede a calcular el valor del peso molecular con la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada, donde despejamos M_v para así obtener el valor del peso molecular.

$$M_v = \left(\frac{[\eta]}{k} \right)^{1/a}$$

Al estar las unidades de la viscosidad intrínseca en dL/g y las de la constante k en mL/g, se multiplica por la igualdad (100 mL/1 dL). Para M_w los

valores de $k = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mL/g}$ y $a = 0.77$, y para M_n los valores son $k = 10.86 \cdot 10^{-3}$ y $a = 0.851$.

$$M_w = \left(\frac{1.1305 \frac{\text{dL}}{\text{g}} * \frac{100\text{mL}}{1\text{dL}}}{15 * 10^{-3} \frac{\text{mL}}{\text{g}}} \right)^{1/0.77} = 108,467 \text{ g/mol}$$

$$M_n = \left(\frac{1.1305 \frac{\text{dL}}{\text{g}} * \frac{100\text{mL}}{1\text{dL}}}{10.86 * 10^{-3} \frac{\text{mL}}{\text{g}}} \right)^{1/0.851} = 52,583 \text{ g/mol}$$

5.2.2 Medición de la viscosidad intrínseca

Así como se hizo la obtención de la viscosidad intrínseca y del peso molecular del PVC sin modificar, también se realizó la medición para muestras irradiadas con y sin antirad. En las siguientes tablas se enlistan las distintas muestras con los valores de viscosidad intrínseca y de peso molecular, tanto las no irradiadas como las irradiadas de 200 a 750 kGy.

Tabla 5. Datos de viscosidad intrínseca y peso molecular para el PVC sin modificar.

Dosis (kGy)	Viscosidad intrínseca (dL/g)	Peso Molecular (g/mol)
-	1.1305	108,467
200	0.6626	54,196
400	0.7094	59,219
600	0.7861	67,666
750	0.8766	77,952

En esta Tabla 5 podemos ver como con una dosis de 200 kGy la viscosidad disminuye casi la mitad al igual que el peso molecular. A diferencia de esto, las siguientes muestras con mayor dosis de radiación (400, 600 y 750 kGy) aumentan tanto en viscosidad como en peso molecular debido a que los macrorradicales formados inicialmente por la radiación se recombinan para dar polímeros con mayor peso molecular y polímeros ramificados. Se observa así una relación directa en todos los casos. Relacionado con los fenómenos que pueden

ocurrirle al PVC al ser sometido a altas dosis de radiación, entonces al haber una disminución de peso molecular se puede atribuir que lo que está ocurriendo inicialmente es una ruptura de las cadenas es decir se está llevando a cabo el fenómeno de degradación, para a continuación crecer la cadena del polímero y ramificarse hasta el momento en que cada cadena este unida al menos en un punto formando una red tridimensional no soluble. Este fenómeno inicia a partir de una dosis de 400 kGy.

Tabla 6. Datos de viscosidad intrínseca y peso molecular de PVC con 5% de DPB.

Dosis (kGy)	PVC/5% DBP	
	Viscosidad Intrínseca (dL/g)	Peso Molecular (g/mol)
-	0.5610	43,665
200	0.1230	6,086
400	0.1462	7,614
600	0.2695	16,849
750	0.6578	53,692

Con los datos mostrados en la Tabla 6 se nota el cambio que presenta el PVC/5%DPB en viscosidad y peso molecular cuando es irradiado a 200 kGy es una gran disminución, aunque al aumentar a 400 kGy se tiene un ligero aumento al igual que en 600 kGy. Ya en la dosis de 700 kGy tanto la viscosidad como el peso molecular son mayores que los iniciales. Aquí también se está llevando a cabo primero una degradación y después se lleva a cabo el entrecruzamiento (Dyson, 1998). Lo anterior nos indica que hay un efecto de resistencia al proceso de reticulación debida al antirad DPB agregado.

Tabla 7. Datos de viscosidad y peso molecular para muestras de PVC con 3% y 5% de 2-VN.

Dosis (kGy)	PVC/3% 2-VN		PVC/5% 2-VN	
	Viscosidad Intrínseca (dL/g)	Peso Molecular (g/mol)	Viscosidad Intrínseca (dL/g)	Peso Molecular (g/mol)
-	0.6914	57,281	1.0482	98,331
200	0.6891	57,028	0.6779	55,827
400	0.6300	50,759	0.7001	58,218
600	0.7583	64,575	0.8098	70,333
750	0.8905	79,561	-	-

Para el caso del PVC/3%2-VN, los cambios que tiene respecto a la viscosidad y peso molecular son muy pequeños comparado con el PVC/5%DPB, la disminución se presenta hasta la dosis de 400 kGy por lo que hubo degradación, después se presenta un aumento mínimo aunque el peso molecular en la dosis de 750 kGy es mayor que el de la muestra no irradiada ocurriendo un aumento del peso molecular y mayor ramificación de las cadenas. La resistencia a la radiación con este compuesto es menor que en el caso del polímero con DPB.

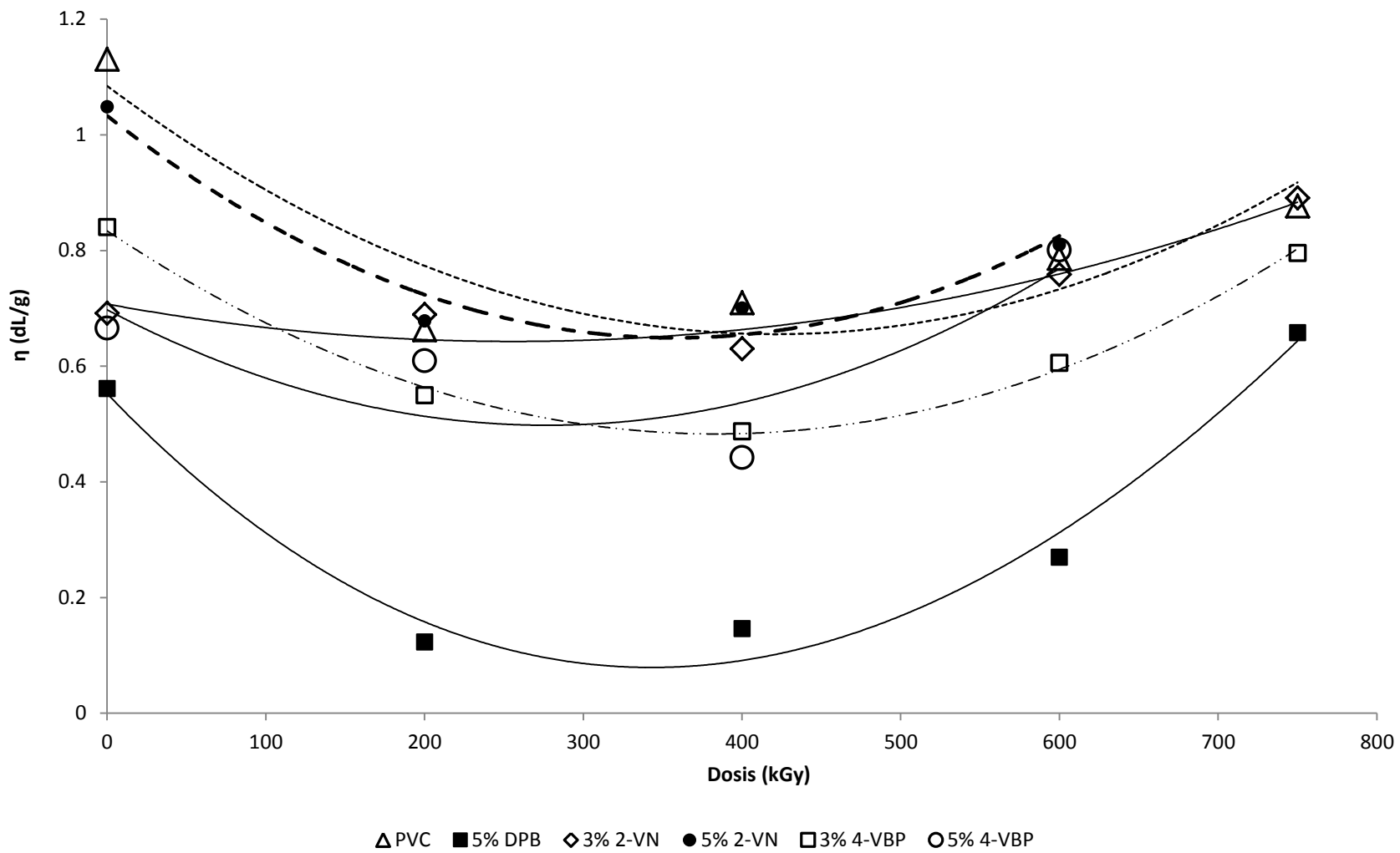
Con la muestra de PVC/5%2-VN no ocurrió lo mismo, de esta solo se obtuvieron datos hasta una dosis de 400 kGy, ya que con dosis mayores presento reticulación con lo que las muestras no se disolvieron totalmente y hubo formación de gel. Solo se obtuvo una ligera disminución en los valores de peso molecular y de viscosidad al llevarlo a una dosis de 200 kGy y un aumento con la dosis a 400 kGy hubo un aumento mínimo. La formación de gel se presenta a menores dosis que los casos anteriores, mostrando así que no hubo mayor resistencia a la radiación con la adición de este compuesto, debido a su poca miscibilidad.

Tabla 8. Datos de viscosidad y peso molecular para muestras de PVC con 3% y 5% de 4-VBP.

Dosis (kGy)	PVC/3% 4-VBP		PVC/5% 4-VBP	
	Viscosidad Intrínseca (dL/g)	Peso Molecular (g/mol)	Viscosidad Intrínseca (dL/g)	Peso Molecular (g/mol)
-	0.8402	73,780	0.6657	54,526
200	0.5497	42,527	0.6089	48,562
400	0.4870	36,338	0.4416	32,002
600	0.6056	48,221	0.8006	69,297
750	0.7955	68,718	-	-

Con la muestra de PVC/3%4-VBP la disminución se presenta hasta 400 kGy y un aumento para el peso molecular después de esta dosis. Sin embargo los pesos moleculares obtenidos con el incremento de dosis nos indican menor efecto protector a la radiación que en el caso del DPB.

Para el PVC/5%4-VBP solo se obtuvieron datos hasta 400 kGy, ya que por encima de esta dosis se propicia la formación de geles. La reticulación se inicia a dosis más bajas que en casos anteriores. Lo que se busca es un efecto protector que inhiba la reticulación, o que esta se presente a dosis mayores que para el PVC sin presencia de aditivos.



Gráfica 2. Efecto de la dosis de irradiación en el valor de viscosidad intrínseca.

En la Gráfica 2 son notorios los decrementos e incrementos mencionados de viscosidad y de peso molecular para cada una de las muestras, donde alrededor de 400 kGy la mayoría de estas comienzan a incrementar su valor. En la gráfica se observa mejor que el DPB es un mejor antirad para el PVC, ya que retarda más el incremento en peso molecular (demostrado por el cambio en viscosidad), y por tanto el inicio de formación de gel, seguido del 4-VBP.

