

00367
1
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

**"RETICULACION POR IRRADIACION
DE UN COMPUESTO A BASE DE
POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD"**

**TESIS DE MAESTRIA EN CIENCIAS:
FISICA DE RADIACIONES Y
SEGURIDAD RADIOLOGICA**

MARIA ESTHER MARTINEZ PARDO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

México, D. F.

Julio 1990



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 está 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.

RETICULACION POR IRRADIACION DE UN COMPUESTO A BASE DE
POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD.

	PAG.
I. INTRODUCCION	1
II. EFECTOS DE LA RADIACION IONIZANTE EN POLIMEROS	4
1. Interacción de la Radiación con Polímeros	6
a) electrones	6
b) radiación gamma	7
c) formación de radicales libres	9
d) valor G	11
2. Reticulación	12
Factores que influyen en la irradiación de polímeros	15
a) influencia de la atmósfera	15
b) impurezas y aditivos	17
3. Degradación	23
4. Otros Efectos	24
a) cambios de propiedades físicas	24
b) cambios de propiedades químicas	27
III. DOSIMETRIA QUIMICA UTILIZADA	29
1. Conceptos Básicos de Dosimetría	29
2. Sistemas Dosimétricos	32
a) Fricke	32
b) Acrílico Rojo	34
c) Película de Tinte Radiocrómico PTR	37
i) principios	37
ii) preparación	38
iii) calibración	40
IV. FUENTES DE RADIACION	47
1. Irradiadores de ^{60}Co : Gammacell 220 y Gamma beam 651 PT de AECL.	47
2. Acelerador de Electrones Pelletrón	49

	PAG.
V. RETICULACION DEL COMPUESTO	54
1. Generalidades	54
2. Caracterización de Materia Prima	57
3. Preparación de Compuestos	62
4. Irradiación	65
a) dispositivo de irradiación	65
b) dosimetría	65
VI. ANALISIS DEL COMPUESTO RETICULADO	71
1. Determinación del Grado de Reticulación	71
2. Análisis de Gases Formados	77
3. Medición de Propiedades Físicas	83
VII. APLICACIONES Y CONCLUSIONES	126
1. Aspectos Económicos Cualitativos	126
2. Aplicaciones	130
3. Conclusiones	131
REFERENCIAS	133
AGRADECIMIENTOS	140

I.- INTRODUCCION

En la actualidad, los polímeros que se utilizan como aislamientos de cables y alambres eléctricos para aplicaciones específicas, requieren propiedades mecánicas y eléctricas superiores a las de los materiales convencionales. En particular, es deseable que un aislamiento sometido a la temperatura elevada, producida por una descarga eléctrica, no se funda. Esta característica macroscópica está asociada a una estructura de enlaces entrecruzados en las cadenas que constituyen el polímero. Al proceso que transforma un polímero lineal en uno entrecruzado, se conoce como entrecruzamiento o reticulación. Una de las tecnologías empleadas para cambiar la estructura polimérica de termoplástico a termofijo, es la reticulación por irradiación, la cual es una de las aplicaciones más importantes de la radiación, junto con la esterilización de productos médicos desechables y el curado de recubrimientos.

Existen varios métodos conocidos para reticular un polímero. En México se emplea únicamente el proceso de reticulación química, que involucra el uso de peróxidos, así como temperatura y presión elevadas. Sin embargo, esta técnica no es aplicable a plásticos sensitivos a las temperaturas altas, para los cuales pudiera utilizarse la irradiación con partículas cargadas o fotones, como mecanismo iniciador de la reticulación.

Varias empresas han manifestado un interés genuino en -

conocer y poder usar a futuro el reticulamiento de aislamientos poliméricos usando electrones acelerados de alta energía o radiación gamma del Cobalto 60, porque se procesa a velocidades elevadas y a temperatura ambiente.

Lo anterior orientó el trabajo presentado en esta tesis, en que se ha estudiado el efecto de la radiación gamma en un compuesto formulado con algunas materias primas nacionales, como el polietileno de baja densidad PX 20020X, fabricado por PEMEX. Aun cuando ya se tienen numerosos trabajos sobre diferentes tipos de polietilenos, este trabajo proporciona las bases para poder implementar esta tecnología en el país.

El objetivo del presente trabajo es lograr una formulación a base de polietileno de baja densidad (fabricado en el país) y aditivos, reticulable por irradiación con γ de ^{60}Co , para su uso como aislamiento de alambres eléctricos.

Basándonos en especificaciones internacionales, se ha buscado lograr las siguientes características en el material irradiado.

Porcentaje de reticulación:	70
Resistencia a la tensión en el punto de ruptura:	10.3 MPa
Elongación en ese punto:	150 %

y retención de tensión y elongación después de un envejecimiento acelerado, de al menos 70% respecto de los valores sin envejecer.

Este estudio se realizó con probetas moldeadas solamente, es decir, no se forró el conductor con el PEBD.

El trabajo ha sido organizado para su presentación, de la manera siguiente:

El Capítulo II presenta generalidades sobre el efecto de la radiación ionizante en polímeros; el Capítulo III se refiere a la dosimetría empleada: el dosímetro de Fricke como dosímetro químico de referencia, el de acrílico rojo para obtener una aproximación de la dosis en las posiciones de irradiación, así como el de tinte radiocrómico para la determinación de dosis mínima, máxima y total. La descripción de los irradiadores utilizados se encuentra en el Capítulo IV.

La parte experimental, que comprende generalidades, caracterización de materia prima, preparación de dos compuestos y su irradiación, se describen en el Capítulo V y en el VI se presenta la determinación del grado de reticulación, el análisis de los gases formados y la medición de las propiedades físicas, comparándolas con el testigo sin irradiar.

El Capítulo VII hace mención de algunos aspectos económicos en forma cualitativa, así como las aplicaciones posibles del material reticulado y concluye logrando el objetivo al obtener un compuesto a base de polietileno de baja densidad, copolímero de etileno-acetato de vinilo y agentes reticulantes, antioxidantes y retardantes de flama, reticulado al 70%, que alcanza una especificación internacional para el uso que pretende.

II.- EFECTOS DE LA RADIACION IONIZANTE EN POLIMEROS

Los primeros experimentos en irradiación de polímeros datan de 1929, cuando E.B. Newton "vulcanizó" hojas delgadas de hule en atmósfera inerte (N₂), exponiéndolas a un haz de electrones provenientes de un tubo de rayos catódicos operando a 250 kV⁽¹⁾.

En 1948, Malcolm Dole y colaboradores fueron los primeros en descubrir la reticulación (XL) del polietileno (PE), irradiando películas delgadas de este polímero en una "pila nuclear", tanto en aire como en vacío.

Sin embargo, el interés mundial en la química de radiaciones de polímeros se incrementó cuando, en 1952, Arthur Charlesby demostró que el PE podía convertirse en un material reticulado, irradiándolo con radiación gamma y electrones rápidos. El PE así reticulado soporta temperaturas mayores que el punto de fusión del PE no irradiado, presentando además propiedades de insolubilidad con solventes convencionales, mayor resistencia a la tensión y a la abrasión, exhibiendo una elasticidad parecida a la del hule cuando el PE se calienta arriba de 120 °C.

Este interés ha sido creciente y extendido a otros polímeros, de tal modo que el proceso de reticulación por irradiación está establecido a nivel industrial en más de 40 empresas de 12 países.

El término "radiación ionizante" incluye, entre otros,

la radiación electromagnética de longitud de onda corta (rayos X y γ) y electrones de alta energía, que son los de interés en este trabajo.

En general la interacción de las radiaciones de alta energía (fotones, protones, electrones, etc.) con sustancias moleculares comprende la secuencia de acontecimientos siguientes: los átomos son ionizados y excitados, emitiéndose de ellos electrones secundarios con velocidades relativamente bajas, que producen más iones a lo largo de su trayectoria.

En tiempos de alrededor de 10^{-12} seg, los átomos, iones y moléculas excitadas, producen reordenaciones moleculares con la subsecuente disociación de enlaces. Esta origina radicales libres cuyas vidas dependen de su velocidad de difusión. Así los efectos principales en las macromoléculas son vía radicales libres. La disociación de los enlaces C-C y C-H conduce a resultados diferentes: degradación y reticulación, respectivamente, las cuales ocurren simultáneamente.

1.- Interacción de la Radiación con Polímeros

a) Interacción de electrones

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

La ionización produce un par formado por un ión positivo y un electrón libre. El ión positivo altamente inestable, puede reaccionar con las moléculas vecinas u otros iones.

El electrón libre puede regresar a su molécula padre para originar una molécula altamente excitada o puede ser capturado generando un ión negativo y producir después radicales libres.

b) Interacción con radiación gamma

La radiación gamma es radiación electromagnética de la misma naturaleza que la visible o la ultravioleta, pero de longitud de onda mucho más corta. El radioisótopo ^{60}Co , que es un emisor gamma con energías de 1.17 y 1.33 MeV, es el más usado en el mundo como fuente de radiación en estudios de radioquímica. Cuando este tipo de radiación pasa a través de un medio, su intensidad disminuye, principalmente como resultado de la dispersión y absorción de energía por algunas de las moléculas irradiadas. Dependiendo de la energía de la radiación, tienen lugar tres procesos principales:

- Efecto fotoeléctrico. Altamente probable para fotones de muy baja energía, donde la totalidad de ésta es transferida a un electrón de la sustancia irradiada. La probabilidad de la absorción fotoeléctrica aumenta rápidamente con la longitud de onda λ de la radiación y con el número atómico Z del medio irradiado, aproximadamente proporcional a $\lambda^3 Z^3$.

Para los elementos ligeros como H, C, N, O, los cuales constituyen la mayoría de los compuestos orgánicos y plásticos, la absorción fotoeléctrica se vuelve impor-

tante sólo para energías abajo de 0.2 MeV.

- Efecto Compton. Es importante para radiación electromagnética más energética. En este proceso, solamente una fracción de la energía del fotón es transferida al electrón, emergiendo un fotón dispersado con una longitud de onda mayor. La energía total transferida por absorción Compton en cualquier elemento de volumen, es directamente proporcional al número total de electrones en ese elemento de volumen. Para fotones con energía de 0.2 a 5 MeV interactuando con un medio que contenga exclusivamente elementos ligeros, predomina la absorción Compton. La energía total absorbida por gramo del medio es casi proporcional a su densidad (al número de electrones por gramo).

- Producción de pares. Para radiaciones electromagnéticas con cuantos de energía arriba de $2 mc^2$ (1.022 MeV), existe la probabilidad que una fracción de la energía total depositada sea absorbida por producción de pares de electrones. En este proceso, el fotón desaparece produciendo un electrón y un positrón. El coeficiente de absorción por producción de pares es proporcional a Z^2 y aumenta con el incremento de la energía del fotón.

Así la absorción de la radiación electromagnética involucra los tres procesos básicos, para dar lugar a la conocida expresión:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

donde

x : Espesor del material absorbedor

I_0 : Intensidad del haz incidente

I : Intensidad del haz después de pasar por el absorbedor

μ : Suma de los tres coeficientes de absorción: τ para fotoeléctrico, σ para dispersión Compton y k para producción de pares.

c) Formación de radicales libres

La ionización, esquematizada como sigue:

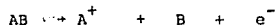


origina iones positivos inestables, los cuales pueden disociarse:



donde A y B pueden ser fragmentos de radicales libres o bien, moléculas estables.

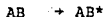
También puede producirse el proceso de ionización disociativa, en el cual los 2 procesos anteriores ocurren casi simultáneamente.



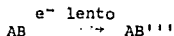
donde B es usualmente un radical libre.

La interacción radioquímica directa produce moléculas

excitadas:

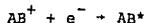


Si la partícula incidente es un e^- lento cuya energía no es suficiente para excitar el estado singlete más bajo de la molécula irradiada, puede originar estados tripletes de excitación

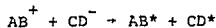


los cuales pueden llevar a rearrreglos químicos.

Por recombinación ión-electrón (térmico) pueden producirse moléculas altamente excitadas, donde las moléculas excitadas así producidas tienen energía mayor que las moléculas excitadas por interacción radioquímica directa, puesto que la energía ganada por la molécula AB^* es igual a su potencial de ionización.



La interacción ión positivo-ión negativo se presenta en sistemas compuestos de moléculas que pueden actuar como trampas de e^- , dando lugar a estados excitados de moléculas



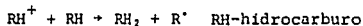
Las moléculas excitadas pueden disociarse para dar lugar a radicales libres



los cuales son los principales responsables de los cambios

químicos subsecuentes.

Las reacciones ión-molécula, como la de transferencia de hidrógeno, dan lugar a radicales libres



Los cambios radioquímicos importantes en muchos sistemas químicos son debidos a los radicales libres.

Esto se basa en las siguientes observaciones:

- i) Los productos obtenidos en la radiólisis de compuestos orgánicos son similares a los productos liberados de la fotólisis de dichos compuestos.
- ii) Reacciones clásicas en cadena de radicales libres (polimerización de monómeros vinílicos, clorinación y oxidación de hidrocarburos, descomposición del H_2O_2) han sido iniciadas por radiaciones ionizantes, y la cinética muestra gran similitud con las reacciones correspondientes iniciadas por luz UV o iniciadores químicos como peróxidos o compuestos azo.
- iii) Los inhibidores para las reacciones convencionales de radicales libres son efectivos también en las reacciones iniciadas por radiación ionizante.
- d) Valor G.

El rendimiento radioquímico, llamado valor G, refleja la eficiencia del proceso radioquímico. Este proporciona el número de especies (moléculas, átomos, iones o radicales) producidos o transformados por cada 100 eV de energía absor-

vida.