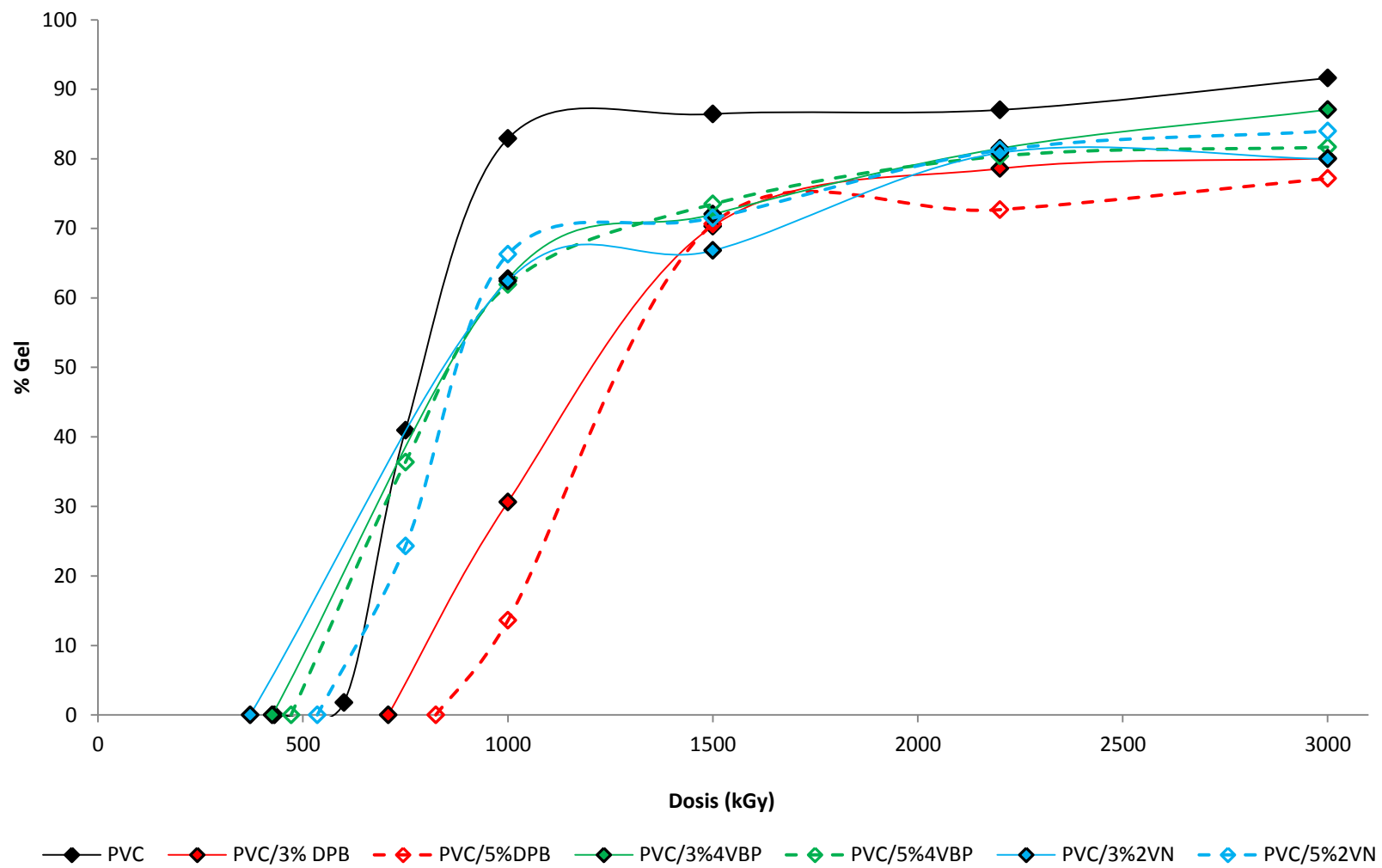
5.3 Determinación de porcentaje de gel

El PVC al ser sometido a altas dosis de radiación puede tener pérdida de sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas debido a su degradación, reticulación y formación de dobles ligaduras conjugadas debidas a la pérdida HCl. Se determina el contenido de gel para evaluar el grado de reticulación de las muestras irradiadas. En la Tabla 9 se muestran los datos de porcentaje de gel obtenidos de las muestras que presentaron un grado de reticulación (insolubilidad en su solvente normal). Se observa el menor porcentaje de reticulación para muestras con DPB, a cualquier dosis de radiación, comparada con los otros sistemas y una posible dosis de iniciación de gel mayor, arriba de 750 kGy.

Tabla 9. Datos de porcentaje de reticulación a distintas dosis de radiación.

Muestra	Dosis (kGy)					
	600	750	1000	1500	2200	3000
	Porcentaje					
PVC	1.78	40.94	82.91	86.44	87.04	91.6
PVC/3%DPB	-	-	30.63	70.31	78.59	80.06
PVC/5%DPB	-	-	13.59	70.62	72.68	77.18
PVC/3%2-VN	-	-	62.43	66.80	80.85	79.97
PVC/5%2-VN	-	24.29	66.27	71.49	81.23	83.99
PVC/3%4-VBP	-	-	62.73	72.02	81.49	87.06
PVC/5%4-VBP	-	36.36	61.89	73.48	80.38	81.67

Se grafica así el porcentaje de gel obtenido de cada muestra en función de la dosis de irradiación y observar el efecto que tiene sobre el PVC y el modificado con antirads (García, 2010; Castañeda 2007; Ratman, 1999). En la Gráfica 3 se muestra el cambio que tiene la película de PVC respecto a las del modificado con antirad, al igual que un aumento del porcentaje de gel al aumentar la dosis absorbida para todos los sistemas. Aunque los tres antirads tienen una respuesta similar con una dosis de 1500 - 3000 kGy, esta es menor que la del PVC no modificado. Para una dosis de 1000 kGy el antirad DPB tiene una mejor respuesta de resistencia a la radiación, tanto la mezcla de 3% como la de 5%, siendo esta última la que menor porcentaje de gel presenta.

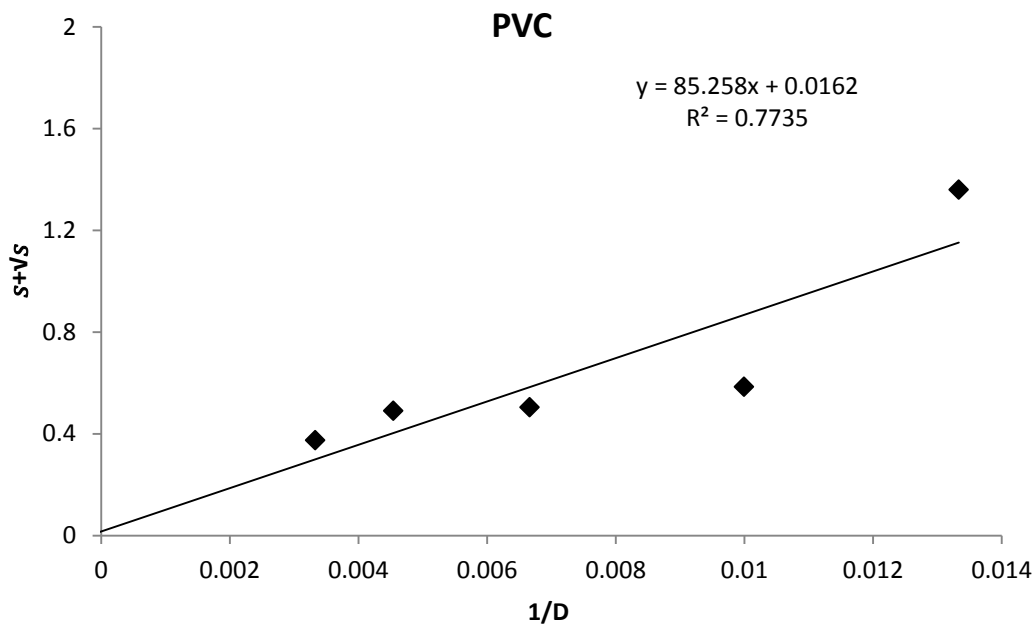


Gráfica 3. Efecto de la dosis de irradiación en el porcentaje de formación de gel.

Para obtener los datos de iniciación de gel, D_g , ya mostrados en la gráfica anterior, se hace uso de la ecuación de Charlesby-Pinner:

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 \mu_{2,0} D}$$

Donde s en este caso está dada a partir de $s=1-g$, donde g es el valor de gel formado para cada una de las muestras. D es la dosis a la que se sometieron las muestras pero dadas en Mrad. Se grafica entonces $s + \sqrt{s}$ contra $1/D$, la cual nos da una recta con pendiente igual a $1/q_0 \mu_{2,0}$ y ordenada al origen p_0/q_0 . Se ejemplifica con la muestra de PVC



Gráfica 4. Representación de la ecuación de Charlesby-Pinner.

Con la pendiente $m = \frac{1}{q_0 \mu_{2,0}} = 85.258$, y $b = \frac{p_0}{q_0} = 0.0162$ (para este caso), se puede obtener el valor de q_0 despejando el valor de la pendiente.

Donde $\mu = \frac{PM_{polimero}}{PM_{monomero}} = \frac{52,583 \text{ g/mol}}{65.5 \text{ g/mol}} = 841.32$, (que será constante para las distintas muestras). Entonces para este caso $q_0 = \frac{1}{m \mu_{2,0}} = \frac{1}{(85.258)(841.32)} = 1.39 * 10^{-5}$. En consecuencia se obtiene el valor de $p_0 = 2.26 * 10^{-7}$.

Para el valor de dosis de iniciación de gel, D_g , es necesario igualar la ecuación de la recta a 2, despejando el valor de x que en este caso es $1/D_g$.

$$x = \frac{y - b}{m} = \frac{2 - 0.0162}{85.258} = 0.0232 = 1/D_g$$

El inverso de este valor nos dará D_g pero en Mrad por lo que se multiplica por 10 este valor para tenerlo en kGy

$$D_g = \frac{1}{0.0232} * 10 = 431 \text{ kGy}$$

Teniendo ya los valores de q_0 y de p_0 , se calcula G_C y G_S :

$$G_C = 0.48 * 10^6 \left(\frac{1.39 * 10^{-5}}{62.5} \right) = 1.07 * 10^{-1}$$

$$G_S = 0.96 * 10^6 \left(\frac{2.26 * 10^{-7}}{62.5} \right) = 3.47 * 10^{-3}$$

De esta forma se calculan los rendimientos radioquímicos de degradación y de reticulación de los diferentes sistemas. Con estos datos se puede saber el valor del factor de protección que ofrece cada antirad.

A continuación se presenta la tabla con todos valores para cada una de las muestras:

Tabla 10. Datos de cada uno de los valores calculados para todas las muestras de PVC, obtenidos a partir de la ecuación de Charlesby-Pinner

Muestras	q₀	p₀	D_g (kGy)	G_c	G_s	p (%)
PVC	1.39*10 ⁻⁵	2.26*10 ⁻⁷	431	1.07*10 ⁻¹	3.47*10 ⁻³	-
PVC/DPB 3%	8.80*10 ⁻⁶	8.27*10 ⁻⁷	708	6.76*10 ⁻²	1.27*10 ⁻²	36.82
PVC/DPB 5%	7.37*10 ⁻⁶	3.18*10 ⁻⁷	824	5.66*10 ⁻²	4.88*10 ⁻³	47.10
PVC/2-VN 3%	2.05*10 ⁻⁵	8.97*10 ⁻⁶	371	1.57*10 ⁻¹	1.38*10 ⁻¹	-
PVC/2-VN 5%	1.21*10 ⁻⁵	1.98*10 ⁻⁶	535	9.28*10 ⁻²	3.05*10 ⁻²	13.27
PVC/4-VBP 3%	1.62*10 ⁻⁵	4.44*10 ⁻⁶	425	1.24*10 ⁻¹	6.82*10 ⁻²	-
PVC/4-VBP 5%	1.47*10 ⁻⁵	4.08*10 ⁻⁶	471	1.13*10 ⁻¹	6.26*10 ⁻²	-

Para los valores de D_g de la mezcla con DPB son mayores, los que más retrasaron el inicio de la formación de gel. Mientras que los que tuvieron un comportamiento similar al PVC fueron las mezclas tanto de 2-VN con 4-VBP pero con un porcentaje de 5% de mezcla. La mezcla de estos mismos antirads pero con un valor de 3% de mezcla, tuvo un efecto que adelanto la iniciación del gel. Cabe decir que estos son datos teóricos.

Los datos obtenidos de G_c para las mezclas de DPB son menores que el del PVC, por lo que se deduce junto con los valores de D_g, que este antirad está aumentando la resistencia al efecto de entrecruzamiento o reticulación. La mezcla de 2-VN 5% presenta un comportamiento similar aunque el valor de G_c es más alto que los anteriormente mencionados (Ferreira, 2008).

Con los valores de factor de protección (p), $p = \frac{G_{c,PVC} - G_c}{G_{c,PVC}}$, es claro que el que tuvo un efecto positivo fue el DPB, dado que los dos distintos porcentajes de mezcla proporcionaron un factor de protección de 35%, mientras que para el 2-VN solo la mezcla de 5% dio un valor positivo mientras que la mezcla de 3% el valor resultaba negativo. Para 4-VBP los valores para las dos mezclas fueron negativos.

Ahora en la siguiente tabla se muestran los datos de la densidad de reticulación para las diferentes dosis absorbidas.

Tabla 11. Datos de las probabilidades de reticulación para cada una de las muestras y las distintas dosis de radiación.

Dosis (kGy)	q (1*10 ⁻³)						
	PVC	PVC/DPB 3%	PVC/DPB 5%	PVC/2-VN 3%	PVC/2-VN 5%	PVC/4- VBP 3%	PVC/4- VBP 5%
600	0.57031	0.5282	0.44227	1.22969	0.72547	0.97266	0.87969
750	0.71289	0.66025	0.55283	1.53711	0.90684	1.21582	1.09961
1000	0.95052	0.88034	0.73711	2.04948	1.20911	1.62109	1.46615
1500	1.42578	1.32051	1.10566	3.07422	1.81367	2.43164	1.46615
2200	2.09115	1.93674	1.62164	4.50885	2.66005	3.56641	2.19922
3000	2.85156	2.64102	2.21133	6.14844	3.62734	4.86328	4.39844

De esta tabla podemos decir que al aumentar la dosis de radiación la probabilidad de que ocurra el fenómeno de reticulación aumenta de igual manera. Los valores de una mínima probabilidad los obtuvo el sistema PVC/DPB en sus dos distintos porcentajes de mezcla.

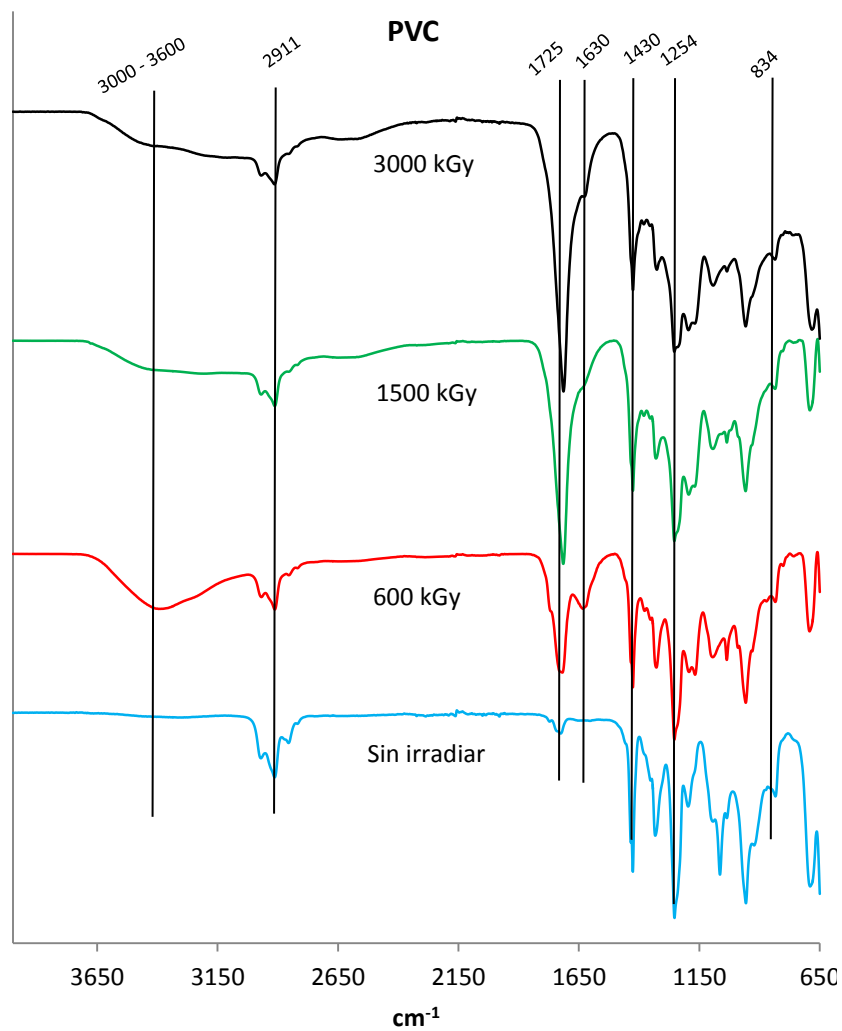
5.4 Análisis de Espectroscopia FTIR

En las Gráfica 5, 6, 7 y 8 se muestran los espectros del PVC y sus mezclas con antirad, sin irradiar y a las dosis de 600, 1500 y 3000 kGy. El PVC/DPB, el PVC/2-VN y el PVC/4-VBP muestran las bandas características del PVC (Ramesh, 2007; Ramesh 2007; Beltrán 1997): Realizando el análisis se observa un pico en 2911 cm⁻¹, atribuido al estiramiento -C-H, en 1430 cm⁻¹ se tiene la vibración asimétrica de -CH₃, una banda de modo oscilante en 1254 cm⁻¹ del -C-H. En 834 cm⁻¹ el estiramiento -C-Cl.

Debido a la exposición de radiación gamma ocurre la deshidrocloración, que resulta en la formación de dobles enlaces (-C=C-), formando así polienos conjugados, teniendo en cuenta la aparición de la banda en 1630 cm⁻¹. En 1725 cm⁻¹ encontramos una banda característica de un grupo carbonilo, producto de la oxidación, reacción de un radical y de oxígeno. Esta banda aumenta conforme al

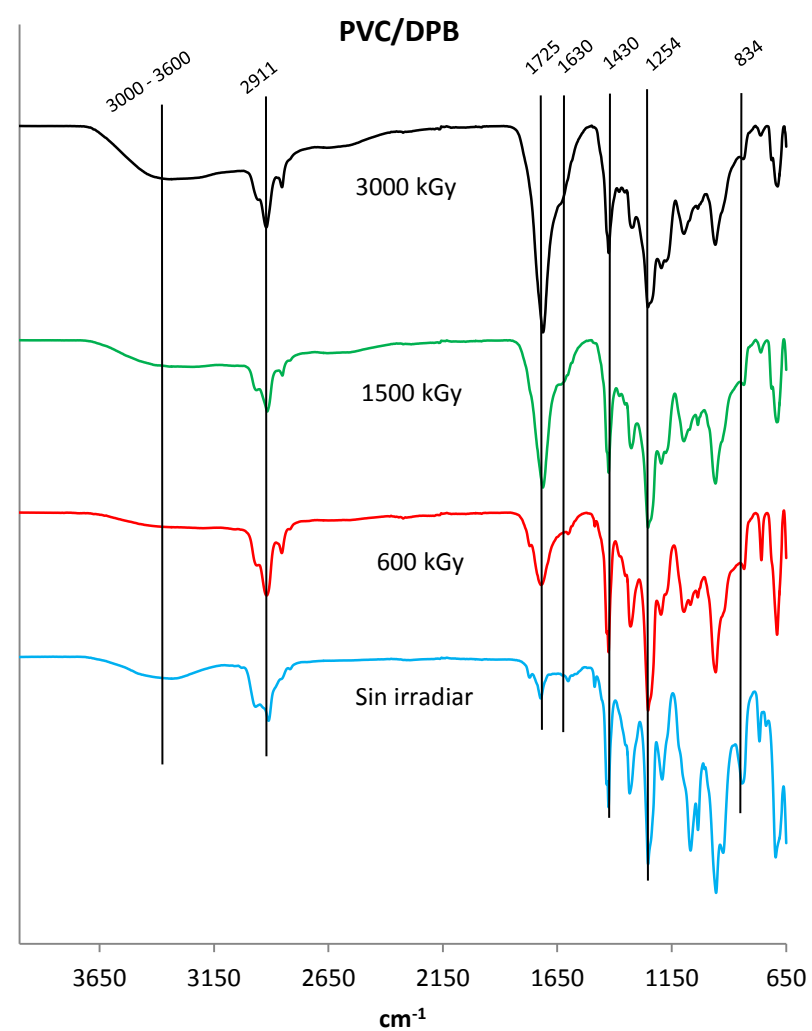
aumento de la dosis de irradiación. Igualmente se aprecia la aparición de una nueva banda ancha que aparece en el rango de 3000 – 3600 cm^{-1} , característica de un grupo hidroperóxido, que aumenta al aumentar la dosis.

La banda en 1430 cm^{-1} y la banda en 1254 cm^{-1} , se ven disminuidas a medida que aumenta la dosis de radiación, aunque es mucho más notorio con la dosis de 300 kGy. La banda atribuida a carbonilos (1725 cm^{-1}) tiene una notoria diferencia en la intensidad entre el PVC y las mezclas de PVC/DPB y PVC/2-VN, no así con la mezcla de PVC/4-VBP, que tiene no es tan grande la diferencia.



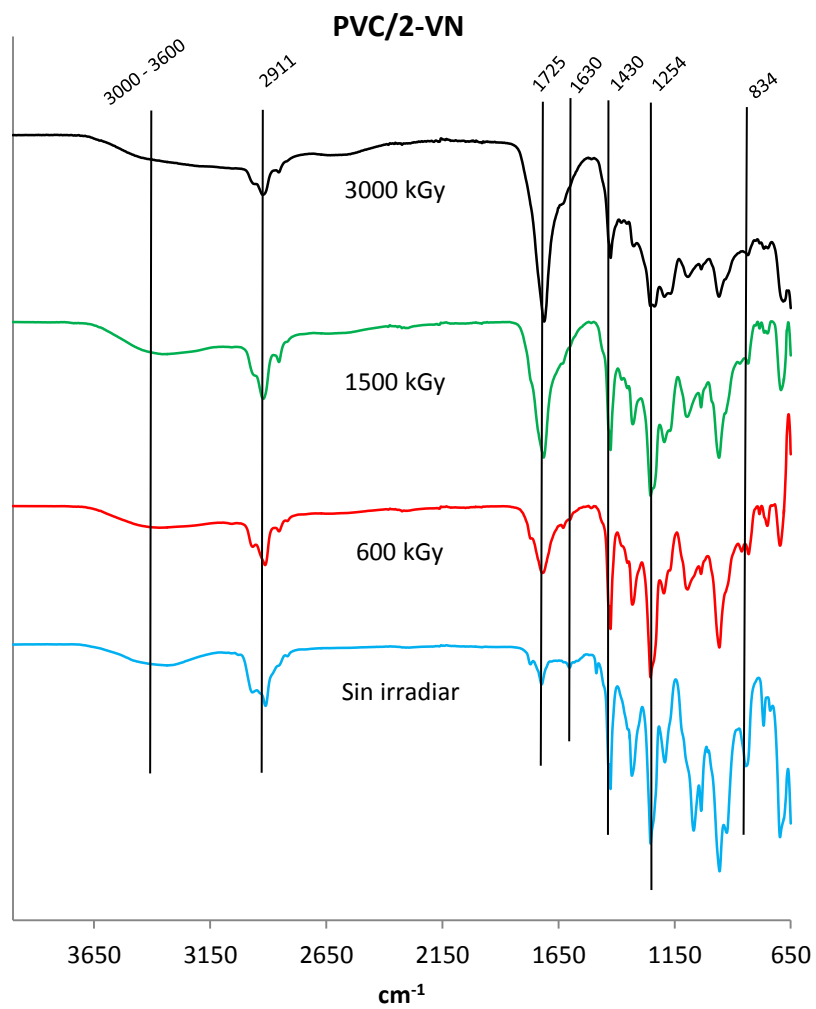
— Sin irradiar — 600 kGy — 1500 kGy — 3000 kGy

Gráfica 5. Espectros FTIR de muestras PVC.



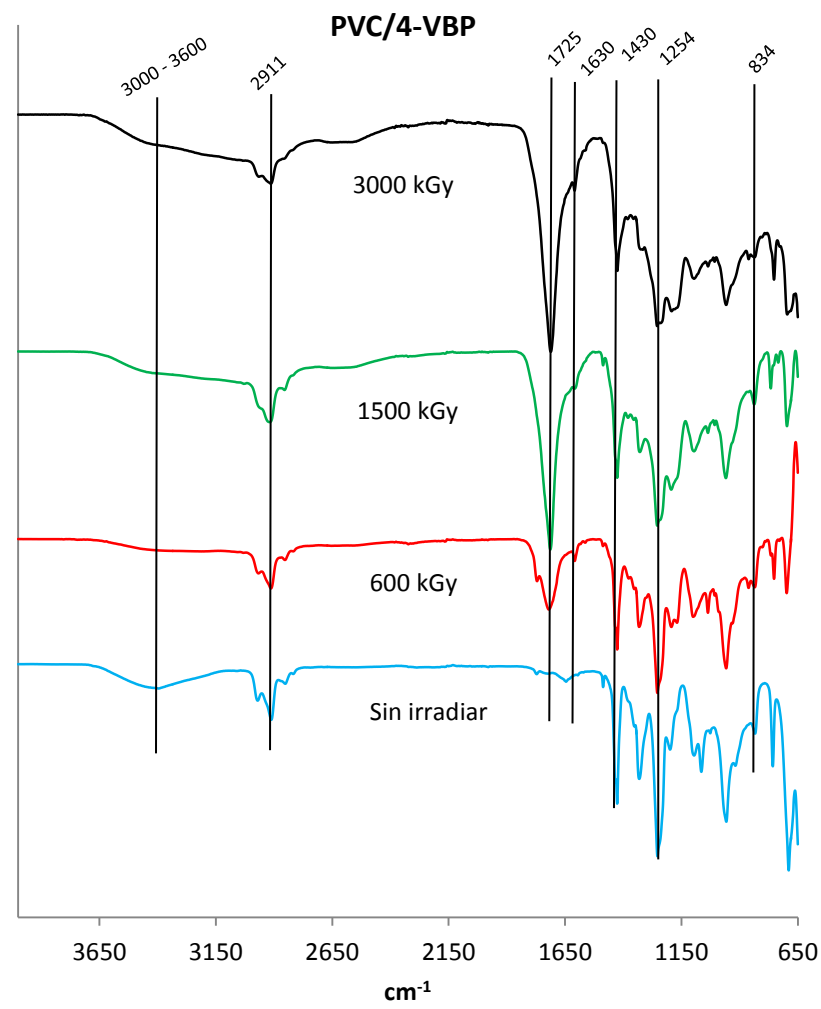
— Sin irradiar — 600 kGy — 1500 kGy — 3000 kGy

Gráfica 6. Espectros FTIR de muestras PVC/DPB.