De acuerdo al nuevo sistema de unidades, esta cantidad debe darse en J^{-1}

$$1/100 \text{ eV} = 6.242 \times 10^{16} \text{ J}^{-1}$$

así $G(H_2)$ simboliza el número absoluto de moléculas de hidrógeno por 100 eV; $G(X)$ indica el número de retículos formados por 100 eV y $G(S)$ representa el número de rompimientos formados por 100 eV.

2. Reticulación.

Los polímeros lineales se clasifican en reticulables, degradables y tolerantes de acuerdo a su comportamiento frente a la radiación. Un polímero reticulable es aquel que al estar expuesto a radiaciones ionizantes, muestra como efecto predominante la unión de las cadenas lineales mediante enlaces cruzados, con el consiguiente aumento del peso molecular. Ejemplos: polietileno y sus copolímeros, hule natural, alcohol polivinilo, poliéster y poliacrilatos. En cambio, un polímero degradable es el que sufre rompimientos de las cadenas poliméricas y disminución del peso molecular al exponerse a las radiaciones ionizantes. Entre ellos podemos mencionar al poliisobutileno, teflón, celulosa y polimetacrilatos. En el polímero tolerante sus propiedades físicas se conservan cuando se exponen a radiaciones ionizantes, soportando dosis elevadas de hasta 40 MGy, como ejemplos tenemos el poliestire

mo*, el neopreno, resinas de anilina-folmaldehído, poliamidas aromáticas, polimida, poli(vinil carbazola) y el silicón sin relleno.

Por medio de la reticulación por irradiación, la estructura del polímero termoplástico es decir, aquel que se funde, cambia a una red tridimensional tipo malla, pasando a ser termofijo, que es infusible, sin el uso de peróxidos, temperatura y presiones elevadas. La tendencia hacia la reticulación es mayor en los polímeros que tienen un calor de polimerización alto (PE: 22 Kcal/mol).

De acuerdo a Charlesby⁽²⁾, la reticulación es un mecanismo en el cual cada entrecruzamiento entre las cadenas del polímero incluye eventos de ionización y excitación, originando radicales libres. Estos son lo suficientemente móviles para migrar a lo largo de la cadena polimérica y de una cadena a otra hasta quedar en mutua proximidad, donde pueden interactuar para formar un enlace reticular.

En el caso del proceso por irradiación con electrones de alta energía⁽³⁾, la energía cinética del electrón rompe los enlaces C-H y libera los átomos del hidrógeno, los cuales se unen para formar H₂, difundiendo subsecuentemente afuera de la estructura. De este modo, las moléculas remanentes se vuelven radicales libres, con sitios de Carbonos "activos" que pueden unirse, para formar retículos de una molécula a

* Pero se degrada si se irradia en presencia del aire a rapidez de dosis baja, como todos los polímeros.

otra. Normalmente, el porcentaje de reticulación pedido, por ejemplo, por las industrias eléctricas está en el intervalo de 70% a 95% ⁽⁴⁾.

El polietileno, de interés en este trabajo, es uno de los polímeros más ampliamente estudiados, debido a su creciente uso en la industria; cuando éste es irradiado se observan los siguientes efectos: ⁽²⁾

- (i) Liberación de pequeñas cantidades de hidrógeno e hidrocarburos de peso molecular bajo.
- (ii) Formación de enlaces C-C entre moléculas (dimerización o reticulación). Estos enlaces convierten al polímero en uno que es parcialmente insoluble e infusible, provocando incremento del peso molecular y viscosidad.
- (iii) Incremento en insaturación. A dosis bajas, el grado de insaturación es proporcional a la dosis.
- (iv) Destrucción de cristalinidad. El pequeño porcentaje del material presente en forma cristalina a temperatura ambiente disminuye y eventualmente desaparece con el incremento de la dosis.
- (v) Cambios de color. El PE adquiere color amarillento.
- (vi) Reacciones oxidativas. Particularmente en la superficie, si la irradiación se lleva a cabo en presencia de oxígeno.

El grado de cristalinidad tiene influencia en la reticulación y degradación ⁽⁵⁾, ya que las regiones cristalinas "frenan" el movimiento de los radicales poliméricos formados por la radiación en las regiones amorfas, provocando disturbios en los procesos de recombinación.

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA IRRADIACION DE POLIMEROS.

a) Influencia de la atmósfera durante la irradiación⁽⁶⁾.

Los efectos de la radiación son influenciados por el ambiente en el que se lleva a cabo la irradiación de las macromoléculas.

- Temperatura:

El grado de reticulación producido en PE con una dosis se incrementa con la temperatura de irradiación. Cuando la temperatura de irradiación se eleva y alcanza el punto de fusión cristalino, la cristalinidad desaparece gradualmente.

El valor $G(X)$ es independiente de la temperatura de irradiación abajo de -50°C , mientras que arriba de dicha temperatura, $G(X)$ se eleva rápidamente; sin embargo, el efecto de la temperatura durante la medición de las propiedades mecánicas, se debe a la eficiencia de reticulación y al grado de cristalinidad presente.

- Rapidez de dosis D.

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

- Atmósfera de Oxígeno.

En presencia de Oxígeno, la rapidez de dosis tiene un efecto sobre las reacciones de los radicales libres.

Si la irradiación se lleva a cabo a una \dot{D} elevada, el Oxígeno presente inicialmente en la muestra se consume rápidamente sin interacción apreciable con el proceso y se puede considerar que éste se realiza en una atmósfera casi libre de oxígeno; este es el caso de reticulación inducida por aceleradores de electrones.

En cambio, cuando la irradiación se realiza en aire a una \dot{D} baja, el consumo del Oxígeno es lento, produciendo una degradación oxidativa del polímero reticulado, inhibiendo el proceso de reticulación. Además, los productos de radiólisis del aire, ozono y óxidos de nitrógeno, lo atacan también.

El tiempo de vida de los radicales libres es largo en los sistemas cristalinos, de aquí que cuando el O_2 del aire penetra en la muestra después de la irradiación, reacciona continuamente con los radicales libres "congelados" y las propiedades de la muestra pueden cambiar con el tiempo.

- Atmósfera Inerte y Vacío.

A una \dot{D} baja, la eficiencia de la reticulación es mayor si se irradia al vacío que en aire. Un ambiente inerte de Argón o Nitrógeno, permite obtener resultados adecuados con \dot{D} bajas.

- Humedad.

La humedad relativa del ambiente donde se realiza la irradiación es importante, pues el agua condensada inte

racciona con los óxidos de nitrógeno formados en la radiólisis del aire, dando como resultado la formación del extremadamente corrosivo HNO_3 . El grado de absorción del agua condensada depende de la porosidad del material; por otra parte, la radiólisis del agua absorbida produce H_2 y O_2 y éstos causan esfuerzos internos en la muestra, acelerando su daño.

Esto resulta particularmente importante en el caso de algunos elastómeros, pues se degradan más rápidamente con la radiación.

b) Impurezas y Aditivos⁽⁷⁾.

Los aditivos para plásticos son sustancias que se encuentran dispersas dentro de la matriz polimérica, cuyo fin es modificar su comportamiento durante el procesamiento, así como mejorar las propiedades deseadas en el producto final. Sus efectos se esbozan en el esquema siguiente.

Los aditivos que son útiles en el curado termoquímico, exceptuando los del tipo peróxido, a menudo son útiles también para el curado vía radiaciones.

Por otra parte, para obtener propiedades óptimas, los compuestos pueden formularse adecuadamente, adicionando los aditivos convenientes.

Esto es importante, porque algunos de ellos favorecen la reticulación por irradiación, mientras que otros la inhiben o incrementan su tolerancia a la radiación.

- Los óxidos metálicos: óxido de zinc (ZnO), óxido de plomo

ADITIVOS DE PLASTICOS

NO REACTIVOS

REACTIVOS

MODIFICAN
PROPIEDADES FI
SICAS

PROTEGEN
(ESTABILIZANTES)

- PLASTIFICANTES
- LUBRICANTES
(Deslizantes)
- MODIFICADORES
MACROMOLECULARES
- AGENTES DE
REFORZAMIENTO
- COLORANTES
- ESPUMANTES
(QUIMICOS Y FISICOS)
- ANTIESTATICOS
- ABRILLANTADORES

- TERMOESTABILIZANTES
- *- ANTIOXIDANTES
- DEACTIVADORES DE
IONES METALICOS
- PROTECTORES UV
- *- RETARDANTES DE
COMBUSTIBILIDAD
- BIOCIDAS

- INICIADORES
- CATALIZADORES
- AGENTES DE
RETICULACION
- MONOMEROS Y
OLIGOMEROS

* Incluidos en las formulaciones de este trabajo.

mo (PbO) "Litargio" y óxido de magnesio (MgO), favorecen el curado por radiaciones. Intervienen como relleno incrementando la tenacidad y la resistencia a la flexión.

La mayoría de los polímeros comerciales son flamables; así que un retardante de flama se define como un compuesto químico que modifica las reacciones de pirólisis de los polímeros o las reacciones de oxidación implicadas en la combustión, retardándolas o inhibiéndolas.

El trióxido de antimonio Sb_2O_3 , usualmente junto con un agente retardante de flama primario que contenga un halógeno, imparte buenas propiedades como retardante de flama al compuesto al que se agrega.

- En relación a los antioxidantes, éstos tienden a ser degradados por la radiación. Más del 1% de ellos en el compuesto tiende a incrementar la dosis de reticulación. Ciertos fenoles sustituidos, como el IRGANOX^{HR} se han usado con éxito como antioxidantes primarios.

El objetivo básico en la selección de antioxidantes, es obtener la mejor estabilización sin que se afecten las propiedades del polímero. El efecto estabilizante a la degradación oxidativa se basa en la protección contra la formación de radicales libres activos y la descomposición de los hidroperóxidos. La estabilización óptima se logra con la combinación de diferentes compuestos que funcionan con mecanismos diferentes como deactivado

res de iones metálicos, absorbedores de UV, etc.

- Los rellenos o cargas se añaden a los polímeros para modificar sus propiedades físicas o para disminuir los costos finales de producción.

Estos rellenos favorecen la resistencia al calor y mejoran la resistencia a la tensión y flexión.

Los rellenos inorgánicos como la alúmina, pueden realzar la tolerancia a la radiación; de igual manera se comporta el negro de humo. Los aditivos con estructuras aromáticas, llamados anti-rad, no deben usarse, ya que pueden acelerar la descomposición del polímero.

- Un aditivo muy importante, porque favorece la reticulación, disminuyendo la dosis necesaria para lograrla, es el grupo de los monómeros polifuncionales, tipo di, tri y tetraacrilatos y cianuro de trialilo, los cuales son ampliamente usados en la formulación de compuestos de PE como agentes reticulantes. A manera de ejemplo, el PE sin este aditivo requiere de dosis entre 250 y 300 kGy para reticular, mientras que con la presencia de trimetilol-propano-trimeta-acrilato, TMPTMA, requiere solamente entre 100 y 150 kGy.

La selección del agente reticulante tipo monómero polifuncional, de una amplia variedad en el mercado, se hace en base a la resina que se desea reticular.

- Los modificadores macromoleculares son utilizados principalmente para mejorar las propiedades mecánicas de

los polímeros, encontrándose una aplicación amplia en la reducción de defectos básicos de los polímeros en el estado vítreo y usándose también para modificar las propiedades reológicas de polímeros fundidos. La adición de la resina copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA) al PE mejora su procesabilidad.

Al seleccionar el modificador, se busca que sea compatible a la resina base, es decir, el peso molecular y el índice de fluidez deben ser muy similares para obtener mejores resultados.

- Colorantes.

Colorantes, pigmentos y substratos se utilizan para dar color a los plásticos.

Los colorantes son sustancias orgánicas complejas, con grupos cromóforos solubles en los polímeros; los pigmentos son sustancias coloreadas en forma de polvo y no son solubles en el polímero. Los substratos son colorantes orgánicos o pigmentos que están fijes en un material de soporte, tal como un relleno. Entre los pigmentos inorgánicos tenemos el grafito, óxido de titanio (blanco), negro de humo, siendo este último de los más utilizados, porque mejora la estabilidad a la luz, procesabilidad, etc. Para colorear el PE deben usarse pigmentos con estabilidad al calor, debido a que la coloración se hace mezclándolos en extrusores a temperatura elevada.

- Agentes deactivadores de iones metálicos.

Los deactivadores metálicos inhiben la oxidación inde-

seable, estabilizando los iones metálicos a un estado de valencia que no permite la descomposición de los hidroperóxidos. Como ejemplo tenemos la melamina y las oxamidas.

Algunos iones metálicos: Cobalto Co^{+2} , Níquel Ni^{+2} , Cadmio Cd^{+2} , Plomo Pb^{+2} , que se encuentran presentes en los polímeros como impurezas, pueden funcionar como catalizadores de la oxidación por la descomposición acelerada de los hidroperóxidos, o también formar complejos con el Oxígeno O_2 para reaccionar con los polímeros, produciendo radicales libres que participan en la iniciación de la termo-oxidación.

- Absorbedores de luz ultravioleta UV

La luz UV contribuye muy activamente en el envejecimiento del polímero. Los absorbedores de UV son sustancias, que como su nombre lo indica, absorben una porción dada del espectro de la luz natural, cuya energía es lo suficientemente elevada para inducir la degradación del polímero, por iniciación de radicales libres o por descomposición de hidroperóxidos. Estos agentes absorbedores de UV deben absorber la radiación con λ de 300-400 nm más rápidamente que el polímero y ser estables. La energía de la radiación UV induce en el absorbedor una modificación química del tipo quinoide que no afecta al polímero.

3.- Degradación⁽⁷⁾.

Mientras que ciertos polímeros al ser reticulados muestran un incremento en el peso molecular, llegando a la formación de una red tridimensional después de la exposición a la radiación ionizante, otros polímeros al degradarse, presentan una reducción en el peso molecular promedio, con los correspondientes cambios en la viscosidad y decremento de las propiedades mecánicas.