— Sin irradiar — 600 kGy — 1500 kGy — 3000 kGy

Gráfica 7. Espectros FTIR de muestras PVC/2-VN.



— Sin irradiar — 600 kGy — 1500 kGy — 3000 kGy

Gráfica 8. Espectros FTIR de muestras PVC/4-VBP.

Debido a que el proceso de irradiación es llevado a cabo en presencia de aire, hay una degradación oxidativa, formando los grupos carbonilo y grupos hidroperóxido por lo que con el análisis de las bandas atribuidas al carbonilo y a la banda de vibración asimétrica del CH₃, podemos determinar el índice de carbonilo con la siguiente ecuación:

$$I_{CO} = \frac{I_{1725}}{I_{1430}}$$

Los valores de I_{CO} de cada uno de los índices de ambas bandas estarán dados por los valores de absorbancia, los cuales se presentan en las siguientes tablas y están representados en la Gráfica 9.

Tabla 12. Índices de carbonilo para las muestras irradiadas a 600 kGy.

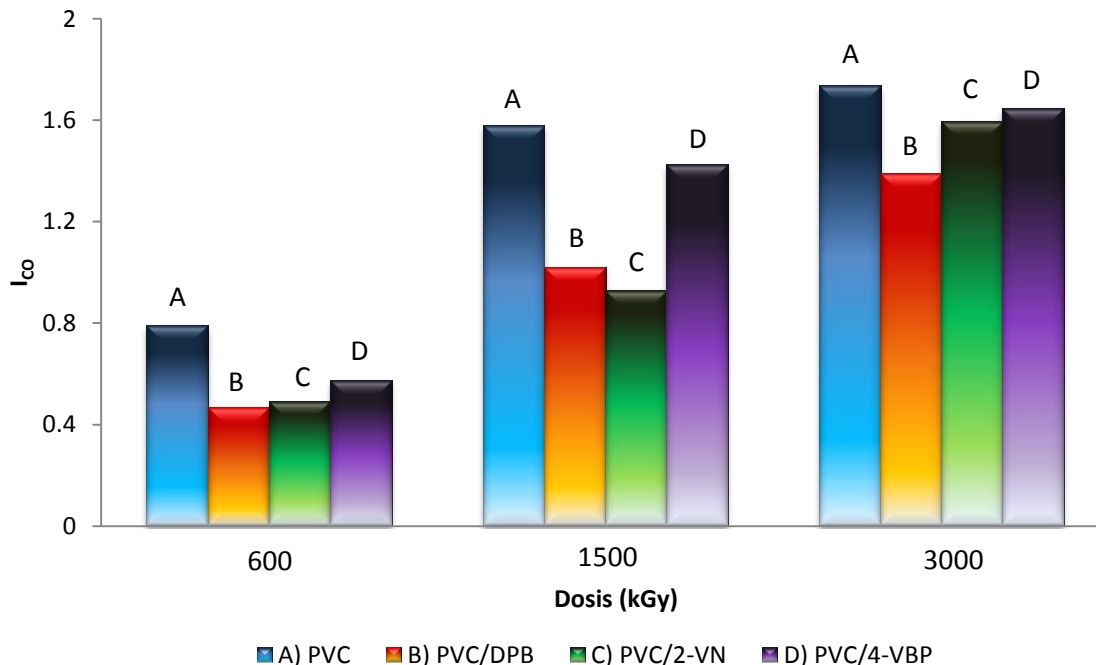
Muestras	I ₁₇₂₅	I ₁₄₃₀	I _{CO}
PVC	0.0844	0.1066	0.7917
PVC/DPB	0.0487	0.1041	0.4678
PVC/2-VN	0.0478	0.0969	0.4933
PVC/4-VBP	0.0535	0.0932	0.5740

Tabla 13. Índices de carbonilo para las muestras irradiadas a 1500 kGy.

Muestras	I ₁₇₂₅	I ₁₄₃₀	I _{CO}
PVC	0.1655	0.1054	1.5797
PVC/DPB	0.1024	0.1004	1.0199
PVC/2-VN	0.0996	0.1069	0.9317
PVC/4-VBP	0.1632	0.114	1.4266

Tabla 14. Índices de carbonilo para las muestras irradiadas a 3000 kGy.

Muestras	I ₁₇₂₅	I ₁₄₃₀	I _{CO}
PVC	0.2107	0.1213	1.7370
PVC/DPB	0.1554	0.1117	1.3912
PVC/2-VN	0.1296	0.0811	1.5980
PVC/4-VBP	0.1909	0.1158	1.6485



Gráfica 9. Índice de carbonilo en muestras posterior a su irradiación.

Los cambios mostrados en la gráfica anterior, indican que la oxidación que se lleva a cabo en el PVC puede ser influenciada por los antirads. Mientras que es apreciable que con una dosis de 600 kGy los antirads parecen funcionar de una manera similar, siendo mejor el DPB; en la dosis de 1500 kGy esto ya no es así, ya que el PVC/4-VBP tiene un aumento considerable parecido al PVC sin modificar, y el PVC/DPB y el PVC/2-VN son similares siendo mejor este último. Ya en 3000 kGy el único en tener un valor menor es el PVC/DPB, mientras que las otras dos mezclas con antirad tienen un comportamiento parecido al PVC.

5.5 Análisis termogravimétrico

La degradación térmica del PVC tiene dos transiciones de descomposición y éstas se dan tanto en el PVC virgen como en el modificado con antirads. En la primera se da la deshidrocloración (220 - 350 °C), al igual que pequeñas cantidades de CH₄, H₂, Cl₂. Ésta transición nos dará información sobre el

porcentaje de cloro, en forma de HCl (producto mayoritario), que se pierde a medida que se aumenta la dosis de irradiación, al igual que la diferencia entre el PVC y las mezclas de éste con los antirads (McNeill, 1995; O'Mara, 1977; Ahmad, 2008). Los valores de los porcentajes de pérdida de cloro con respecto al PVC no modificado se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15. Porcentaje de cloro perdido para las muestras irradiadas respecto al porcentaje perdido del PVC virgen.

Dosis (kGy)	%Cl perdido		
	PVC	PVC/DPB	PVC/2-VN
600	5	3.5	3
1500	5.8	4.1	3.4
3000	9	8.8	9

El %Cl contenido en teoría debe ser de 56.8% por peso pero el encontrado en la muestra de PVC virgen, al ser sometida al tratamiento térmico, fue de 52.6% de cloro. Al ser sometidas las muestras a radiación gamma, a distintas dosis, se presenta una variación con respecto al porcentaje inicial de cloro perdido en el análisis, ya que al aumentar la dosis, es más probable perder cloro en forma de HCl. El PVC virgen pierde más cloro en relación con las mezclas con antirads, siendo la mezcla PVC/2-VN la que pierde menos cloro durante la irradiación. Para la mezcla PVC/4-VBP no fue posible determinar el porcentaje de cloro perdido mediante esta técnica, ya que esta mezcla presenta una pérdida gradual que no permite apreciar la correspondiente pérdida de cloro en forma de HCl.

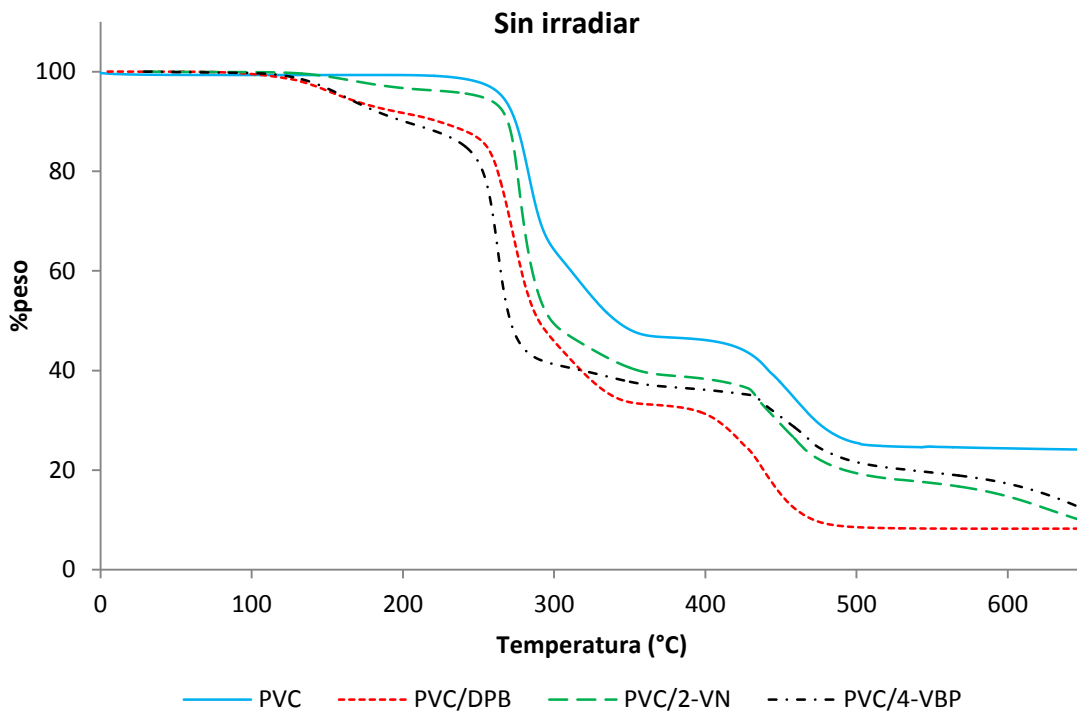
En el segundo paso de la degradación térmica, se forman polienos conjugados por la deshidrocloración, con lo que las películas se vuelven más rígidas y quebradizas. Igualmente se pueden liberar compuestos orgánicos siendo el mayoritario el benceno, ya que estos dobles enlaces pueden sufrir aromatización, pero debido a que los procesos se dieron en presencia de oxígeno (oxidación), se favorecen compuestos como dióxido y monóxido de carbono. Debido a que la estructura reticulada se descompone mucho más difícil, se

retienen una cantidad mayor de peso al final, esto puede ser observado en los termogramas a las distintas dosis.

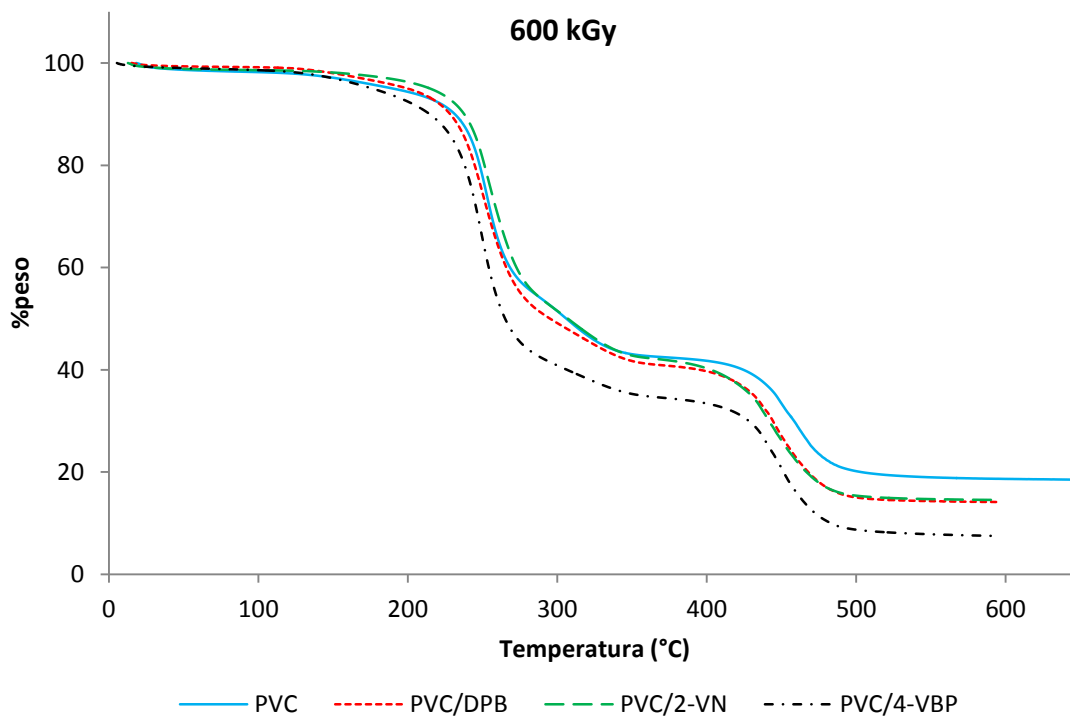
Tabla 16. Valores de temperatura al 10% de pérdida en peso y porcentaje residual.