Estos cambios se deben, en contraste a la reticulación, a las fracturas de la cadena principal inducidas por la radiación, con el consecuente rearrreglo de los átomos cercanos al punto de fractura para estabilizar los grupos terminales y la liberación de grupos químicos pequeños. Estos rearrreglos están determinados por la estructura de la unidad monomérica. El rompimiento al azar de la cadena principal disminuye el peso molecular; similarmente a la reticulación, se obtienen grandes cambios en las propiedades físicas, con dosis relativamente pequeñas.

El número de escisiones o rompimientos es directamente proporcional a la dosis y ocurren al azar en la mayoría de los polímeros degradables.

La tendencia a la degradación está relacionada con la ausencia de átomos de hidrógeno terciarios, enlaces C-C más débiles o enlaces inusitadamente fuertes como el C-F en cualquier otro lugar de la molécula.

Este proceso de rotura de la cadena se puede dar por:

- oxidación
- hidrólisis
- calor
- radiación
- envejecimiento del material (intemperismo).

Se ha dicho que la reticulación y la degradación por irradiación, se presentan simultáneamente en el polímero; si el valor G de rompimientos G(S) es alrededor de cuatro veces mayor que el valor G de reticulación G(X), el polímero es degradable por este proceso.

También se ha observado que ciertos polímeros sufren una "degradación oxidativa", si son irradiados en presencia de aire. La degradación vía radiación puede ser ventajosa para la producción de polímeros de peso molecular más bajo, los cuales sería difícil obtener por síntesis directa.

Además resulta interesante para la industria la degradación por radiación, cuando se trata de procesar desechos o desperdicios poliméricos ^(*).

Por ejemplo, la irradiación de desperdicios de teflón a dosis entre 200 y 400 kGy produce un polímero de peso molecular bajo, que se utiliza en aerosoles, convirtiendo el desperdicio de costo bajo en un polvo con valor comercial apreciable.

4.- Otros Efectos.

a) Cambios de propiedades físicas ^(*)

Las propiedades eléctricas de los polímeros son afectadas

por la radiación; la conductividad eléctrica se incrementa considerablemente durante la irradiación, debido a las partículas cargadas formadas. La rapidez de dosis y la temperatura determinan el valor final de la conductividad del polímero irradiado.

Evidentemente, las estructuras física y química de un polímero cambian cuando éste es irradiado, aún a dosis relativamente bajas. Estos cambios estructurales se reflejan en cambios en la conductividad eléctrica y en la polarización del material.

Cuando el polímero se irradia, las trampas físicas de la estructura se llenan con los electrones y iones formados. Algunas de estas cargas pueden medirse directamente, registrando la carga colectada por unidad de tiempo a través de la muestra, sin que se aplique voltaje externo. Esto se conoce como corriente termoestimulada.

En algunos casos las cargas pueden permanecer atrapadas fuertemente en el polímero, aún a temperaturas elevadas. Esto resulta en una polarización interna de la muestra, la cual puede medirse con un electrómetro convencional. Si posteriormente se incrementa la temperatura, estas cargas atrapadas pueden ser liberadas también, resultando en una corriente de despolarización.

Las propiedades ópticas, principalmente el color⁽⁶⁾, son cambiadas debido a la dosis absorbida, dependiendo de las condiciones de irradiación: vacío, aire, temperatura y ra

pidez de dosis, así como del tamaño de la muestra y de su composición química.

Algunos aditivos, aún en pequeñas cantidades, pueden alterar el color. La mayoría de los polímeros cambia con la radiación, de amarillo a café y eventualmente al negro.

Como se mencionó al inicio de este capítulo, las propiedades mecánicas, como resistencia a la tensión y a la abrasión, aumentan de manera significativa en forma lineal con la dosis, conservándose la elongación en un valor aceptable, mayor del 100%. Sin embargo, si se llega a un grado de reticulación muy alto, el polímero se torna frágil y quebradizo, tal como un material sobre curado o altamente reticulado.

A dosis muy elevadas, el módulo elástico sufre una disminución, seguido de un incremento muy marcado y el polímero se comporta de manera semejante al hule.

Un aspecto muy importante es el llamado "efecto de memoria", en el que el PE irradiado a dosis altas, del orden de 600 kGy, y calentado a 120 °C, se vuelve flexible, pudiendo conformarse a cualquier forma que se desee. Si el polímero se enfría en esta forma modificada, cristaliza y todas las cadenas permanecen en esa posición, pero al calentarlo arriba del punto de fusión, recupera inmediatamente su forma original, bajo la cual fue irradiado. La empresa Raychem Tecnología, S.A. de C. V., comercializa en nuestro país las juntas, conectores, etc. termocontráctiles, hechos con algunas materias primas locales e irradiadas en sus instalaciones de Cali

fornia, E.U.A.

b) Cambios en las propiedades químicas.

La radiación induce la formación de insaturaciones en los polímeros y éstas contribuyen a la descoloración, ya que como regla general, los enlaces dobles conjugados (grupos cromóforos como el C=C, C=O, CHO) son los responsables del color de los compuestos orgánicos. Así, aparte de la reticulación, el cambio químico más notable es el incremento en la insaturación de la cadena principal.

El cambio en el grado de insaturación en el PE irradiado se ha observado por medio de espectroscopia IR⁽¹⁾ determinando insaturaciones vinilo -CH=CH₂ (909 nm), vinilideno $\begin{matrix} R \\ | \\ C=CH_2 \end{matrix}$ (885 nm) y transvinileno -CH=CH- (964 nm).

La mayoría de los PE comerciales contienen una pequeña proporción de insaturaciones vinilo y vinilideno, los cuales desaparecen rápidamente con la radiación.

Un efecto de la radiación en el PE es la formación de insaturación interna: Dole reportó⁽¹²⁾ a dosis bajas, la formación de transvinileno, siendo el crecimiento de estos enlaces dobles lineal con la dosis. La formación en estas especies es independiente de la temperatura y del nivel de cristalinidad; así el PE se utiliza también como dosí

metro cuando se escoge la longitud de onda apropiada para evaluar el cambio en la insaturación correspondiente.

La presencia de insaturación tiene un efecto significativo sobre las propiedades del PE irradiado, en particular su susceptibilidad a la oxidación subsecuente.

- Liberación de gases:

Desde los primeros trabajos sobre los efectos de la radiación en el PE, se encontró una cantidad apreciable de gases liberados, principalmente H y pequeñas cantidades de C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 y C_4H_{10} .

Estos compuestos de C_2 , C_3 y C_4 son indicativos de la división selectiva de las cadenas laterales en la cadena polimérica.

Como se ha mencionado, los procesos de reticulación y degradación inducidos por radiación ionizante, ocurren simultáneamente y, dependiendo de cuál predomine, se mide el efecto. Si la estructura del polímero es tal que cada átomo de la cadena principal lleva al menos un átomo de hidrógeno, el polímero reticula; mientras que si se encuentra presente un átomo de carbón cuaternario (tetrasustituido) en la unidad monomérica, el polímero se degrada. La formación de retículos intermoleculares es uno de los cambios químicos más importantes llevados a cabo en ciertos polímeros, por medio de radiaciones ionizantes.

III.- DOSIMETRIA QUIMICA UTILIZADA

1.- Conceptos Básicos de Dosimetría

Dosis y Unidades

El término dosis D se usa para describir en forma cuantitativa la radiación recibida por el material colocado dentro de un campo de radiación.

Las radiaciones ionizantes imparten energía al medio al ser atenuadas por éste. La cantidad de energía absorbida por unidad de masa del medio irradiado se denomina "dosis absorbida" y se expresa en gray⁽¹¹⁾, de acuerdo al Sistema Internacional de Unidades

$$1 \text{ gray} = 1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} = 10^7 \text{ ergs/g}$$

Anteriormente se utilizaba como unidad de dosis absorbida al rad (radiation absorbed dose), definido como 1 rad = 100 erg/g, entonces 1 Gy = 100 rads.

La dosis empleada en los procesos de reticulación por irradiación de polímeros comerciales, varía entre 20 kGy y 300 kGy, dependiendo de su composición; la tabla 1 de la sección V.1C, muestra los intervalos de dosis requeridos de algunos polímeros comerciales.

- Rapidez de dosis \dot{D}

La dosis absorbida por unidad de tiempo, es lo que se conoce como rapidez, tasa o razón de dosis absorbida,

su unidad es Gy/s.

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

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

- Actividad

La rapidez del decaimiento de una muestra radiactiva caracterizada por la actividad A. La unidad de actividad es el Becquerel. Una fuente tiene una actividad de 1 Bq cuando tiene una desintegración en un segundo. La unidad tradicional de actividad es el Curie (Ci), el cual corresponde a 3.7×10^{10} desintegraciones/segundo (actividad de 1 g de Ra en equilibrio secular con sus productos de decaimiento) así:

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

- Medición de la Dosis

Se han desarrollado muchos métodos para medir experimentalmente la energía depositada en un medio expuesto a la radiación⁽¹²⁾.

Podemos distinguir métodos absolutos, denominados primarios y relativos o secundarios, para medir la dosis. Entre los primeros tenemos la dosimetría física como la

calorimetría y la ionización producida en gases. Así los calorímetros de grafito o agua y las cámaras de ionización, permiten obtener una medida confiable de la dosis absorbida y se usan tanto para calibrar los dosímetros secundarios, como los campos de radiación.

En dosimetría química, la dosis de radiación se determina a partir del cambio químico producido en un medio apropiado. Prácticamente se tiene una gama amplia de sistemas que pueden usarse como dosímetros químicos secundarios que deben calibrarse en base a dosímetros físicos primarios.

- Características deseables de un dosímetro

La respuesta ideal de un dosímetro debe ser:

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

Este dosímetro es deseable que sea:

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

Por conveniencia, se clasifica a los dosímetros según los intervalos de dosis absorbida⁽¹⁴⁾:

Bajo: $10 - 5 \times 10^3$ Gy

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

Alto: $5 \times 10^4 - 10^5$ Gy.

En este trabajo se utilizan dosis de 100 a 160 kGy, por lo que se requieren dosímetros que detecten dosis altas.

2.- SISTEMAS DOSIMETRICOS

a).- Dosímetro de Fricke

El más usado como referencia es el bien conocido dosímetro de Fricke, propuesto desde 1929⁽¹³⁾; éste consiste en la oxidación de iones ferrosos Fe^{+2} a iones férricos Fe^{+3} . Estos últimos presentan un pico de absorción en la región del ultravioleta a 304 nm. Así que, midiendo el cambio en la absorbancia o densidad óptica ΔA , a esta longitud de onda λ y conociendo su coeficiente de extinción molar ϵ del Fe^{+3} a 304 nm ($\epsilon = 2195 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 25°C), así como el rendimiento radioquímico $G_{\text{Fe}^{+3}} = 15.6$ iones/100 eV = 9.74×10^{17} iones/Joule para γ del ^{60}Co , se puede determinar la dosis con una precisión de $\pm 1\%$, por medio de la siguiente expresión:

$$D = \frac{\Delta A \cdot N}{\rho \cdot G \cdot \epsilon \cdot d} \cdot \frac{b}{k} \quad D \text{ en rads.}$$

ΔA = cambio en la absorbancia: $DO_f - DO_i$

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

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

d: paso óptico = 1 cm

b: factor de conversión de energía = 1.602×10^{-14} rad.
 $\cdot \text{g} \cdot \text{eV}^{-1}$

k: factor de conversión de volumen = 10^3 cm³

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

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

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

$$D_{\text{correg.}} = \frac{D \text{ (medida a } t_2 \text{ }^\circ\text{C)}}{1 + 0.007(t_2 - t_1)}$$

siendo t_2 $^\circ\text{C}$ la temperatura a la que se determina la dosis y $t_1 = 20$ $^\circ\text{C}$.

La solución Fricke consiste básicamente de una solución aereada de 1 mmol de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) o sulfato de hierro amónico [$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$] y 1 mol de cloruro de sodio (NaCl) en solución acuosa con teniendo ácido sulfúrico concentrado (95 - 98%) 0.8 N. Debe prestarse atención esmerada a la pureza de los reactivos, de grado reactivo analítico y a la del agua, la

cual debe ser tridestilada con dicromato de Potasio ($K_2Cr_2O_7$) y permanganato de Potasio ($KMnO_4$), debiendo conservarse el dosímetro Fricke en botellas ámbar, protegidas de la luz solar, las que preservarán aproximadamente tres meses. También es esencial la limpieza de las celdas de cuarzo del espectrofotómetro.

El dosímetro Fricke tiene las limitaciones siguientes:

Dosis: Existe una relación lineal entre la dosis absorbida y la transformación química solamente entre 40 y 400 Gy.

Rapidez de dosis: La precisión cambia con la radiación después de 10^6 Gy/seg.

Temperatura: La precisión de la medición es confiable sólo entre 10 y 50 °C.

Dependencia de la energía: es independiente entre 0.1 y 1.6 MeV.

b).- Dosímetro de Acrílico Rojo ⁽¹⁵⁾

El uso del polimetil-metacrilato para medir dosis absorbidas entre 5 y 40 kGy se inició en los 60's. Este polímero conteniendo ciertos colorantes, se ha utilizado como dosímetro rutinario, sobre todo en productos esterilizados con radiación y del ^{60}Co .

La formulación del RAD (red acrylic dosimeter) es similar a la del tipo 4034 "Red perspex dosimeter", de la casa Harwell. El acrílico rojo usado en este trabajo es de la Atomic Energy of Canada Limited (AECL) con el com

puesto moldeado Diakon acrílico No. MO900 red 4037 de la Imperial Chemical Industries Ltd. (ICI), Inglaterra. El polímero moldeado por inyección, en forma de cilindro rígido, de 9.5 mm de altura por 9.5 mm de diámetro, responde adecuadamente como dosímetro, bajo las condiciones siguientes:

- Rapidez de dosis promedio entre 0.5 y 10 kGy/hr
- Dosis total entre 5 y 40 kGy
- Temperatura durante la irradiación de 10 a 32 °C

La transmisión de la luz a través del dosímetro se observa por medio de un equipo lector BC-2 de AECL. Este se utiliza para medir el oscurecimiento del dosímetro irradiado, debido a la formación de una nueva banda de absorción en la región del espectro entre 600 y 700 nm. La medición se lleva a cabo en un circuito de doble camino óptico, cada uno de los cuales tiene un fotorresistor iluminado por una fuente de luz común.

El dosímetro se coloca en un camino óptico, mientras que el otro camino contiene un estándar de transmisión fija. El ajuste del balance de un circuito puente es proporcional a la densidad óptica del dosímetro y se indica en una lectura digital.

Como pequeñas variaciones en la formulación de la resina producen cambios en la respuesta de la misma ante la radiación, es necesario contar con una curva de calibración para cada lote. Esta curva se emplea para con-

vertir el valor de la lectura digital a Mrads. Es importante aclarar que la lectura de los dosímetros debe hacerse dentro de las tres horas siguientes a la irradiación, ya que presentan desvanecimiento, mejor conocido como "fading".

Cuando los dosímetros no son leídos en este intervalo, se hace una corrección por el desvanecimiento post-irradiación.

La reproducibilidad de este dosímetro para uso rutinario es de σ_{n-1} : 2.2%.

También es importante indicar que la respuesta del dosímetro depende significativamente de la rapidez de dosis, por lo que para óptimos resultados se observan las siguientes recomendaciones:

- 1.- El sistema dosimétrico se calibra en la posición a usar en el irradiador.
- 2.- Es necesaria una recalibración cuando hay recarga de la fuente, un cambio mayor en las condiciones de irradiación, o la compra de un nuevo lote de dosímetros.
- 3.- Si se dispone fácilmente de un sistema dosimétrico de referencia, es conveniente una recalibración cada 3 ó 6 meses para una fuente de ^{60}Co .

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

dependencia de la rapidez de dosis pueden resolverse fácilmente y el sistema de lectura es de bajo costo, comparado con los sistemas competitivos. En este trabajo se usó este tipo de dosímetro para observar la uniformidad de la dosis; se colocaron usualmente 4 dosímetros del lote 6, corrida 1*, en la parte media del dispositivo portamuestras descrito en la sección V.4a, siendo las lecturas prácticamente iguales, como se aprecia a continuación:

Dosímetro No.	Lectura	Dosis kGy
1	319	146.0
2	320	146.6
3	317	145.8
4	320	146.6

c).- Dosímetro de película de tinte radiocrómico (PTR).

i). Principios

Este dosímetro⁽¹⁶⁾ se basa en el uso de colorantes del tipo amino trifenil metano, con características radiocrómicas, es decir, al ser expuestos a la luz ultravioleta o a radiaciones ionizantes experimentan un cambio en su coloración; este cambio se debe a la ionización del colorante inducida por la radiación.

El cambio de incoloro a un estado coloreado profundo ocurre gradualmente como función directa de la radiación

* Según nomenclatura del proveedor AECL.

recibida, de aquí que la intensidad del color proporcione una medida de la cantidad de radiación incidente.

Sus principales características son:

- constituyentes de número atómico bajo: C, H, N, O.
- respuesta equivalente en rayos X, gamma y electrones.
- intervalo de dosis útil de 5 a 50 kGy; se puede extender este intervalo si se cambia la longitud de onda a la que se leen los dosímetros
- independencia en la rapidez de dosis desde 10^{-3} hasta 10^{13} Gy/s.
- menos del 10% de dependencia de la temperatura entre - 17.7 y 37.7 °C.

Como en el dosímetro de acrílico rojo, debe calibrarse cada lote de PTR.

ii) Preparación

Las PTR aquí utilizadas, se prepararon en el laboratorio de dosimetría del IFUNAM⁽¹⁷⁾ con temperatura controlada y registro de humedad, usando la formulación siguiente:

- | | |
|----------------------------|---|
| 18 g de matriz polimérica | - polivinilbutiral (PVB) grado comercial. |
| 90 ml de solvente | - etanol grado reactivo (J.T. Baker) |
| 0.3 g de ácido carboxílico | - ácido cítrico grado reactivo (J.T. Baker) |
- (para ayudar en la compatibilidad del precursor y el plástico)

- 0.45 g de precursor del tinte - cianuro de para-rosa
nilina
- 7.5 ml de plastificante - dimetilformanida,
grado reactivo (J.T
Baker).

Esta mezcla se vierte en una plancha de vidrio pulida y nivelada, provista de una cubierta que permite, durante 3 días, la evaporación lenta del solvente conservando la película en una atmósfera saturada de éste. Durante esta etapa se lleva un registro de la temperatura y humedad relativas, con un termohigrógrafo With Lambrecht X.G. Modelo 252. Ya formada la película, se levanta de la plancha, se coloca en un soporte circular de madera y se seca por espacio de 5 días en un horno de secado convencional, a 25 °C, a fin de evaporar los residuos del solvente. Ya seca la película, se eliminan las orillas gruesas. Se obtienen dos círculos de aproximadamente 18 cm de diámetro y 10-40 µm de espesor, que rinden cerca de 500 dosímetros en forma de cuadrado de 1 cm por lado y se almacenan en áreas controladas, con humedad relativa de 45% a 70% y temperatura de 20°C a 25°C.

El lugar donde se manipulan las PTR cuenta con filtros de luz UV y focos amarillos, para impedir el desarrollo del color debido a radiación UV.

iii) Calibración y manejo⁽¹⁶⁾.

El pico principal de la banda de absorción para esta formulación se determinó a 554 nm, como puede observarse en la figura 1.

Para evitar deposiciones indeseables de grasas, polvos, etc. sobre los dosímetros, éstos se manipulan con pinzas apropiadas. Cada dosímetro se identifica, se lee su absorbancia inicial A_0 en un espectrofotómetro de haz sencillo UV-VIS modelo 111 de Perkin-Elmer-Coleman, colocándose dentro de un sobre fabricado por la Far West Technology, Inc. para su protección contra el UV, con la clave y fecha de su preparación y fecha de irradiación. Se lleva a cabo una verificación rutinaria de la sensibilidad del espectrofotómetro, filtros y lámpara de acuerdo a la longitud de onda seleccionada.

Para la curva de calibración de los PTR, primero se determinó la rapidez de dosis en el centro geométrico del irradiador gammacell 220 con dosímetro de Fricke.

Con el objeto de comparar la rapidez de dosis experimental con la calculada por decaimiento después de una calibración dada, se midió la rapidez de dosis el 26 de Agosto de 1987. Los valores obtenidos fueron

DOSIMETRO FRICKE	TIEMPO DE IRRADIACION MINUTOS	TEMPERATURA °C	FACTOR DE CORRECCION F Gy/hr	DENSIDAD OPTICA DO	RAPIDEZ DOSIS D, kGy/hr
N° 1	7	23	278.5	0.727	1.735
N° 2	7	23	278.5	0.733	1.749
N° 3	7	23	278.5	0.729	1.740

PROMEDIO 1.742 kGy/hr

Posteriormente el 23 de septiembre de 1987, se midió nuevamente la rapidez de dosis en la misma posición, obteniéndose:

DOSIMETRO FRICKE	TIEMPO DE IRRADIACION MINUTOS	TEMPERATURA °C	FACTOR DE CORRECCION F Gy/hr	DENSIDAD OPTICA DO	RAPIDEZ DOSIS D, kGy/hr
N° 1	7	22	280.4	0.714	1.716
N° 2	7	22	280.4	0.718	1.726
N° 3	7	22	280.4	0.730	1.755
N° 4	6	22	280.4	0.609	1.708
N° 5	6	22	280.4	0.609	1.708
N° 6	6	22	280.4	0.610	1.710

PROMEDIO 1.721 kGy/hr

Es interesante hacer notar que la rapidez de dosis calculada por decaimiento de la fuente es de 1.726 kGy/hr, difiriendo sólo en un 0.9% con la medida.

Con esta rapidez de dosis se irradiaron los PTR en el mismo punto entre dos placas de lucita de 4.25 mm de es

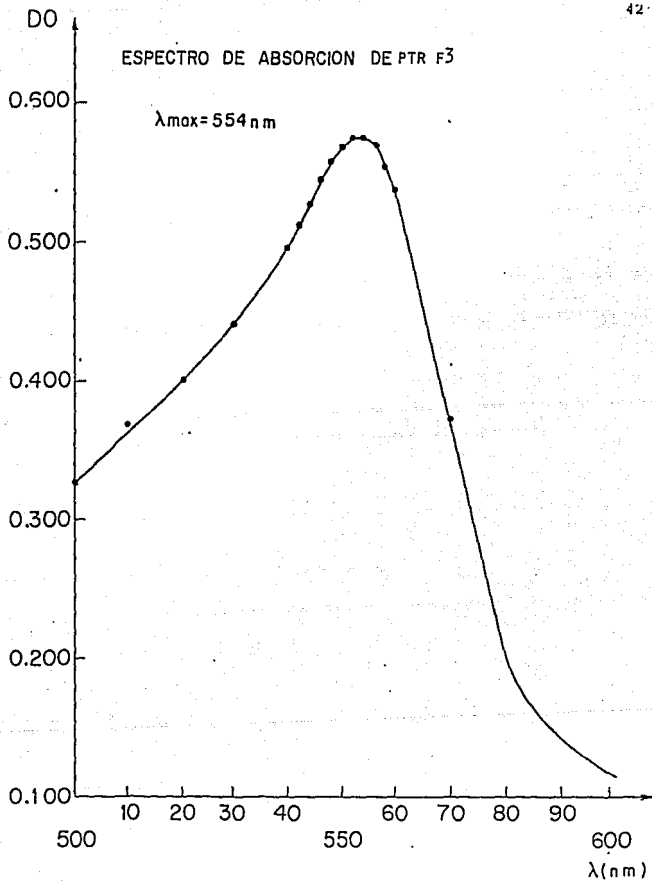


FIGURA 1. Pico de absorción máxima de PTR F-3.

pesor para lograr condiciones de equilibrio electrónico, destinando 5 dosímetros para cada dosis, calculando los tiempos adecuados para tener alrededor de 10, 20, 30, 40 y 50 kGy.











La absorbancia de las películas irradiadas A_i se determinó 24 horas después de la irradiación, para permitir el desarrollo completo del color. Si se requieren determinaciones inmediatas⁽¹⁸⁾, es necesario someter a los dosímetros a un tratamiento térmico a 60°C durante 5 min.

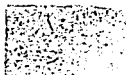
La absorbancia específica K es el cambio de absorbancia a la longitud de onda seleccionada, dividida entre el espesor t :

$$K = \frac{A_i - A_0}{t}$$

El espesor en milímetros se midió en la región central de cada dosímetro. La variación en el grosor de esta pequeña región fué de $\pm 1 \mu\text{m}$. El micrómetro utilizado es un Elecont de Mitutoyo digital, con una precisión de $\pm .5 \mu\text{m}$. La curva de absorbancia específica como función de la dosis para una atmósfera de Argón se muestra en la Fig 2, donde se observa que la respuesta del dosímetro varía al irradiarse en atmósfera de aire.

El cambio de color de los PTR con respecto a la dosis, se ilustra en la fotografía 1, donde se aprecian tanto

FWT-60	F-3	DOSIS kGy	DOSIS Mrad
		3	0.3
		6	0.6
		10	1.0
		20	2.0
		30	3.0
		40	4.0
		50	5.0



SOBRE CONTENEDOR DEL DOSIMETRO PARA
FIJAR LA LUZ ULTRAVIOLETA

CAMBIO DEL COLOR DE LOS DOSIMETROS DE PELICULA DE TINTE
RADIOCROMICO, PTR, A DISTINTAS DOSIS.

los dosímetros comerciales FWT como los PTR, formulación F-3 fabricados para este trabajo.

La respuesta del dosímetro a la radiación γ del ^{60}Co se ajustó a una recta por medio de mínimos cuadrados, dando las ecuaciones:

$$\begin{aligned} K &= 3.9024 D + 1.2088 & \text{Ar} \\ K &= 4.86 D + 1.29 & \text{Aire} \end{aligned}$$

donde D está en Mrads y K en mm^{-1} .

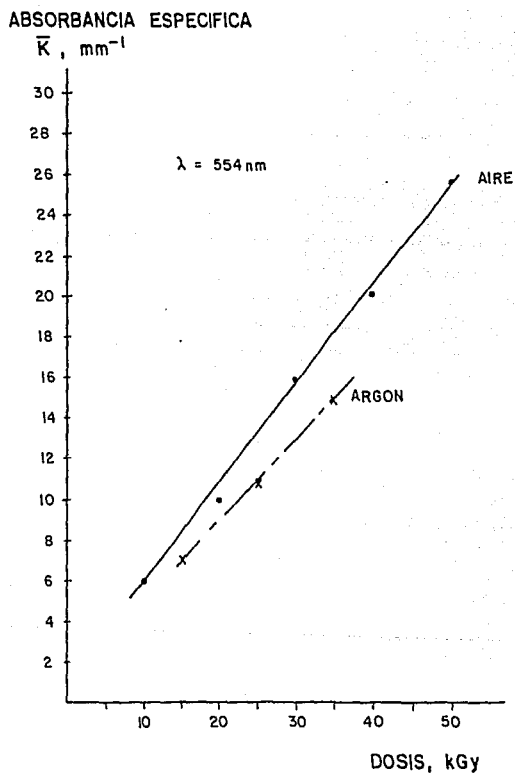
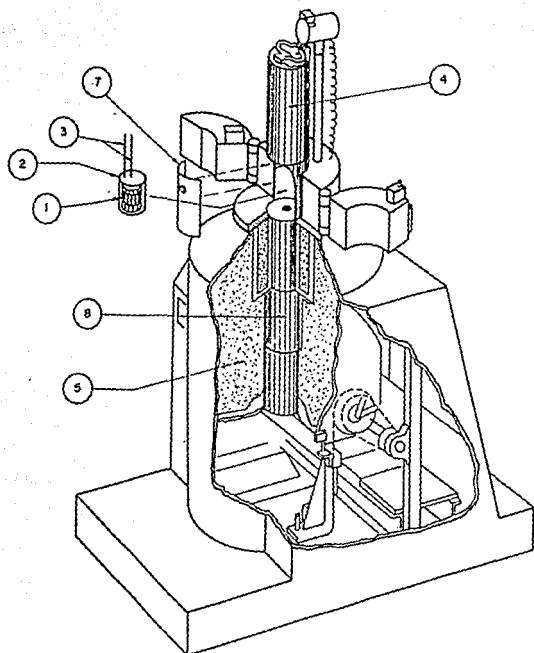


Figura 2.- Calibración de PTR-F3 en el Gammacell 220 AECL.