Dosis (kGy)	Temperatura al 10% de pérdida (°C)				Residuo (%)			
	PVC	PVC/DPB	PVC/2-VN	PVC/4-VBP	PVC	PVC/DPB	PVC/2-VN	PVC/4-VBP
Sin irradiar	274	224	269	215	24	8	17	14
600	231	228	237	216	19	15	15	7
1500	202	208	224	222	9	12	13	12
3000	218	212	216	221	19	22	12	11

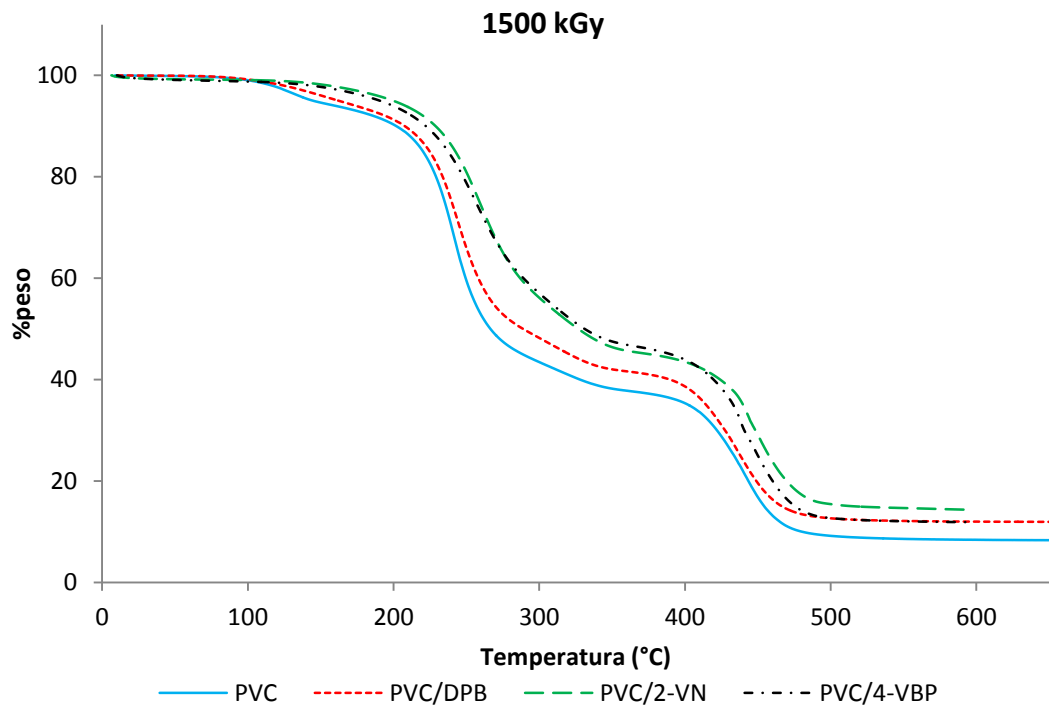
Para los valores de temperatura al 10% de pérdida en peso, podemos observar que a medida que aumenta la dosis de radiación esta disminuye. El PVC y PVC/2-VN tienen un comportamiento similar debido a que tienen una mayor reticulación, por lo que necesitan mucho más energía para empezar a descomponerse. Mientras que el PVC/DPB tiene una temperatura menor, ya que como se vio con el fenómeno de reticulación, esta mezcla es la que presenta un porcentaje de gel menor, entonces necesita menos energía para empezar su descomposición. Y la mezcla de PVC/4-VBP tiene valores menores que la mezcla PVC/DPB, que aunque como se vio en el fenómeno de reticulación, teniendo altos porcentajes de éste, su cristalinidad disminuye lo que hace que descomponga a temperaturas menores.



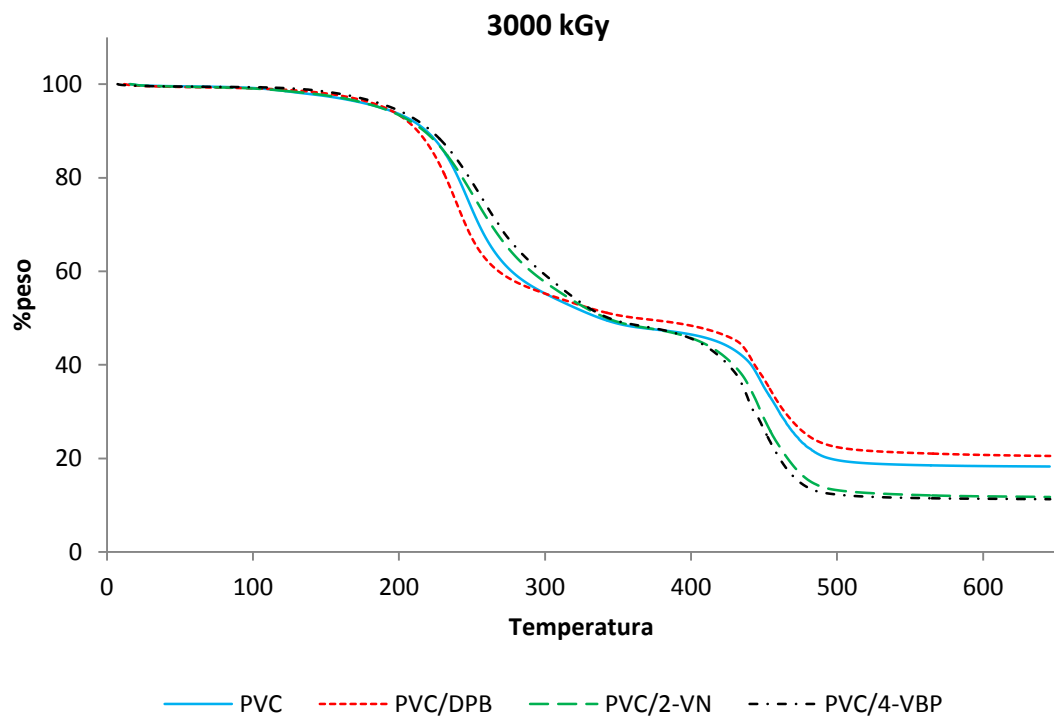
Gráfica 10. Termogramas de las muestras sin irradiar.



Gráfica 11. Termogramas de las muestras irradiadas a una dosis de 600 kGy.



Gráfica 12. Termogramas de las muestras irradiadas a 1500 kGy.



Gráfica 13. Termogramas de las muestras irradiadas a 3000 kGy.

5.6 Calorimetría diferencial de barrido

A partir de este análisis se puede conocer la temperatura de transición vítrea, T_g , y la temperatura de fusión (T_m) (Benes, 2006; Comeaux, 1994), de cada uno de los sistemas, en función de la dosis de radiación que se le ha aplicado. Los datos teóricos para T_g y T_m son 81 °C y 212 – 310 °C (Van Kreveler, 2009), respectivamente.

Debido a que los fenómenos de reticulación y degradación ocurren simultáneamente, con lo que hay formación de dobles enlaces y ruptura de enlaces, la temperatura de transición vítrea y la cristalinidad cambian. El valor de cristalinidad está dado por la siguiente fórmula (Yong-zhong, 2000; Patterson, 1982):

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}} * 100$$

Donde χ_c es el valor de la cristalinidad, ΔH_f es el valor de la entalpia de fusión obtenida experimentalmente para cada sistema, $\Delta H_{f100\%}$ es el valor de la entalpia de fusión del polímero 100% cristalino, en este caso, del PVC. Su valor es de 43.2 cal/g (Mark, 1999).

Tabla 17. Valores de T_g , T_m y χ_c para los sistemas de PVC y PVC con antirad, a diferentes dosis de radiación.

Muestras	PVC			PVC/DPB			PVC/2-VN			PVC/4-VBP		
	T_m (°C)	T_g (°C)	χ_c	T_m (°C)	T_g (°C)	χ_c	T_m (°C)	T_g (°C)	χ_c	T_m (°C)	T_g (°C)	χ_c
600	271	125	50.06	254	139	30.06	267	134	38.51	266	150	79.30
1500	268	144	48.03	261	162	51.59	264	166	29.97	249	167	30.23
3000	267	148	28.81	245	181	47.40	268	169	18.71	248	175	-

Un factor que fácilmente podemos observar con los datos de la Tabla 16, es el aumento de la temperatura de transición vítrea a medida que aumenta la dosis de radiación. A partir de esto se puede suponer con el fenómeno de reticulación o entrecruzamiento, como se vio en la parte del análisis de porcentaje de gel, que

aumenta conforme aumenta la dosis, teniendo una estructura mucho más rígida, por lo que afecta el valor de la T_g aumentado su valor, se puede por lo tanto decir que están relacionados directamente estos fenómenos. De los valores de la tabla, los sistemas de PVC/DPB y PVC/2-VN son similares en cuanto a su comportamiento de T_g .

En cuanto a los valores de cristalinidad, estos disminuyen conforme aumenta la dosis debido a el fenómeno de degradación, por lo que los sistemas PVC, PVC/2-VN y PVC/4-VBP ven disminuida su cristalinidad, siendo el ultimo el que presenta un cambio mucho más drástico de 600 a 1500 kGy. Para el sistema PVC/DPB presenta un aumento en su valor. Esto puede ser debido a que no tiene una degradación como los otros sistemas, si no que sufre deshidrocloración, formando dobles enlaces, esto lo podemos ver con los termogramas en el análisis de TGA, donde se necesita mayor energía para poder romper éstos, por lo cual predomina la formación de dobles enlaces sobre el fenómeno de degradación.

En este caso el sistema PVC/DPB tiene un mejor funcionamiento en cuanto degradación se refiere, aunque de igual forma se encuentra presente.

6. Conclusiones

Con los resultados es claro cómo afecta la radiación ionizante, en este caso la radiación gamma, a un PVC virgen y mezclas de PVC con tres distintos antirads. Al llevarse a cabo el experimento en presencia de aire, se provocan fenómenos como degradación, entrecruzamiento, deshidrocloración y degradación oxidativa (formación de grupos carbonilo). La presencia de los antirads modifico estos fenómenos comparándolos con los ocurridos con el PVC no modificado.

Con las pruebas de caracterización se pudo comprobar cuál de estos antirads protegía mejor al PVC de los efectos de la radiación, principalmente del efecto de reticulación. Mientras que al realizar las pruebas de viscosidad, para los sistemas con dosis de radiación de 200 a 750 kGy, se ve como todos los sistemas que presentan una degradación, antes de 200 kGy inicia un incremento en el peso molecular, esto por el fenómeno de ramificación y posteriormente reticulación. Aquí podemos destacar que el sistema PVC/4-VBP funciono mejor retardando la formación de la red tridimensional.

En cuanto a esta reticulación o formación de gel, para el PVC virgen comienza con una dosis de 600 kGy, mientras que para los sistemas con 2-VN y 4-VBP comenzaban entre 750 y 1000 kGy. Para el PVC/DPB, tenía un inicio de formación de gel alrededor de 850 kGy. Pero solo el factor de protección que da es considerable hasta 1500 kGy, ya que a partir de esta dosis, el comportamiento es similar para los sistemas con antirad, pero aún continúa siendo mejor el sistema con DPB, aunque en todos los sistemas la reticulación es menor que la mostrada con el PVC no modificado.

La caracterización de FTIR permitió fácilmente observar la formación de grupos carbonilos y como aumentaba ésta a medida que se aumenta la dosis de radiación, y con el índice de carbonilos se muestra que el antirad que tenía una mejor función al proteger al PVC y así tener una menor formación de éstos grupos fue el DPB.

Para los análisis térmicos, al evaluar la pérdida de cloro, con una dosis de 1500 kGy, el sistema que tiene una mayor efectividad es el que contiene al

antirad 2-VN, mientras que en una dosis de 3000 kGy el sistema PVC/DPB es ligeramente mejor, pero en términos generales para la caracterización con TGA, el 2-VN es el antirad que mejor protege al PVC de la radicación gamma al hacer que pierda menos cloro. Para el análisis de T_g , los valores obtenidos para los sistemas PVC/DPB y PVC/2-VN son similares, mientras que el PVC virgen tiene valores más pequeños.

Se puede decir que el antirad que mejor protegió al PVC fue el DPB, ya que éste en cada una de las pruebas de caracterización fue el que otorgo mejores resultados.