IV.- FUENTES DE RADIACION

- 1.- Irradiadores de ^{60}Co : Gammacell 220 y Gammabeam 651 PT, ambos AECL (Atomic Energy of Canada Limited).
- El Gammacell 220 de investigación⁽¹⁹⁾, cuyas componentes principales se muestran en la Figura 3, tiene fuentes de ^{60}Co doblemente encapsuladas en 48 lápices de acero inoxidable tipo C-185, montados en una estructura para formar una fuente anular, dentro de un blindaje de plomo. La cavidad para irradiación se localiza en un cilindro de acero inoxidable, con posibilidad de movimiento automático vertical, las muestras se exponen con la cavidad coincidiendo en la posición central de irradiación. Las dimensiones de la cavidad son: 15.24 cm de diámetro y 20.7 cm de altura. El cilindro tiene un agujero de 3 cm de diámetro, por medio del cual pueden introducirse tuberías y cables para irradiar líquidos o para otro propósito. La unidad cuenta con un dispositivo para fijar el tiempo de irradiación automáticamente. Las características principales de este irradiador son: Actividad del ^{60}Co 1° de Septiembre de 1974: 11,840 Ci, que corresponden a 438 TBq. A la fecha no ha existido recarga de Cobalto.
- Campo de radiación uniforme en la posición central, con soporte de AECL⁽²⁰⁾.
- Radiación externa: 4 mR/hr a 1 m de distancia, en esa



1 DISPOSITIVO PORTAPROBETAS

2 CAMARA DE IRRADIACION

3 ACCESOS PARA GAS

4 EMOLO DEL GAMMACELL

5 BLINDAJE

6 CAVIDAD DE IRRADIACION

7 PUERTA DE LA CAVIDAD

8 FUENTE RADIATIVA DE ^{60}Co
48 LAPICES C-198

Figura 3.- Irradiador Gammacell 220 AECL.

fecha.

Irradiador Gammabeam 651 PT⁽²¹⁾.

Este irradiador (AECL, propiedad del ICN-UNAM mostrado en la Foto 2, es de tipo piscina y consta de 5 elementos de ^{60}Co doblemente encapsulados en lápices de acero inoxidable, tipo C-188, de 45.15 cm de largo y 1.11 cm de diámetro, conteniendo cada uno de ellos 105.6 g de ^{60}Co , con actividad de 370 TBq (100,000 Ci) al 8 de Agosto de 1988. Cada lápiz se mueve independientemente, operándose por medio de una consola de control externa, pudiendo de esta forma tener diferentes geometrías de irradiación.

El cuarto de irradiación es de $5.02 \times 3.26 \times e.t \text{ m}^3$, la posición en ángulo recto de las fuentes permite usar diferentes puntos para irradiar las muestras; utilizando una mesa giratoria en el vértice de las fuentes, se tiene una adecuada uniformidad de dosis. La intensidad de la radiación depende de la distancia fuente-muestra, como se observa en la Figura 4.

2.- Acelerador de electrones Pelletron⁽¹⁹⁾.

A pesar de que en esta tesis sólo se utilizaron los irradiadores descritos líneas arriba, a continuación se presenta una descripción del acelerador de electrones que se espera usar a futuro, para la reticulación de alambre recubierto con el compuesto de PEBD/EVA estudiado. Diseñado y construido en ININ, de tipo electrostático, consta de un generador Pelletron⁽²²⁾

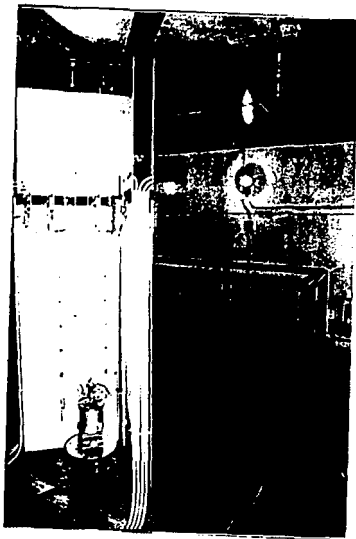


Foto 2.- Irradiador Gammabeam 651 PT del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, donde se aprecia la posición de la cámara de irradiación de probetas de PEBD-EVA.

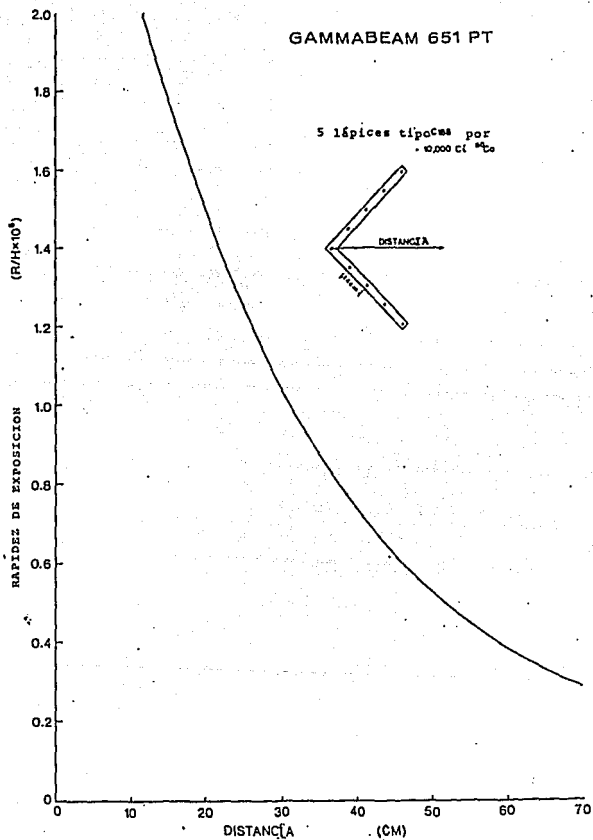


Figura 4. Variación de la rapidez de exposición, en función de la distancia fuente-muestra.

La carga eléctrica en la terminal de alto voltaje es transportada por inducción electrostática mediante 13 cadenas. Las cadenas formadas por cilindros metálicos, alternados con separadores aislantes de nylon, se mueven entre 2 poleas, una a nivel de referencia (tierra) y otra en el interior de un cascarón elipsoidal hueco, llamado "terminal de alto voltaje". Este alto voltaje (CD) se comunica a la unidad de aceleración por medio de un conductor metálico tubular.

La unidad de aceleración se encuentra separada del generador; está constituida principalmente por un cañón de electrones, fuente de alimentación y tubo acelerador, con series de resistores para lograr una distribución controlada de la intensidad de campo eléctrico y así enfocar el haz de electrones hasta el exterior del acelerador. También se ha desarrollado un sistema de barrido magnético del haz de electrones que permite mayor versatilidad en su uso⁽²¹⁾.

El acelerador cuenta además con los sistemas periféricos de vacío, manejo de gases, extracción de ozono y alarmas de seguridad, dentro de un edificio diseñado para albergar hasta 2 aceleradores.

El Pelletron es manipulado por medio de una consola de control externa, con un microprocesador que facilita y hace segura la operación del mismo.

Las características de diseño de este equipo son:

Corriente máxima del haz de 300 μ A

Voltaje máximo de 1.5 MeV, si el tanque es presurizado con hexafluoruro de azufre (SF_6) como gas dieléctrico aislante a 7 kg/cm².

Actualmente se ha operado hasta 1.1 MeV y 100 μ A, usando una mezcla de N_2-CO_2 a 7 kg/cm^2 .

Se planea, en el futuro irradiar el PE con electrones de alta energía, para estudiar parámetros de irradiación; se diseñó y construyó un dispositivo de aluminio con velocidad variable, que consta de 2 poleas y una banda y aloja las probetas moldeadas. Además, existe el diseño de un equipo para mover cable en la zona de irradiación del acelerador, para estudiar los parámetros de irradiación de aislamientos poliméricos utilizados en cables tipo HU (hook-up) calibre AWG 16 al 26.

V.- RETICULACION DEL COMPUESTO ^(24, 25)

1.- Generalidades

Se ha comentado que el proceso de reticulación por irradiación permite obtener polímeros con propiedades superiores a las convencionales, lográndose resinas termofijas a partir de termoplásticas, sin utilizar presiones y temperaturas elevadas. El uso creciente de este proceso en particular, a partir de la década de los 60's, se debe a diversos factores:

- a) Desarrollo constante de la tecnología e ingeniería de irradiación, que permite contar actualmente, con equipos e instalaciones más eficientes, seguras, de menores dimensiones y costos para uso industrial. ⁽²⁶⁾
- b) Mayores restricciones en varios países en cuanto a contaminación ambiental, ocasionada por procesos tradicionales, que liberan residuos tóxicos como peróxidos, solventes, etc.
- c) Obtención de propiedades especiales en los aislamientos poliméricos: existe un rango amplio de polímeros que pueden reticularse vía radiaciones, incluyen do aquellos materiales sensibles a la temperatura y que sólo son reticulables por radiación.

La tabla 1 muestra las dosis usadas en la reticulación de algunos polímeros de interés industrial.

Actualmente hay más de 140 aceleradores de electrones en el mundo, con potencia entre 40 y 50 kW utilizados solamente en irradiación de cables y tubería termocontráctil⁽⁶⁾.

Ya que en México no se había estudiado el efecto de la radiación en el PE con anterioridad para su uso como aislante eléctrico, se desarrolló un compuesto de PE de baja densidad, formulado de acuerdo a la literatura disponible^(27,28).

De acuerdo a lo mencionado en el Capítulo II, el compuesto contiene:

Resina base:	Poliétileno de baja densidad (PE) PX 20020X, PEMEX*
Resina copolímero para mejorar procesabilidad:	Etileno-acetato de vinilo (EVA) con 18% de contenido de acetato de vinilo, ELVAX 460, DUPONT, S.A. DE C.V.
Agente reticulante: (monómero polifuncional)	Trimetilol-propano-trimeta-acrilato, SR-350, SARTOMER COMPANY, ARCO CHEMICAL COMPANY.
Agentes retardantes de flama:	Trióxido de antimonio grado comercial REASOL* Óxido decabromo-difenilo DE-83R GREAT LAKES CHEMICAL CORP.
Antioxidante:	Pentaeritritol-tetrakis 3-(3,5 di-ter-butyl-4 hidroxifenil)propionato IRGANOX 1010 CIBA GEIGY MEXICANA, S.A. DE C.V. Octadecil 3(3, 5 diter-butyl 4 hidroxifenil)propionato, IRGANOX 1076*, CIBA GEIGY MEXICANA, S.A. DE C.V.

* Manufacturados en México.

Tabla 1.- Dosis requeridas para la reticulación por irradiación de algunos polímeros comerciales⁽²⁹⁾.

POLIMERO	DOSIS kGy	
	CON MONOMERO POLIFUNCIONAL	SIN MONOMERO POLIFUNCIONAL
Hule natural	200 - 250	300 - 400
Hule estireno-butadieno		
SBR	150 - 200	200 - 250
Hule nitrilo-butadieno	150 - 200	200 - 300
NBR		
Neopreno	150 - 200	200 - 250
Poli(etileno clorosulfonado (Hypalon)	100 - 150	- - -
Poli(etileno clorinado CPE	100 - 150	- - -
Hule etileno propileno		
EPR	100 - 150	150 - 200
Hule etileno-propileno-dieno EPDM	100 - 150	150 - 200
Silicón	150 - 200	250 - 300
Poli(etileno PE	100 - 150	250 - 300
Poli(cloruro de vinilo) PVC	20 - 80	- - -
Poli(fluoruro de vinilideno) (Kynar)	80 - 160	- - -
Etileno-tetrafluoroetileno modificado ETF (Tefzel)	60 - 100	- - -
Etileno-clorotrifluoroetileno E-CTFE (Halar)	100	- - -

2.- Caracterización de materias primas.

Debido a la escasa información de las resinas PE y EVA, éstas se caracterizaron en el Instituto Mexicano del Petróleo, determinándose: índice de fluidez por ASTM-D 1238⁽¹⁰⁾, peso molecular por viscosimetría, uniformidad y procesabilidad de las resinas mediante reometría, densidad según ASTM-D 1505⁽¹¹⁾ y contaminación metálica, corte y color, de acuerdo a ALK-TM-48⁽¹²⁾. La tabla 2 muestra los resultados obtenidos en este trabajo con el equipo del IMP⁽¹³⁾, comparados con los datos proporcionados por PETROLEOS MEXICANOS y DUPONT, S.A. DE C.V.

Tabla 2.- Caracterización de PEBD y EVA

PROPIEDADES	POLIMERO		EVA (ELVAX 460)	
	PE PX 20020 X		IMP	DUPONT
	IMP	PEMEX	IMP	DUPONT
Índice de fluidez g/10 min	1.8	2.0	2.0	2.2-2.8
Peso molecular g/mol	22700	-	11900	-
Punto de fusión, °C	120	-	106	-
Uniformidad y procesabilidad de la resina (estabilidad térmica)	regular buena	-	regular buena	-
Densidad, g/cm ³	0.92	0.92	0.94	0.941
Contaminación metálica	negativo	-	negativo	-
Corte	normal	-	normal	-
Color	arroz gris (gray rice)	-	-	-

En reología, el torque o el trabajo refleja el comportamiento del flujo de polímeros bajo esfuerzos cortante y térmico. Es función de la velocidad y temperatura durante los diferentes estados viscosos que sufre el material al procesarse.

La información registrada en el torquímetro permite conocer empíricamente:

- a) Cuánta energía se requiere para llevar a un polímero de su estado sólido, hasta un fundido homogéneo,
- b) Cuánto tiempo se requiere para ello,
- c) Si el polímero se degradará, ya sea por la velocidad específica del proceso o debido a exposición térmica.

Una gráfica de torque típica para un proceso, incluye una curva "ideal" del comportamiento de la resina bajo condiciones de proceso y equipo específicos, de modo que el ancho de banda sea aceptable para el proceso en cuestión. En consecuencia, cualquier desviación indica, a juicio del analista, que la resina no cumple con los requerimientos de control de calidad preestablecidos. En este caso se incluye la temperatura de fusión y el torque totalizado vs. el tiempo.

El reograma correspondiente al PE mostrado en la figura 5, indica el valor mínimo de 1910 m-g obtenidos para el torque (TQ) después de 1 minuto y el máximo de 1156 m-g se tiene a los 3 minutos del análisis, la tendencia de la curva indica una uniformidad regular en el proceso de la resina. Del perfil de temperatura se observa la fusión a 120°C y la forma de la curva muestra una estabilidad térmica buena, duran-

te los 10 minutos que dura el ensayo, a una velocidad de 60 rpm.

El torque-reómetro de laboratorio empleado consiste básicamente de un motor; un sensor de torque; un mezclador y un extrusor pequeño; así como los sistemas de registro y control del proceso, para obtener información acerca de la procesabilidad de materiales termoplásticos, termofijos y elastómeros. Al diagrama obtenido, de acuerdo a los parámetros seleccionados previamente, se conoce como reograma.

En cambio, el reograma del EVA de la figura 6, muestra un torque mínimo de 835 m-g, un máximo de 1444 m-g, pero se observa un incremento en el torque después de 4 minutos de tiempo de residencia. Esto sugiere la presencia de reacciones de reticulación; la forma de la curva señala una uniformidad regular en el proceso de la resina. El perfil de temperatura indica una estabilidad térmica buena y una fusión a 106 °C. El tiempo de análisis fue de 12 minutos, a una velocidad de 60 rpm.

Como conclusión, tanto el polietileno como el copolímero EVA presentan buenas características de procesabilidad y estabilidad térmica.

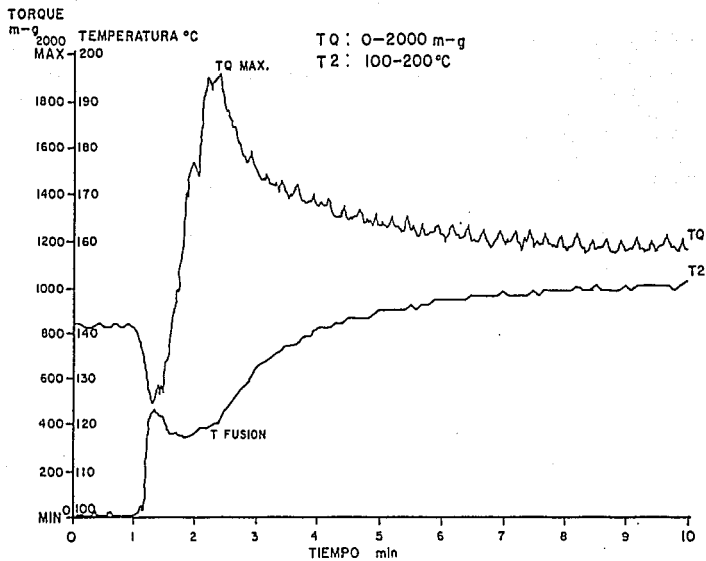


Figura 5.- Diagrama del polietileno de baja densidad PX-20020X, donde se aprecia el torque mínimo y máximo, temperatura de fusión, uniformidad y estabilidad térmica.

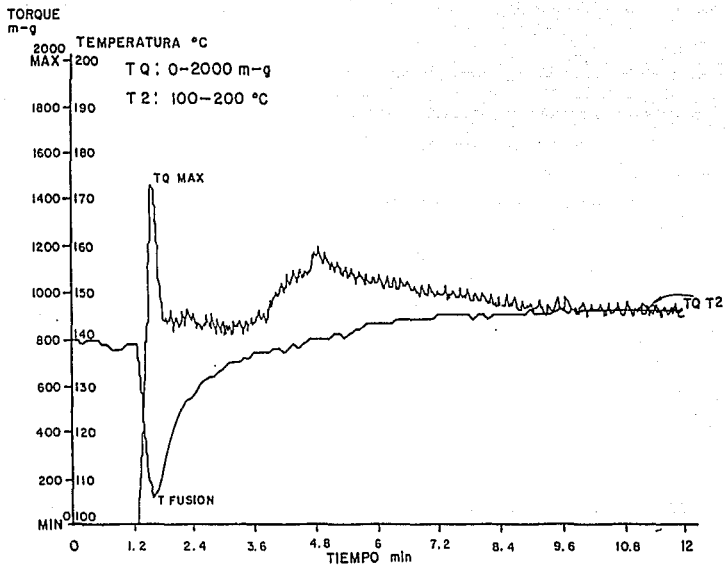


Figura 6.- Reograma correspondiente al copolímero de etileno-acetato de vinilo ELVAX 460, donde se observa un incremento en el torque después de 4 minutos de residencia, además de las características indicadas en la figura anterior.

3.- Preparación de compuestos.

Las formulaciones seleccionadas en base a Czvikovszky⁽²⁷⁾ y Malloy⁽²⁸⁾, modificadas por no disponer de todos los aditivos, para dos compuestos denominados C-1 con antioxidante importado y el C-2 con antioxidante fabricado en México, a fin de obtener un compuesto con la mayor integración de materias primas locales, se indican en la Tabla siguiente:

Tabla 3.- Composición utilizada para C-1 y C-2

INGREDIENTES	NOMBRE COMERCIAL	% EN PESO		FORMA FISICA
		C-1	C-2	
PEBD	PX 20020X ⁺	36.15	36.15	gránulos (pellets)
EVA	ELVAX 460	35.14	35.14	gránulos (pellets)
TMPTMA	SR-350	4.64	4.64	líquido claro
Sb ₂ O ₃ ⁺	REASOL	7.02	7.02	polvo gris
	DE-83R	17.06	17.06	polvo blanco
	IRGANOX 1010	0.25	-	polvo cristali- no
	IRGANOX 1076 ⁺	-	0.25	blanco-amari- lento

+ Fabricación nacional.

Se preparan 13.83 Kg de cada compuesto con los componen-
tes incorporados en el orden siguiente:

- 1°.- Resina base y resina para mejorar procesabilidad (PE y EVA).
- 2°.- Agente reticulante TMPTMA para aglutinar los polvos (ver sección II 2b).
- 3°.- Agentes retardantes de flama (Sb₂O₃ y DE-83R) y TMPTMA para aglutinarlos (ver sección II-2b)
- 4°.- Agente antioxidante IRGANOX 1010 (para el compuesto C1) e IRGANOX 1076 (para el compuesto C2) y el remanente del TMPTMA.

La mezcla obtenida se alimentó a una extrusora Beutelspa

cher de 30 mm con relación longitud del tornillo/diámetro de 20:1 y filetes convencionales rectangulares, e intervalo de temperaturas de 170-210 °C, obteniéndose un perfil sólido circular, llamado también "espaguetti". Dicho perfil se procesó en un molino de cuchillos "Pagani", para tener gránulos de los compuestos. Con éstos se prepararon probetas moldeadas, usando un molino de rodillos para hules y plásticos marca Farrell, "masticando" el compuesto a 150°C durante 5 min y prensándolo a 126.56 Kg/cm² a 160 °C por 5 min en una prensa hidráulica Noramex con 10 min de enfriamiento posterior. El suaje para este tipo de probetas es de acuerdo a ASTM D-638, en forma de corbata.

Debido a que el PE y el EVA tienen pesos moleculares diferentes y están en forma de gránulos, se observó segregación de los aditivos líquido y pulverizados, los polvos durante la alimentación a la extrusora y el reticulante líquido después de irradiadas las probetas usadas en las determinaciones mecánicas. Se sugiere para futuros trabajos utilizar un molino de rodillos para hules y plásticos para la incorporación de los materiales y mejorar la homogeneidad del compuesto. Esto conduce a una concentración menor del agente reticulante, disminuyendo por consiguiente, el porcentaje de reticulación esperado a una dosis determinada, pues el monómero polifuncional también reticula, además de disminuir la dosis necesaria para la reticulación del polímero.

La densidad de los compuestos determinada experimentalmente, pesando y midiendo una placa de cada compuesto, es de 1.134 g/cm^3 para el C-1 y de 1.161 g/cm^3 para C-2.

4.- Irradiación

a). Dispositivo de irradiación.

Para la irradiación de las probetas moldeadas, se diseñó y construyó un porta probetas de aluminio, con capacidad para albergar 20 probetas y curvatura igual a la de las curvas de isodosis del Gammacell 200.

También se construyó un símil de poliestireno con canales para colocar los dosímetros Fricke.

El portaprobetas se introdujo en la cámara de irradiación cilíndrica, cuyo cuerpo y fondo son de aluminio. La cámara tiene una tapa de acero al carbón con empaque de neopreno; está provista de accesos para la entrada y salida de gas, así como una conexión para un termopar. Se prefirió el aluminio como material de construcción por su número atómico bajo y transmisión de calor adecuada para disipar el calor generado durante la irradiación.

La foto 3 y la figura 7 esquematizan el portaprobeta y la cámara de irradiación.

b). Dosimetría

Para determinar la rapidez de dosis en el portaprobetas dentro de la cámara, se colocaron 12 ampollitas con solución de Fricke en el centro del símil.

de poliestireno, coincidiendo con el centro geométrico del irradiador Gammacell 200. De esta manera se calculó el tiempo necesario para que el material absorbiera las dosis seleccionadas, ya que la \dot{D} determinada fué 1.721 kGy/hr al 23 de septiembre de 1987. Los dosímetros PTR-3 previamente calibrados (ver sección III.3.c), se utilizaron para determinar la dosis total en las probetas posicionadas en el portaprobetas dentro de la cámara.

La serie de probetas del compuesto C-2 fué irradiada en el irradiador Gammabeam 651PT, colocando la cámara sobre un soporte metálico en la mesa giratoria para lograr la altura de 32.5 cm, que corresponde a la parte central de los lápices de Co.

El centro de la cámara quedó a 26 cm del vértice de las fuentes. Esta posición permite obtener la mayor contribución de las fuentes dentro de las limitaciones dadas por la mesa giratoria; así mismo, el movimiento giratorio redundó en una irradiación homogénea del material.

Se emplearon 4 probetas con 5 dosímetros PTR-F3 cada una, dispuestos de la siguiente forma: tres en la parte media, uno en la superior y otro en la inferior, determinándose una \dot{D} = 6.856 kGy/hr promedio al 14 de Octubre de 1987. Así mismo, se usaron 4 dosímetros de acrílico rojo colocados en la parte me-

día de las probetas, para comprobar la uniformidad de la irradiación, siendo las lecturas prácticamente las mismas.

Ya que la formulación incluye al agente reticulante TMPTMA altamente reactivo tipo monómero trifuncional, el compuesto C-1 se irradió a dosis de 100, 125 y 150 kGy y el C-2 a 100, 125, 150 y 160 kGy. Lotes de 40 probetas se irradiaron en la cámara de irradiación a las dosis ya citadas, en un ambiente inerte de Argón con gammas del ^{60}Co , utilizando tanto el Gammacell 220 como el Gammabeam 651 PT.

Como se mencionó anteriormente la rapidez de dosis en cada irradiador es diferente, pero el efecto en las probetas depende sólo de la dosis total absorbida, lo que se comprobó experimentalmente al determinar las propiedades mecánicas de las probetas.

Es posible alojar conjuntos de 20 probetas en la cámara de irradiación, a la cual se le hace vacío mecánico durante 10 min, para introducir posteriormente el Argón a una presión máxima de 1.7 Kg/cm^2 .

La temperatura registrada con un termopar de hierro-constantán durante las irradiaciones, correspondió a la ambiental de $20 \text{ }^\circ\text{C} - 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Esto significa que el calor generado durante la irradiación se disipa rápidamente, con lo que se tiene realmente un proceso en frío, en contraste con el proceso convencional de reticulación química, donde se emplean peróxidos orgánicos, temperaturas y presiones elevadas.

Ya irradiadas las probetas, se destinaron 10 de ellas para el análisis del grado de reticulación alcanzado y 30 para determinación de propiedades mecánicas.

Un número igual de probetas sin irradiar, llamadas testigo, se analizaron de igual manera. Posteriormente, tanto las probetas irradiadas como las testigo, se sometieron a un envejecimiento térmico acelerado, cuyo propósito es determinar si hay detrimento en las propiedades mecánicas, respecto de los valores obtenidos previamente.