7. Referencias

- Ahmad Z, Al-Awadi NA, Al-Sagheer F. 2008. Thermal Degradation Studies in Pol(Vinyl Chloride)/Poly(Methyl Methacrylate) Blends. *Polymer Degradation and Stability*. 93. 456-465.
- Aldrich Chemical. 2006. Catálogo de Químicos Finos 2007-2008. USA
- Bahadur P. 2005. Principles of Polymer Science. CRC PressINC. UK.
- Beltrán M, García JC, Marcilla A. 1997. Infrared Spectral Changes in PVC and Plasticized PVC During Gelation and Fusion. *Eur. Polym. J.* 33. 453-462.
- Benes M, Placek V, Matuschek G, Kettrup A, Györyová K, Balek V. 2006. Characterization of PVC Cable Insulation Materials and Products Obtained After Removal of Additives. *Journal of Applied Polymer Science*. 99. 788 – 795.
- Castañeda A, Benavides R, Martínez ME, Uribe R. 2007. Electron Beam Crosslinking of Non-Lead PVC Formulations. *Radiation Physics and Chemistry*. 76. 1720-1723.
- Charlesby A. 1960. Atomic Radiation and Polymers. Pergamon Press. UK
- Clegg DW, Collyer AA. 1991. Irradiation Effects in Polymers. Elsevier Applied Science. UK.
- Colombani J, Raffi J, Gilardi T, Troulay M, Catoire B, Kister J. 2006. ESR Studies on Poly(Vinyl Chloride) Irradiated at Medium and High Doses. *Polymer Degradation and Stability*. 91. 1619-1628.
- Colombani J, Labed V, Jousset-Dubien C, Périchaud a, Raffi J, Kister J, Rossi C. 2007. High Doses Gamma Radiolysis of PVC: Mechanism of Degradation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. B 265. 328-244.
- Comeaux EJ, Chen CH, Collier JR, Wesson RD. 1994. Fusion Study of Polyvinyl Chloride (PVC): Relation of Processing Time and Processing Temperature to the Degree of Fusion. *Polymer Bulletin*. 33. 701 – 708.

- De Vries AJ, Bonnebat C, Carrega M. 1971. Dilute Solution Properties and Molecular Characterization of Polyvinyl Chloride. *Pure and Applied Chemistry*. 209-239
- Díaz C. 2004. *Técnicas de Exploración en Medicina Nuclear*. Elsevier-Masson. España.
- Dyson RW. 1998. *Specialty Polymers*. Blackie Academic & Professional. UK.
- Ferrerira F, Aparecida K, Araujo ES. 2008. Effects of Gamma Irradiation on Poly(Vinyl Chloride)/Polystyrene Blends: Investigation of Radiolytic Stabilization and Miscibility of the Mixture. *Polymer Degradation and Stability*. 93. 2199-2203.
- Fried JR. 1995. *Polymer Science and Technology*. Prentice Hall. USA.
- García C, Benavides R, Martínez ME, Uribe RM, Carrasco H, Martínez G. 2010. Crosslinking of Rigid PVC by Ionizing Radiation to Improve Its Thermal Properties. *Radiation Physics and Chemistry*. 79. 335-338.
- Gardette JL, Gaumet S, Lemaire J. 1989. Photooxidation of Poly(Vinyl Chloride). 1. A Reexamination of the Mechanism. *Macromolecules*. 22. 2576-2581.
- Iturbe JL. 2001. *Fundamentos de la radioquímica*. UAEM. México.
- Ivanov VS. 1992. *Radiation Chemistry of Polymers*. VBP. The Netherlands.
- Katime I. 1994. *Química Física Macromolecular*. Servicio Editorial del País Vasco. España.
- Lawton EJ, Balwit JS, 1961. Electron Paramagnetic Resonance Study of Irradiated Polyvinyl Chloride. *The Journal of Physical Chemistry*. 65. 815-822
- Mark JE. 1999. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press. UK
- McNeill IC, Memetea L, Cole WJ. 1995. A Study of the Products of PVC Thermal Degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 49. 181-191.
- Navarrete M. 1979. *Introducción al estudio de los radioisótopos*. Ediciones del Sector Eléctrico. México.

O'Mara MM. 1977. Combustion of PVC. *Pure and Applied Chemistry*. 49. 649-660.

Patterson KG, Padgett SJ, Peppas NA. 1982. Microcrystalline and Three-dimensional Network Structure of Plasticized Poly(vinyl chloride). *Colloid & Polymer Science*. 260. 851 – 858.

Ramesh S, Chai MF. 2007. Conductivity, Dielectric Behavior and FTIR Studies of High Molecular Weight Poly(Vinyl Chloride)-Lithium Triflate Polymer Electrolytes. *Materials Science and Engineering*. B 139. 240-245.

Ramesh S, Hang K, Kumutha K, Arof AK. 2007. FTIR Studies of PVC/PMMA Blend Based Polymer Electrolytes. *Spectrochimia Acta*. Part A 66. 1237-1242.

Ratman CT, Zaman K. 1999. Modification of PVC/ENR Blend by Electron Beam Irradiation: Effect of Crosslinking Agents. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. B 152. 335-342.

Reichmanis E, O'Donnell JH. 1989. *The Effects of Radiation on High-Technology Polymers*. American Chemical Society. USA.

Sampere FJ. 2002. Estudio de los procesos de reticulado, espumado y descomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EVA y PE. Análisis cinético. Tesis de doctorado. Universidad de Alicante.

Sandler SR. 1998. *Polymer Synthesis and Characterization*. Academic Press. USA.

Skoog DA. 2008. *Principios de Analisis Instrumental*. Cengage Learning. México

Van Krevelen DW. 2009. *Properties of Polymers*. Elsevier. Slovenia.

Wang Q, Nagy S. 1999. Improving γ -Radiation Stability of PVC-A Review. *Journal of Vinyl & Additive Technology*. 5. 4-11.

Yong-zhong B, Zhi-xue W, Zhi-ming H, Zu-ren P. 2000. Effects of Physical Crosslinking on Properties of Plasticized High Molecular Weight PVC. *Journal of Zheijang University (SCIENCE)*. 1. 171 – 177.

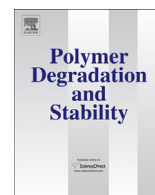
Referencias de Internet

1. <http://iq.ua.es/TPO/Tema1.pdf> (13 de agosto de 2012).
2. http://www.mitr.p.lodz.pl/biomat/raport/3_3_radiation_hydrogels.html (30 de mayo de 2013).
3. <http://www.chemicalbook.com> (22 de febrero de 2013).



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Polymer Degradation and Stability

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polydegstab

Evaluation of 2-vinylnaphthalene and 4-vinylbiphenyl as antirads to increase the radiation resistance of poly(vinyl chloride)

Lorena Garcia-Uriostegui, Nestor Dionisio, Guillermina Burillo*

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 February 2013

Received in revised form

4 March 2013

Accepted 12 March 2013

Available online 12 April 2013

Keywords:

Radiation resistance

PVC irradiation

Antirads

PVC modification

ABSTRACT

The effects of gamma radiation on pristine poly(vinyl chloride) in the presence of the antirads 2-vinylnaphthalene and 4-vinylbiphenyl have been studied. External protection derived from the addition of antirads at 3 and 5% wt concentration in the PVC film and internal protection from grafted antirads was evaluated. The grafted antirads were obtained through irradiation with a Co^{60} gamma source at a dose rate of 10.5 kGy h^{-1} . Doses ranged from 10 to 40 kGy. Radiation resistance of the modified and pristine PVC (PVC-g-antirads and blends) was evaluated in the range of 600–3000 kGy at a dose rate of 10 kGy h^{-1} . The radiation resistance was characterized from crosslinking measurement, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and differential scanning calorimetry.

© 2013 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

Poly(vinyl chloride) (PVC) is widely used in several environments due to its low cost and excellent performance. These fields include research, medical instruments, outer-space and nuclear power applications, where high safety and reliability are demanded [1–3]. In spite of its enormous technical and economic importance, however, PVC possesses disadvantages because of thermal instability which may lead to deterioration of physical properties [4]. Radiation processing is a useful technology for inducing suitable modification of polymers to achieve improvements that are desirable for applications in the industrial and medical fields. The sterilization of medical devices can be performed using ionizing radiation (electron-beam or gamma radiation) with doses of approximately 25 kGy at room temperature in the presence of air [5–7]. It has been observed [8], that due to heavy ion exposure, there is a decrease in the melting point and enthalpy of melting of poly(vinylidene fluoride) films. Total decomposition of pristine and irradiated PVC takes place at approximately 640 °C. For samples with doses higher than 10^3 Gy , decomposition starts at this temperature and goes up to 647 °C for 10^4 Gy because of crosslinking. When the dose absorbed by PVC increases to more than 10^5 Gy , the crosslinking density increases and the exothermic peak in DSC due

to the scission of C–Cl bond decreases. Crosslinked PVC is used as a cable cover to increase thermal resistance; however, in the presence of radiation from electron accelerators, X-ray equipment, nuclear reactors and gamma rays from Co^{60} sources, the crosslinking density continuously increases with increasing doses of radiation until a rigid compact network is formed.

The radiation chemistry of PVC has been well studied. Depending upon radiation conditions, different degrees of crosslinking, chain scission, and dehydrochlorination accompanied by the formation of conjugated double bonds can take place. These changes may lead to drastic modifications in the chemical and physical properties of the polymers, and as a consequence, their applications may be limited to a specific use [9–11]. The addition of antirad compounds decreases the reaction rates of both chain scission and crosslinking [12–14]. These materials, which are highly conjugated, act as screens that trap ionic intermediates, ejected electrons and radicals; furthermore, they can deactivate energetically excited species, providing protection to the polymer.

The dependence of the gel formation process on the presence of plasticizers and coagents usually contained in commercial PVC-based materials has been reported [15]. The radiation crosslinking of highly plasticized PVC and the protective behavior of common photo-oxidative stabilizers hindered amine light stabilizers (HALS) in plasticized films have also been studied [16,17]. The effects of gamma radiation on PVC/polystyrene (PS) blend at radiation doses of up to 100 kGy have been examined [18]. It was found that the addition of PS to PVC decreases the chain scission effect induced by

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56039463; fax: +52 55 56224707.
E-mail address: burillo@nucleares.unam.mx (G. Burillo).

gamma radiation but that the alteration in the crosslinking density of the blends caused changes in the elongation at break and the Young's modulus at radiation doses of up to 100 kGy. To limit crosslinking, the effects of gamma radiation on PVC and the protective effects of the antirads 2-vinylnaphthalene (2VNP) and 4-vinylbiphenyl (4VBP) by addition (external protection) or grafting in PVC (internal protection) at radiation doses of up to 3000 kGy have been studied.

2. Experimental

2.1. Materials and preparation of films

Syndiotactic poly(vinyl chloride) (PVC) (molecular weight 110,000, 69% crystallinity), 2-vinylnaphthalene (2VN) and 4-vinylbiphenyl (4VBP), were purchased from Sigma–Aldrich Co., and used as received. Tetrahydrofuran (THF) and dioxane from Sigma–Aldrich were refluxed several hours over sodium metal and distilled prior to use.

2.1.1. PVC films grafted with antirads

PVC films were prepared by slow evaporation of solvent after casting from tetrahydrofuran in air at room temperature. Remaining THF was removed at reduced pressure. PVC film was cut into 1 cm × 4 cm sheets and placed in glass ampoules filled with solutions of 2VNP and 4VBP (10% wt) in dioxane. The solutions were degassed through repeated freeze–thaw cycles, the ampoules sealed at reduced pressure, and then irradiated with gamma rays from Co⁶⁰ (Gamma beam 651PT, MDS Nordion International) at a dose of 30 kGy and dose rate of 10 kGy h⁻¹ to graft the 2VNP onto the PVC (PVC–g-2VNP). The 4VBP was grafted onto the PVC (PVC–g-4VBP) using a dosage of 20 kGy at a dose rate of 10 kGy h⁻¹. The grafted films were stirred in dioxane for 6 h to remove any remaining monomers and ungrafted homopolymers. The grafted films were dried at reduced pressure for 24 h. The graft yield (Y_g) was calculated using the equation:

$$Y_g(\%) = \frac{(W_g - W_o)}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

where W_g and W_o are the mass of the grafted and initial films, respectively.

2.1.2. PVC films mixed with antirads

Blends of PVC and antirads were prepared using 3% and 5% wt antirad (2VNP, 4VBP). PVC and the antirad agents were premixed as a solution in THF at room temperature with constant agitation for 24 h.

The PVC films (0.1 mm) were prepared by solvent casting by slow evaporation from THF in air at room temperature. Any remaining THF was removed by drying at reduced pressure for 24 h.

2.2. Irradiation

The blends and grafted films of PVC were exposed to gamma radiation from a Co⁶⁰ source (dose rate of 10.5 kGy h⁻¹) at dosages from 600 to 3000 kGy in the presence of air at room temperature.

2.3. Crosslinking determination

To determine the amount of insoluble PVC or gel content (crosslinked PVC), irradiated crosslinked PVC samples were immersed in THF at room temperature for 48 h to remove any uncrosslinked PVC. The crosslinked material was dried for 1 day under ambient conditions and for 1 day at reduced pressure.