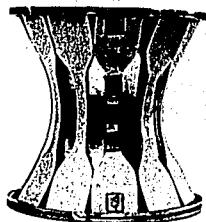


Foto 3. Portaprobetas mostrando las probetas moldeadas de PEBD-EVA y la posición de los dosímetros PTR F3.

VI.- ANALISIS DEL COMPUESTO RETICULADO

1.- Determinación del Grado de Reticulación

La reticulación del polietileno lograda por irradiación gamma, se determina mediante la extracción del material no reticulado, con el solvente apropiado, de acuerdo a la ASTM D2765-68⁽³⁴⁾.

El método se aplica a polietilenos reticulados sin importar su densidad, incluyendo los que contienen rellenos en su formulación. El solvente elegido fué el Xileno, debido a que cumple con las condiciones siguientes:

- a) El relleno se determina debido a que es insoluble en Xileno a la temperatura de extracción.
- b) Se logra la suficiente reticulación evitándose la migración del relleno durante la extracción.

Además, adicionando un antioxidante adecuado al solvente se evita que el polietileno sufra alguna oxidación a la temperatura de extracción.

A continuación se menciona el equipo usado en este análisis, así como los reactivos empleados:

Equipo y materiales

- Matraz de fondo redondo, entrada esmerilada, 500 ml.
- Refrigerante de reflujo con junta esmerilada para adaptar al matraz anterior.

- Mantilla de calentamiento que ajuste al matraz, con capacidad para ebulir Xileno (138 °C - 141 °C).
- Molino de cuchillas modelo standard No. 3 Wiley Mill
- Tamices U.S. No. 30 y 60.
- Tela de alambre, acero inoxidable U. S. No. 120.
- Horno de vacío Craft, modelo HV-346
- Bomba mecánica para hacer vacío.
- Balanza analítica Sartorius, 200 g.

Reactivos

- Xileno 9490-60 J.T. Baker, grado reactivo analítico.
- 2,2 Metileno-bis (4 metil-6butil fenol), antioxidante Cyanox 2246, American Cynamid, Co.

Procedimiento

El PE reticulado se procesa en el molino descrito en la sección V.2 y posteriormente se tamiza durante 10 minutos, la muestra debe tener una finura tal que pase la malla No. 30, pero sin pasar la No. 60.

Se prepara el portamuestra cortando un pedazo de la tela de alambre aproximadamente de 80 x 40 mm, se dobla por mitad para formar un cuadrado de 40 mm por lado, se doblan dos bordes de este cuadrado, de 6 a 7 mm aproximadamente y se engrapan dichos dobleces, obteniéndose una bolsita abierta por la parte superior, la cual se pesa (P_1). En ella se colocan 0.3 ± 0.015 g de la mues-

tra ya molida y tamizada, pesando la bolsa con la muestra (P₁); se dobla el lado abierto de la bolsa y se engrapa para formar una jaula, pesándola nuevamente (P₂). Se coloca la bolsa en el matraz con aproximadamente 210 ml de Xileno, el suficiente para que la bolsa quede totalmente sumergida en el solvente. Se disuelve 1% del antioxidante (3 mg) en éste para inhibir una degradación oxidativa del material a la temperatura del reflujo del extractante, o una reticulación posterior del espécimen. La bolsa queda suspendida mediante un alambre de acero inoxidable, de modo que esté casi en el fondo del matraz. La porción no reticulada se extrae con un reflujo de 12 hrs, a una relación de 20-40 gotas/minuto. Después de la extracción la bolsa se seca en un horno de vacío precalentado a 150 °C y a 711 mm de Hg en condiciones normales, con lo que finalmente se tiene una presión de 48.3 mm de Hg, a esta presión el Xileno alcanza el punto de ebullición a 63 °C, con lo cual se considera que en estas condiciones queda solamente el material reticulado.

Ya que a la altura del Centro Nuclear de México se tiene una presión promedio de 529 mm Hg, al reducir este valor hasta 48.3 mm de Hg se efectúa un vacío a 480 mm de Hg, por lo que el horno se precalienta a 150 °C, a un vacío de 482 mm de Hg hasta lograr que la bolsa tenga un peso constante P₃. Las determinaciones se realizan

al menos por duplicado.

El cálculo para obtener el porcentaje del material no reticulado NR es:

$$NR\% = 100 - \left(\frac{P_3 - P_4}{(P_2 - P_1) - F} \right) 100$$

Donde el peso del relleno F se calcula mediante la expresión siguiente:

$$F = P_i - (P_1 - P_4)$$

siendo

P_i = Peso inicial (peso de la muestra)

P_1 = Peso de la bolsa abierta por un lado

P_2 = Peso de la bolsa abierta por un lado con la muestra

P_3 = Peso de la bolsa sellada con la muestra

P_4 = Peso de la bolsa sellada con la muestra después de la extracción y secado.

La repetibilidad de los resultados (considerando los promedios) no debe variar más de un 5% cuando el examen lo realiza el mismo analista.

Los resultados obtenidos^(15, 17) en la determinación del porcentaje de reticulación del compuesto de PE denominado C-1 se muestran en la tabla 4 y los correspondientes al compuesto C-2 en la tabla 5.

De estas tablas se concluye que los compuestos muestran un porcentaje de reticulación aceptable para emplearlos

TABLA 4.- Porcentaje de reticulación del Compuesto C-1 de PEBD-EVA.

Dosis kGy	$P_2 - P_1$ g	$P_3 - P_2$ g	F g	Porcentaje de reticulación
0	0.2983	0.2968	0.0015	0
	0.3009	0.2995	0.0014	0
	0.3026	0.3000	0.0026	0
	0.3014	0.2978	0.0036	0
	0.3049	0.3017	0.0032	0
	0.3000	0.2971	0.0029	0
\bar{X} : 0.30135	0.29881	0.00254		s = 0.004
100	0.2008	0.0668	0.1340	66.31
	0.3013	0.0941	0.2072	68.51
	0.3025	0.0971	0.2054	67.63
	0.2977	0.0935	0.2042	68.33
	0.3005	0.0942	0.2063	68.39
	0.2979	0.0950	0.2029	67.84
\bar{X} : 0.28345	0.09011	0.1933		67.92 s = 0.367
125	0.2996	0.0897	0.2099	69.81
	0.3012	0.0891	0.2121	70.17
	0.3031	0.0893	0.2138	70.29
	0.3004	0.0907	0.2097	69.55
	0.2988	0.0907	0.2081	69.31
	0.2991	0.0912	0.2079	69.25
\bar{X} : 0.30036	0.09011	0.2102		69.75 s = 0.19
150	0.2718	0.0817	0.1901	69.66
	0.2984	0.0903	0.2081	69.48
	0.3055	0.0919	0.2136	69.67
	0.3054	0.0923	0.2131	69.53
	0.3060	0.0920	0.2140	69.69
	0.2990	0.0892	0.2098	69.92
\bar{X} : 0.29768	0.08956	0.2081		69.66 s = 0.067

s = Desviación estándar

TABLA 5.- Valores obtenidos en la determinación del grado de reticulación logrado en un compuesto de polietileno irradiado con gammas del ^{60}Co , con y sin tratamiento térmico posterior de -10°C durante 24 hr.

PROCESO	Dosis kGy	Peso de la muestra (g)	Peso perdido en extracción (g)	Relleno (g)	Fracción reticulada (g)	% Reticulado
Ninguno *	0	0.3003	0.2960	0.0041 s=0.0008	0	0
Irradiación y $-10^\circ\text{C}/24$ hr	100	0.2976	0.1193	-	0.1742	59.36 s=1.42
Irradiación		0.2745	0.1145	-	0.1558	57.38 s=2.80
Irradiación **	125	0.2943	0.1399	-	0.1502	51.79 s=0.58
Irradiación y $-10^\circ\text{C}/24$ hr	150	0.2979	0.0982	-	0.1956	66.60 s=1.11
Irradiación **		0.2914	0.0984	-	0.1888	65.69 s=0.97
Irradiación y $-10^\circ\text{C}/24$ hr	160	0.2925	0.0934	-	0.1950	67.62 s=0.19
Irradiación **		0.2673	0.0986	-	0.1646	62.58 s=0.91

* Promedio de 6 determinaciones

** Promedio de 3 determinaciones

*** Promedio de 2 determinaciones

como aislamientos de alambres eléctricos, porque las especificaciones internacionales señalan un valor de 70% como porcentaje de reticulación deseado para este propósito.

Si se desea reticular PE en forma de película, el porcentaje de reticulación requerido es de 30%, para su uso en la industria de envases.

De la tabla 4 se observa que la dosis adecuada para lograr el 70% de reticulación mencionado líneas arriba, está entre 100 y 125 kGy, para el compuesto C-1. En cambio, los resultados de la tabla 5 indican una dosis mayor, 150 kGy, para el mismo propósito. Esto se explica porque el C-2 no conservó el mismo porcentaje de agente reticulante, debido a la migración de éste después de moldear las probetas. El tratamiento a -10°C durante 24 hr en presencia de N_2 , no resultó significativo.

2.- Análisis de Gases Formados

Los gases formados durante la irradiación contenidos en balance de argón se analizaron⁽²⁵⁾, utilizando un cromatógrafo de gases VARIAN 3760 con detector de conductividad térmica, acoplado a un integrador VARIAN 480 y al registrador VARIAN 9176 de 1 mvolt de amplitud total. Los gases se introdujeron al cromatógrafo por medio de una válvula muestreadora de gases VALCO, de 6 puertas

con un circuito muestreador de 0.25 ml, conectando la cámara de irradiación directamente al sistema de muestreo con un medidor de flujo; previamente se purga el sistema durante 3 min a flujo de 6-80 ml/min y se introducen los gases a 40 ml/min.

Los parámetros finales de operación de este equipo fueron los siguientes:

CROMATOGRAFO VARIAN 3760

Material de las columnas	Acero inoxidable
Longitud de las columnas	182 cm
Diámetro de las columnas	3.17 mm ext.; 0.023 mm int.
Empaques de las columnas	Tamiz molecular 5A de 40/60 mallas y Porapak QS de 80/100 mallas.
Temperatura de las columnas	60 °C la de tamiz molecular y 50 °C la de Porapak.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Detector	De conductividad térmica con filamentos WX
Temperatura del detector	120 °C
Temperatura del inyector	90 °C
Temperatura del filamento	200 °C
Corriente del detector	245 mA
Gas acarreador	Helio de alta pureza a 30 ml/min
Velocidad de la carta	1 cm/min
Volumen muestreado	0.25 ml

INTEGRADOR VARIAN 480

Retardo de integración	20 seg
Movimiento de la línea base	50 v/pico
Corrector de línea base	En 5 auto
Detector del pico	PW: 3 seg F: 10 y 30 sec SS: 100
Atenuador	x 1

Como se aprecia en la Figura 8, la columna de tamiz molecular resuelve mejor los picos de hidrógeno y nitrógeno, mientras que la de Porapak tiene mejor resolución para los hidrocarburos.

La concentración de los gases detectados es la siguiente:

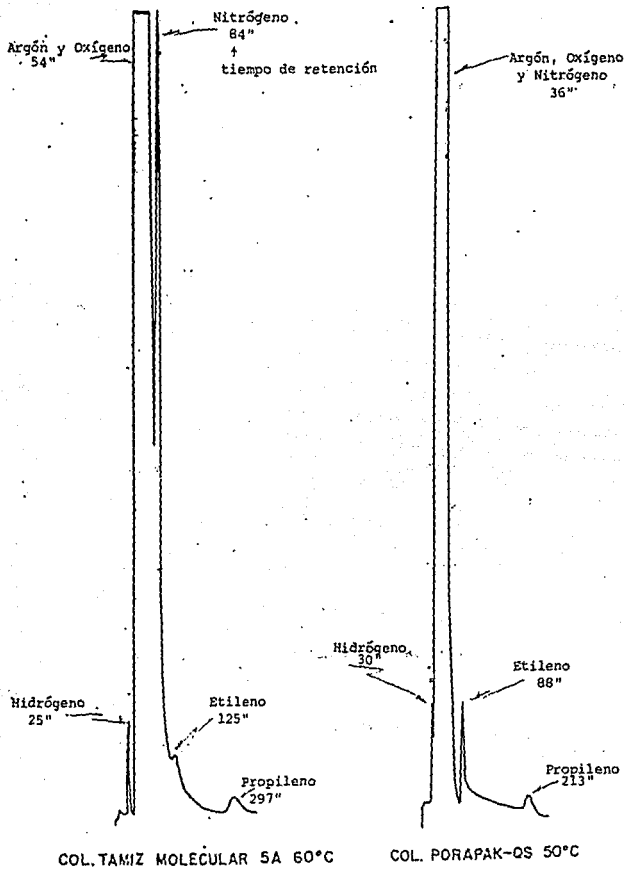
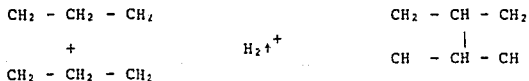


Figura 8.- Cromatograma de los gases formados durante la reticulación de un compuesto de PEBD/EVA mediante radiación y de ^{60}Co .

GAS	% VOLUMEN	% PESO
Argón	9.8731	98.4315
Nitrógeno	1.5954	1.1306
Oxígeno	0.3988	0.3369
Etileno	0.0587	0.0362
Hidrógeno	0.0372	0.0393
Propileno	0.0367	0.0253

Con ésto se observa que efectivamente la irradiación se llevó a cabo en el ambiente inerte de argón, con la escasa formación de hidrógeno e hidrocarburos de peso molecular bajo. El oxígeno y nitrógeno detectados se deben al aire presente en la conexión del circuito muestreador del cromatógrafo, ya que no fué posible purgar por más tiempo el circuito, debido al poco volumen de muestra.