The crosslinked PVC gel percentage was calculated from the weight ratio of the insoluble fraction after irradiation W_f , and the weight of the initial sample W_i :

$$\text{Gel}(\%) = \frac{W_f}{W_i} \times 100 \quad (2)$$

With the gel content evaluation, it is possible to determine the radiochemical yield of crosslinking (G_x) and scission (G_s), by applying the Charlesby–Pinner equation.

$$S + \sqrt{S} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{\mu q_0 w D} \quad (3)$$

where S is the sol fraction, p_0 is the probability of mainchain scission per monomer unit per unit dose, q_0 is the probability of crosslinking per monomer unit per unit dose, μ is the average degree of polymerization, and D is the radiation dose in mrad obtained graphically from the experimental curve of $S + \sqrt{S}$ versus $1/D$. Radiochemical crosslinking yield (G_c) and radiochemical scission yield (G_s) were calculated using the equations:

$$G_c = (0.48 \times 10^6) \frac{q_0}{w} \quad (4)$$

$$G_s = (0.96 \times 10^6) \frac{p_0}{w} \quad (5)$$

where w is the molecular mass of the monomer unit.

In order to quantify the antirad protection, the factor of protection (p) was determined as a function of the radiation chemical yield of crosslinking G_c [19] using the equation

$$p = \frac{G_{\text{PVC}} - G}{G_{\text{PVC}}} \quad (6)$$

where G_{PVC} and G correspond to the radiochemical yield of crosslinking of the initial polymer and the polymer containing a particular protective agent.

The crosslink density (q) of the PVC and the PVC grafted or mixed with the antirads for different absorbed doses was measured to compare the effectiveness of the two antirad agents according to the Charlesby equation [19]:

$$q = \frac{w}{M_c} \quad (7)$$

where M_c is the molecular weight between crosslinked chains, calculated by the equation:

$$M_c = \frac{0.48 \times 10^6}{G_{(x)} D} \quad (8)$$

2.4. FTIR-ATR characterization

Fourier-transform infrared-attenuated total reflection (FTIR-ATR) characterization of PVC, grafted PVC and PVC blended with antirads 2VNP and 4VBP was carried out using a Perkin–Elmer Spectrum 100 spectrometer using a diamond crystal contact with the sample surface. Infrared spectra were recorded from 650 to 4000 cm⁻¹. During irradiation of the PVC in the presence of air, oxidative degradation occurred [18,20]; this process was monitored by the formation of carbonyl and hydroperoxy groups, corresponding to the 1725 cm⁻¹ and 3300 cm⁻¹ peaks, respectively. Changes to the PVC samples with and without antirads by irradiation were determined by calculating the carbonyl index (I_{CO}) by

comparing the IR absorption peak at 1725 cm⁻¹ and the peak at 1430 cm⁻¹ corresponding to the stretching vibration of CH₃ as an internal reference, according to Eq. (9).

$$I_{CO} = \frac{I_{1725}}{I_{1430}} \quad (9)$$

2.5. Thermal analysis

Thermogravimetric analysis was performed using a TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE) scanning from room temperature to 600 °C at a heating rate of 10 °C min⁻¹ under a nitrogen atmosphere to determine decomposition temperatures. Differential scanning calorimetric (DSC) studies were performed under a nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 °C min⁻¹ using a TA Instruments Model 2010 to analyze changes in transition temperatures.

3. Results and discussion

3.1. Grafting of antirads onto PVC films

Irradiation with a Co⁶⁰ gamma ray was used to obtain grafted copolymers, PVC-g-2VNP and PVC-g-4VBP (Fig. 1). The dose rate was 10 kGy h⁻¹, and the absorbed doses were 30 and 20 kGy, respectively, at room temperature. The selection of the dose rate and absorbed dosages are based on the necessity of obtaining only a small percentage of antirads in the PVC films. The level of incorporation was between 3 and 5% wt for both agents.

During simultaneous (mutual) grafting, Scheme 1, I) the polymer (P) is irradiated in the presence of the monomer (m) forming polymer-macroradical and monomer-radical pairs, II) P• and M• to initiate a graft copolymerization. The grafting copolymerization ends with the recombination of two macroradicals or a macroradical and monomer radical (Scheme 2).

3.2. Gel determination

Irradiation can cause serious damage to any polymeric material and can lead to the loss of functionality and structure. The gel content of the irradiated samples was determined in order to evaluate the degree of crosslinking produced by irradiation in an air atmosphere and at room temperature. Fig. 1 shows the effect of radiation on the crosslinking of PVC and PVC modified with antirads. The results indicate that the gel percentage increases with an increase in the absorbed radiation dose for all systems. Gel content for pristine PVC and the grafted PVC reached maximum values of 83

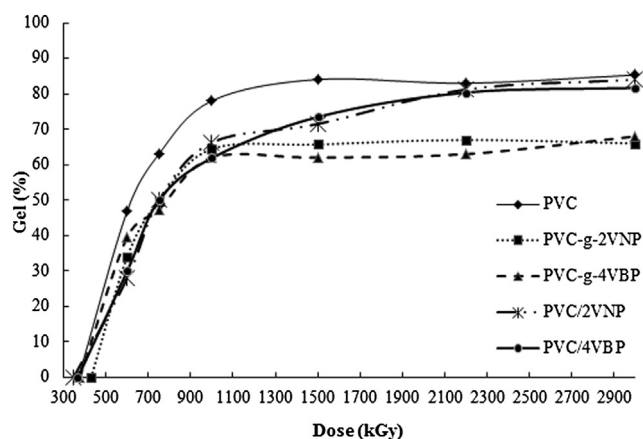
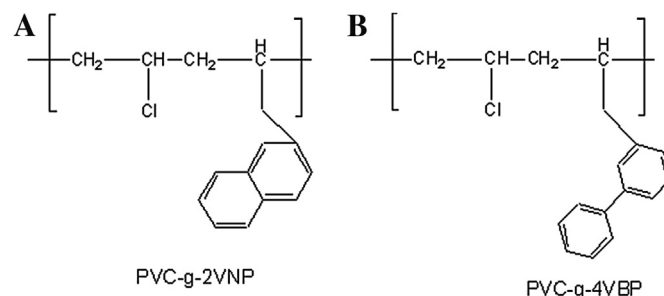


Fig. 1. Gel content of PVC and modified PVC samples as a function of dosage.



Scheme 1. Representation of PVC grafted with the antirads.

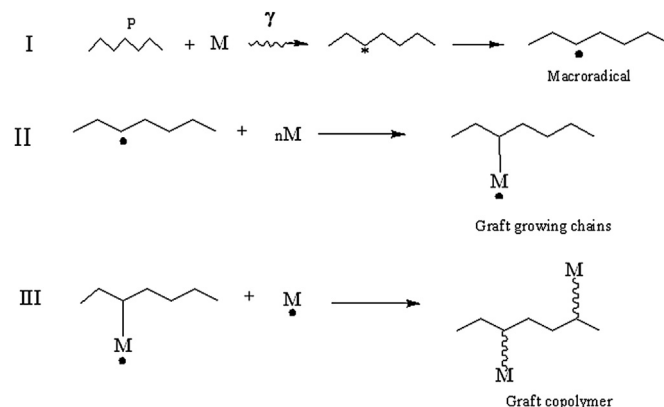
and 63%, respectively, at approximately 1000 kGy, while PVC mixed with antirads reached its maximum gel content of 81% at 2200 kGy. The maximum gel content of 63% for the PVC grafted with antirads is 20% less than that of pristine PVC. Because of this, it is believed that protection derived from antirads for PVC is good up to 1000 kGy. It was observed that antirads, additives and plasticizers mixed with PVC migrated to the surface when they were not completely miscible or had volatilized [21,22]. For these cases, antirads blended with PVC could also have migrated to the surface due to high doses of radiation. The radiochemical yields of crosslinking (G_c) and scission (G_s) for pristine and modified PVC were determined using the Charlesby–Pinner equation, see Table 1. The G_s of PVC-g-4VBP, PVC/2VNP and PVC/4VBP are slightly lower than that of pristine PVC; however, the value for the PVC-g-2VNP is considerably lower.

It was quantified that the ratio of p_0/q_0 (ratio of mainchain fractures)/(units crosslinked), was quite similar for all samples. Only the radiochemical yield, G_c , for the PVC-g-2VNP sample shows a lower value indicating that the protective effect (p) derived from the grafted antirads diminishes the impact of irradiation by approximately 15 times (Table 1).

Table 2 shows the change in crosslinking density (q) of samples at different absorbed dosages. The crosslinking density increased with radiation dose as expected. The q value for antirads blends and the grafted 4VBP is higher than the PVC-g-2VNP for all doses.

3.3. FTIR measurements

FTIR was used to examine the pristine PVC and modified PVC films after irradiation in the 4000–650 cm⁻¹ region. Fig. 2(A and B) contains the FTIR spectra of PVC without antirad compounds as well as grafted PVC and blends containing antirads irradiated at 600 and 3000 kGy. All spectra contain the characteristic bands for



Scheme 2. Representation of graft copolymerization using the simultaneous method.

Table 1
G_s, G_c, p₀/q₀ and antirad protection of PVC and modified PVC.

Sample	G _c	G _s	p ₀ /q ₀	p (%)
PVC	0.186	0.142	0.38	–
PVC-g-2VNP	0.139	0.071	0.26	25.5
PVC-g-4VBP	0.166	0.140	0.43	11
VC/2VNP	0.173	0.133	0.38	9
PVC/4VBP	0.164	0.130	0.41	11

PVC [23]. The C–H stretching mode at 2911 cm⁻¹, C–H asymmetrical vibration of CH₂ at 1430 cm⁻¹, C–H rocking mode at 1254 cm⁻¹, and C–Cl stretching mode at 834 cm⁻¹ can be observed; however, new bands are present at approximately 1630 and 1725 cm⁻¹. These are attributed to a conjugated polyene sequence and carbonyl group, respectively. The conjugated polyene arises as a consequence of the dehydrochlorination induced by to gamma ray exposure. This reaction results in the formation of double bonds (C=C). The carbonyl group is the product of an oxidation reaction. Peaks that arise as a consequence of the reaction between the radicals formed and oxygen in air appear between 3600 and 3000 cm⁻¹; these peaks correspond to absorption of a hydroxyl group [24]. The intensity of the absorption bands for the C–H asymmetrical vibration and C–H rocking mode (1430 and 1254 cm⁻¹ region) are reduced with increasing gamma doses. These changes are significant at a dose of 3000 kGy for pristine PVC and PVC modified with 4VBP and 2VNP; however, the intensity of these bands for the PVC-g-2VNP are lower than those for the PVC/2VNP sample. The intensity of the absorption bands for the conjugated polyene and carbonyl groups (1680 and 1725 cm⁻¹ region) increases as a function of absorbed dose. The highest intensity was found at a dose of 3000 kGy for pristine PVC, grafted PVC and PVC blended with 4VBP.

The changes in the normalized carbonyl absorption (I_{CO}) at 1725 cm⁻¹ at different doses are shown in Fig. 3. The results indicate that the oxidation of rigid PVC can be influenced by the addition of antirads. For pristine PVC, the carbonyl group strongly increases with the dosage of irradiation, whereas the carbonyl group of the PVC-g-2VNP sample increases slowly. Similar changes can also be seen after the addition of the PVC-g-4VBP, PVC/2VNP and PVC/4VBP. This means that the addition of these antirads can retard the oxidative degradation of PVC. Even though the PVC/2VNP and PVC/4VBP carbonyl index groups are larger, similar behavior is observed for the PVC-g-4VBP, indicating that the 2VNP grafted onto the PVC also retards the oxidative degradation effectively. This result is due to the fact that 2VNP has enhanced resonance in comparison with the 4VBP, where phenyl groups are separated by covalent bonding. Because of the decreased resonance of the 4VBP, energy from gamma rays cannot be as effectively dissipated; this allows more high energy photons to interact directly with the PVC mainchain. Plasticizers such as phthalates or benzoates easily migrate out of PVC upon thermal treatment or UV radiation [21]. It is possible antirads may also migrate out of the polymer matrix upon gamma radiation.

Table 2
Crosslinking density of all samples irradiated at different doses.

Dose (kGy)	q (1 × 10 ³)				
	PVC-g-2VNP	PVC-g-4VBP	PVC	PVC/2VNP	PVC/4VBP
600	1.08	1.30	1.45	1.35	1.3
750	1.35	1.62	1.82	1.70	1.64
1000	1.81	2.16	2.42	2.25	2.14
1500	2.71	3.24	3.63	3.38	3.21
2200	3.97	4.76	5.33	5.0	4.70
3000	5.41	6.50	7.27	6.76	6.40

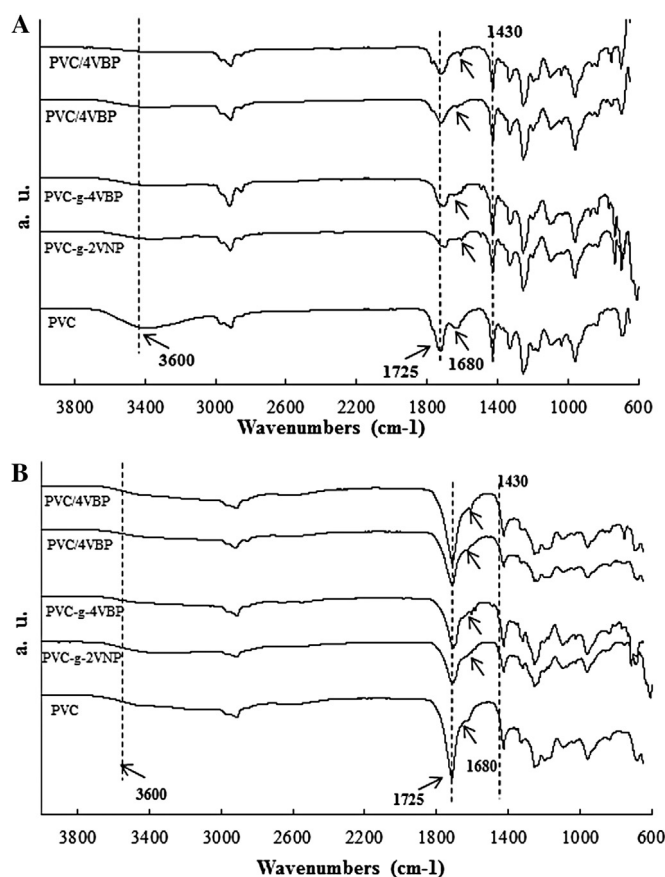


Fig. 2. FTIR spectrum of samples irradiated at (A) 600 kGy and (B) 3000 kGy.

3.4. Thermal measurements

The thermal degradation of modified and pristine PVC was investigated using TGA analysis. The typical thermogravimetric curves obtained are shown in Fig. 4. The thermal degradation of

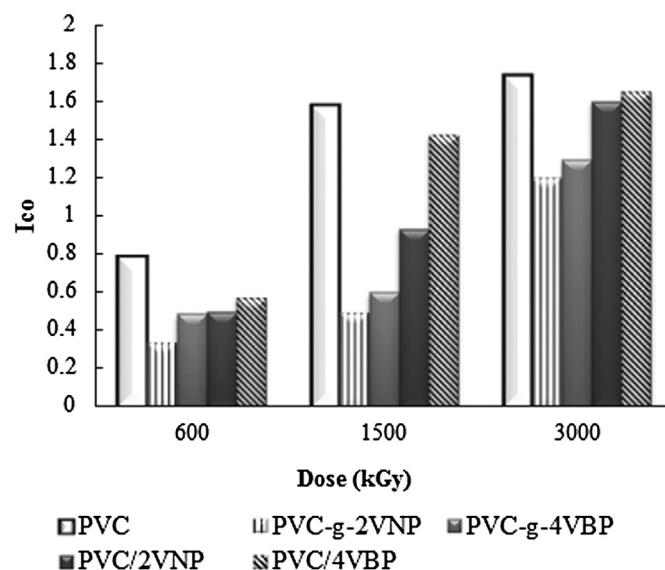


Fig. 3. Carbonyl index (I_{CO}) of samples after irradiation.

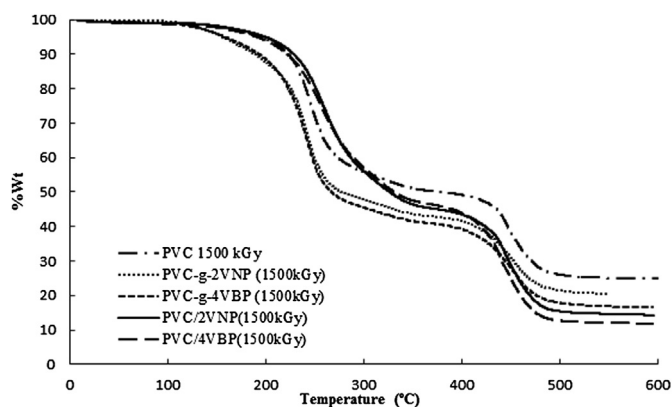


Fig. 4. TGA thermographs of samples irradiated at 1500 kGy.

PVC occurs in two steps. The first one (up to 350 °C) involves dehydrochlorination of the PVC, which results in the formation of conjugated polyenes. The PVC undergoes cracking during the second step (up to 500 °C). In the first step HCl is the main volatile product. Relative thermal and radiation stability of the samples was evaluated by comparison of the decomposition temperature at 50% wt (T_{50}) maximum thermal degradation (T_{max}) and by lost weight percent during dehydrochlorination (Table 3). The pristine PVC, PVC/2VNP and PVC/4VBP all lost 10% of initial weight at approximately 227 °C, while the PVC with grafted 2VNP and 4VBP lost the same amount of weight at approximately 195 °C; similar behavior was observed for the other irradiated samples. This behavior was due to the fact that the PVC, PVC/2VNP and PVC/4VBP were more crosslinked than the other samples, as indicated by the percentage gel (Fig. 1). These samples presented good thermal resistance as a consequence of their increased crosslink density.

Chlorine (Cl) is easily liberated from PVC as HCl. Because of this, it is very important to determine the quantity of Cl liberated when the samples are irradiated at different doses. Table 3 shows percentages of Cl lost. The amount of Cl liberated is higher for pristine PVC than for PVC modified with the 2VNP antirad. For the case of PVC-g-2VNP the liberated Cl percentage is slightly higher than the PVC/2VNP blend until 1000 kGy. This confirms the previous observation by FTIR and thermal analysis.

During gamma radiation of the polymers, crosslinking and scission phenomena occur simultaneously; the glass transition and crystallinity change of PVC at different dosages of radiation were analyzed by DSC. The crystallinity is measured using the formula:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f\ 100\%}} \times 100 \quad (10)$$

where χ_c is crystallinity, ΔH_f is measured melting enthalpy, and $\Delta H_{f\ 100\%}$ is the enthalpy value for a fully crystalline sample. The enthalpy of a completely crystalline sample of PVC is 43.2 cal g⁻¹ [25]. PVC before irradiation has 71% crystallinity, a T_g of 86 °C and a melting point of 283 °C.

Table 3
Percentage of Cl loss when samples were subjected to gamma radiation.

D (kGy)	% Cl loss		
	PVC	PVC-g-2VNP	PVC/2VNP
600	5	2.4	3
1000	6.5	3	3.2
1500	5.8	4.3	3.4
3000	9	8.6	9

Table 4

Glass transition temperature and crystallinity of pristine PVC and PVC modified with antirads at different doses.

Sample	PVC-g-2VNP		PVC-g-4VBP		PVC		PVC/2VNP		PVC/4VBP	
	D (kGy)	χ_c (%)	T_g (°C)	χ_c (%)	T_g (°C)	χ_c (%)	T_g (°C)	χ_c (%)	T_g (°C)	χ_c (%)
600	38	114	45	120	50	125	38.6	135	65	150
1500	34	121	37	143	48	144	30	166	30	167
3000	28.5	142	28	142	29	148	18	169	4	175

As expected, the glass transition increased when the samples were irradiated because gamma radiation induces crosslinking in the samples, reducing their crystallinity (Table 4). The PVC-g-2VNP has a lower T_g value than that of pristine PVC until a radiation dosage of 1500 kGy is reached. This supports the observation that antirad compounds protect PVC from radiation damage until 1000 kGy.

4. Conclusions

The present results indicate that gamma irradiation of pristine PVC and PVC modified with antirads in the presence of air causes chain scission, crosslinking, dehydrochlorination and oxidative degradation. Samples made using 2VNP as an antirad showed better radiation protection, less crosslinking percentage, less oxidative degradation, less dehydrochlorination, lower changes in crystallinity and less T_g modification than either the 4VBP samples or pristine PVC. Therefore, the modified PVC grafted with 2VNP presented the best radiation protection due to internal protection without migration of the antirad. The interaction between the polymer and the antirad is covalent in nature and migration is not possible.

Acknowledgments

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

References

- Li L, Chen X, He B. Crosslinking of rigid poly(vinyl chloride) with epoxysilane. *J Vinyl Addit Technol* 2007;13:103–9.
- Qiao WM, Song Y, Yoon SH, Korai Y, Mochida I, Yoshiga S, et al. Carbonization of waste PVC to develop porous carbon material without further activation. *Waste Manage* 2006;26:592–8.
- Singh A. Irradiation of polymer blends containing a polyolefin. *Radiat Phys Chem* 2001;60:453–9.
- Nouh SA, Bahammam S. Effect of additive concentration and gamma radiation on the molecular and color properties of poly(vinyl chloride). *J Appl Polym Sci* 2010;117:3060–5.
- Sinha D, Swu T, Tripathy SP, Mishra, Dwivedi KK, Fink D. Gamma-photon induced modification of polyvinylchloride (PVC) film. *Radiat Eff Defect Solids* 2003;158:593–8.
- Kong CS, Yoon GH, Khang G, Rhee JM, Lee HB. Stabilization of nontoxic PVC formulation for gamma irradiation sterilization, II. Effect of antioxidants. *Biomed Mater Eng* 2012;12:211–24.
- Khang G, Kong CS, Rhee JM, Lee HB. Stabilization of nontoxic PVC formulation for gamma irradiation sterilization, I. Effect of additives. *Biomed Mater Eng* 2002;12:135–47.
- Le Moel A, Durand JP, Lecompte C, Valin MT, Henriot M, Le Gressus C, et al. Modifications induced in polyvinylidene fluoride by energetic ions. *Nucl Instr Meth Phys Res B* 1988;32:115–9.
- Gupta DP, Kumar Shyam, Kalsi PC, Manchanda VK, Mittal VK. γ -ray modifications of optical/chemical properties of a PVC. *Polym Radiat Eff Defect Solids* 2012;167:149–56.
- Ito M, Ushida K, Nakao N, Kikuchi N, Nozaki R, Asai K, et al. Dechlorination of poly(vinyl chloride) by microwave irradiation I: a simple examination using a commercial microwave oven. *Polym Degrad Stab* 2006;91:1694–700.
- Baljit Singh, Nisha Sharma. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym Degrad Stab* 2008;93:561–84.

- [12] Zhang X, Pi H, Guo S. Photostabilizing efficiency of ultraviolet light stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) against photo-oxidation. *Polym Eng Sci* 2012. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.23262>.
- [13] Da Silva WB, Aquino KAS, De Vasconcelos HM, Araújo ES. Influence of copper chloride and potassium iodide mixture in poly(vinyl chloride) exposed to gamma irradiation. *Polym Degrad Stab* 2013;98:241–5.
- [14] Wazzan AA, Ismail MN, Abd El Ghaffar MA. Evaluation of some polyaromatic amines as antirads and antifatigue agents in SBR vulcanizates. *Int J Polym Anal Charact* 2005;10:57–69.
- [15] Carezza M, Gligo N, Palma G, Busulini L. Contributions to radiation cross-linking and degradation of PVC-based mixtures. *Eur Polym J* 1984;20:915–22.
- [16] Mendizabal E, Cruz L, Jasso CF, Burillo G, Davin VT. Radiation crosslinking of highly plastisized PVC. *Radiat Phys Chem* 1996;47:305–9.
- [17] Vinhas GM, Souto-Maior RM, Almeida YMB. Radiolytic degradation and stabilization of PVC. *Polym Degrad Stab* 2004;83:429–33.
- [18] Da Silva FF, Aquino KAS, Araújo ES. Effects of gamma irradiation on poly(vinyl chloride)/polystyrene blends: investigation of radiolytic stabilization and miscibility of the mixture. *Polym Degrad Stab* 2008;93:2199–203.
- [19] Charlesby A. Atomic radiation and polymers. Oxford, London: Pergamon Press LTD; 1960.
- [20] Chai R, Chen S, Zhang J. Combined effect of hindered amine light stabilizer and ultraviolet absorbers on photodegradation of poly(vinyl chloride). *J Vinyl Addit Technol* 2012;18:17–25.
- [21] Jiménez A, Torre L, Kenny JM. Thermal degradation of poly(vinyl chloride) plastisols based on low-migration polymeric plasticizers. *Polym Degrad Stab* 2001;73:447–53.
- [22] Liu Y, Zhang C. The influence of additives on crystallization of polyvinyl chloride. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed* 2007;22:271–5.
- [23] Ramesh S, Leen Koay Hang, Kumutha K, Arof AK. FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes. *Spectrochim Acta Part A: Mol Biomol Spectrosc* 2007;66:1237–42.
- [24] Decker Ch, Balandier M. Photo-oxidation of poly(vinyl chloride). *Polym Photochem* 1981;1:221–32.
- [25] Kockott D. Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Kristallisationsgrades aus der Wärmeleitfähigkeit. *Kolloid Z Z Polym* 1964;198:17–22.