La formación del gas hidrógeno originado durante el proceso de reticulación se presenta en el esquema de reacción siguiente:



De forma similar, los hidrocarburos de peso molecular bajo formados, nos dan una indicación de la ruptura selectiva de las cadenas laterales en la cadena polimérica, puesto que las ramas más frecuentes en PEBD contienen menos de 4 átomos de C.



La presencia de estos gases confirma que la degradación ocurre simultáneamente con la reticulación, aunque en el PE esta última predomina.

El índice de reticulación, γ , que es el número de unidades reticuladas por el número promedio de moléculas, es:

$$\gamma = pc \bar{P}_n$$

y el coeficiente de reticulación, δ , es el número de unidades reticuladas por molécula de peso molecular promedio en peso $\delta = pc\bar{P}_w$, donde pc es la probabilidad de que una unidad monomérica reticule.

En los polietileno de alta presión se considera que los pesos moleculares ponderal y numeral se relacionan como sigue $\bar{M}_w \approx 10 \bar{M}_n$.

El coeficiente y el índice de reticulación se relacionan así:

$$\delta = x\gamma$$

y $x = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}$ para polímeros con distribución de pesos moleculares amplia.

El coeficiente de reticulación para un polímero con distribución de pesos moleculares al azar está dado por:

$$S + \sqrt{S} = 2/\delta = \frac{1}{\gamma}$$

donde S es la fracción soluble. Al 70% de reticulación, $S = 0.3$

$$\therefore \gamma = \frac{1}{S + \sqrt{S}} = \frac{1}{0.847} = 1.18$$

Como $\gamma = \frac{\delta}{x}$ se puede estimar un intervalo del índice de reticulación entre 1.18 y 0.236, bien sea $x = 2$ ó $x = 10$.

3.- Medición de Propiedades Físicas.

Tanto a las probetas testigo como a las irradiadas, se les determinó la resistencia a la tensión y elongación al rompimiento, conforme al ASTM D-638⁽¹⁶⁾, así como dureza "Shore D" a temperatura ambiente, de acuerdo al estándar ASTM D-2240⁽¹¹⁾, utilizando un tensómetro Monsanto T-10-W con consola de control e impresor acoplados, así como el durómetro correspondiente. El equipo, mostrado en la fotografía 3, tiene una capacidad de 10 kN en tensión y compresión, y una velocidad variable de 0.5 - 1000 mm/min. Las Figuras 9 a 13 muestran las curvas tensión-deformación obtenidas para el compuesto C-2, midiendo en forma continua la fuerza que se desarrolla, a medida que la muestra se alarga a una velocidad constante de 50.8 cm/min (20 pulb/min). La simbología empleada en dichas figuras es:

S/I: sin irradiar

S/E: sin envejecimiento

C/E: con envejecimiento

indicándose la dosis en kGy a la que se irradió cada lote. Para el compuesto C-1 se obtuvieron gráficas similares. Las muestras también se sometieron a un tratamiento térmico para acelerar su envejecimiento, utili-

zando un horno de envejecimiento Hotpack para probetas estáticas con 125 cambios de aire por hora e intervalo de temperatura de 35 °C a 280 °C.

Los especímenes irradiados se envejecieron 168 hrs. a 135 °C, mientras que las testigo se mantuvieron a una temperatura menor de entre 90 °C y 98 °C durante el mismo período de tiempo, debido a que las testigo por ser termoplástico funde a 120 °C.

Un efecto del envejecimiento es la resistencia a temperaturas elevadas, medido por sus propiedades mecánicas; otro efecto es el perfeccionamiento de la estructura cristalina.

Los resultados se indican en las tablas 6 y 7, así como en las figuras 9, 10, 11, 12 y 13. Las figuras 14, 15, 16 y 17 muestran todos los valores experimentales y los promedios para la tensión y elongación hasta la ruptura de los dos compuestos, con y sin envejecimiento.

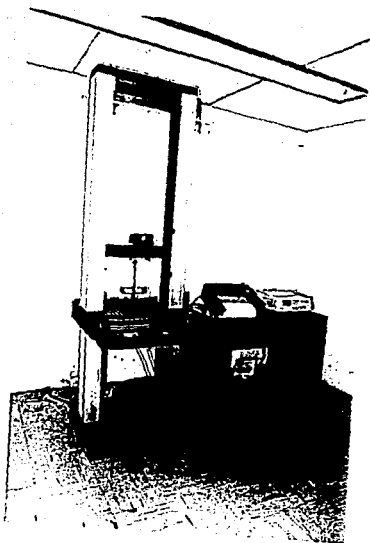


FOTO 3.- Tensómetro Monsanto T-10 usado para las determinaciones mecánicas de los compuestos de PEBD-EVA.

TABLA 6. Propiedades Mecánicas de Probetas Moldeadas del Compuesto C-1 de PEED-EVA.

P R O P I E D A D E S	TESTIGO T	PROBETAS IRRADIADAS I			
	0	DOSIS kGy			
		100	125	150	
<u>INICIALES</u>					
Resistencia a la tensión MPa	8.35	10.32	10.80	10.70	
Aumento %		23.6	29.3	28.14	
Elongación (%)	467	184	190	145	
Dureza Shore "D"	34.92	48.00	47.00	46.88	
Aumento %		37.45	34.59	34.24	
Porcentaje de reticulación		67.92	69.75	69.66	
<u>ENVEJECIDAS*</u>					
Retención de tensión %	100.00**	99.80	109.25	100.93	
Retención de elongación, %	111.77	109.78	103.15	97.93	
Dureza "Shore D"	40.93	44.42	44.84	45.93	
Cambio de dureza (puntos)	+ 6.01	-3.58	-2.16	-1.03	

* 168 hrs a 136 °C

** 168 hrs a 98 °C

$$\text{Aumento \%} = \frac{(I - T)}{I} 100$$

$$\% \text{ Retención de tensión: } \frac{T_C / \text{Ex}100}{S/E}$$

$$\% \text{ Retención de elongación: } \frac{E_C / \text{Ex}100}{E_S/E}$$

TABLA 7. Propiedades Mecánicas de Probetas Moldeadas del Compuesto C-2 de PEED-EVA

PROPIEDADES ⁺	TESTIGO T	PROBETAS IRRADIADAS I					
	DOSIS kGy						
	0	100	125	150 ⁺⁺	160 ⁺⁺		
<u>INICIALES</u>							
Resistencia a la tensión MPa	7.70	8.80	9.10	9.30	9.50		
Aumento %		14.28	18.18	20.77	23.37		
Elongación %	570.20	134.60	120.50	101.00	94.20		
Dureza Shore "D"	39.30	48.00	48.33	47.66	48.16		
Porcentaje de reticulación	0	C/T 59.36 S/T 57.38	51.78	C/T 66.6 S/T 65.69	C/T 67.62 S/T 62.58		
<u>ENVEJECIDOS</u>	*	**	**	**	**		
% de retención de tensión	103.89	103.40	98.90	96.77	96.84		
% de retención de elongación	80.30	118.87	117.84	119.80	127.38		
Dureza Shore "D"	41.00	47.88	48.00	47.5	57.8		
Cambio de dureza (puntos)	+1.7	-0.12	-0.33	-0.16	-0.36		

* Envejecimiento a 90 °C durante 168 hrs. C/T con tratamiento de -10°C durante 24 hrs.

** Envejecimiento a 136°C durante 168 hrs. S/T sin tratamiento de -10°C durante 24 hrs.

Aumento % = $\left(\frac{I-T}{T}\right) 100$ % Retención de Tensión: $\frac{T_C/Ex100}{S/E}$ % Retención de elongación: $\frac{F_C/E \times 100}{E/S/E}$

+ Valores promedio de 15 determinaciones para cada dosis, con y sin envejecer.

++ Valores promedio de 5 determinaciones para cada dosis, con y sin envejecer

Tensión, MPa

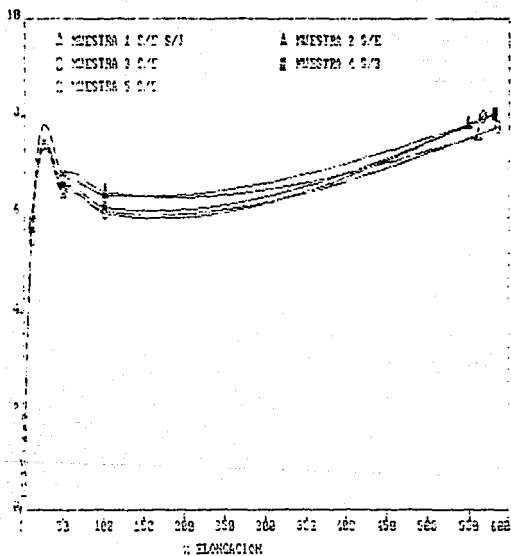


Figura 9.a. La curva tensión - deformación hasta la ruptura de probetas 1-5, compuesto C-1 de PEBD-EVA, sin irradiar ni envejecer. Es una curva típica para polietileno termoplástico, con alargamientos límite del 550%.

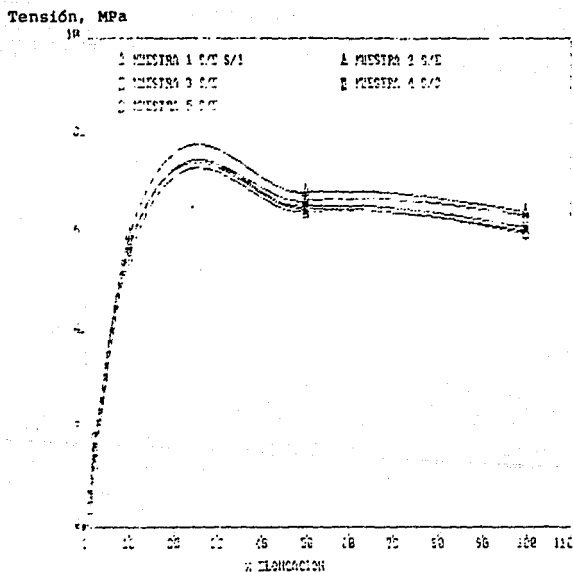


Figura 9.b.- Detalle de la curva anterior, en el intervalo de 0 - 110% de elongación. Se aprecia la resistencia final al 25% de elongación; elongaciones hasta el 100% de alargamiento requieren de tensión menor.

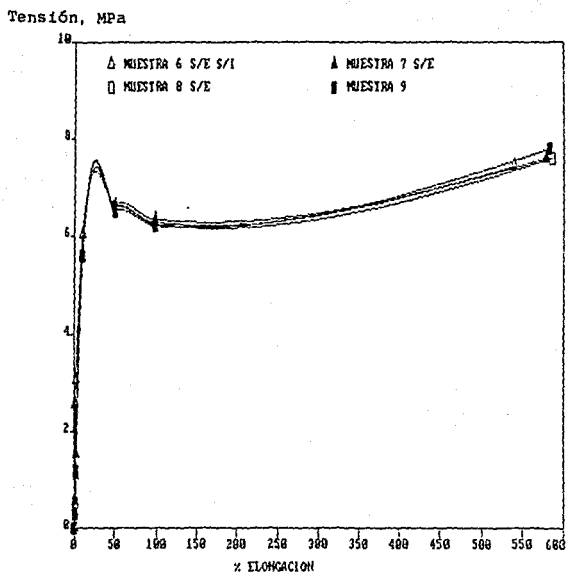


Figura 9.c.- Curva similar a la figura 9.a, para las probetas 6-9. Se observa una tensión menor entre 100 y 250% de elongación, para después ir aumentando hasta llegar a la tensión límite.

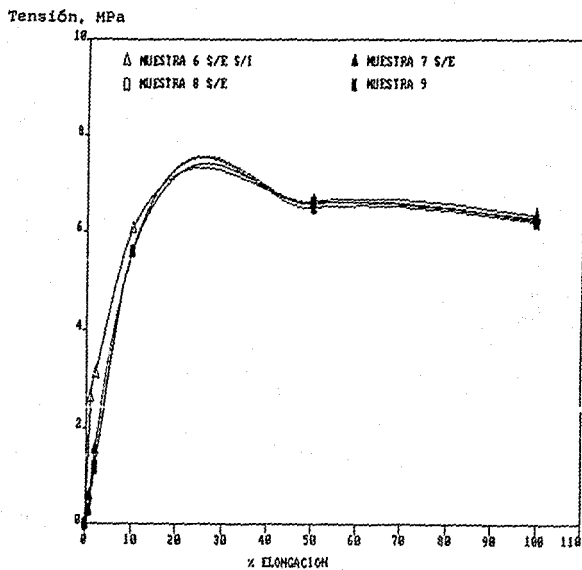


Figura 9.d.- Detalle de la curva anterior en el intervalo de 0 - 110% de elongación.

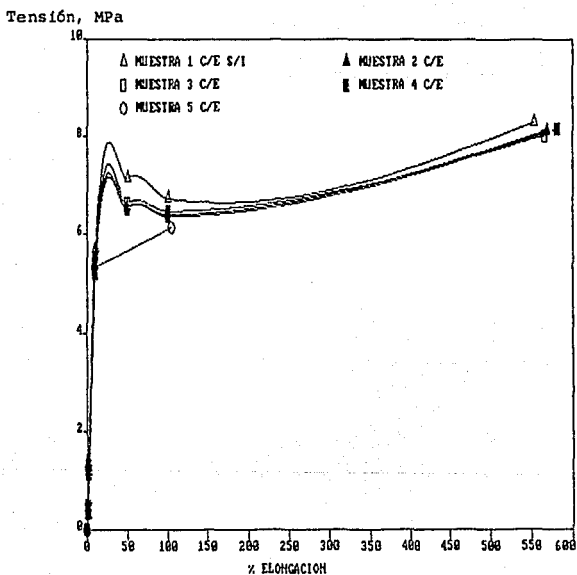


Figura 9.e.- Curva similar a la 9.a para probetas envejecidas a 98°C durante 136 hrs. Las probetas muestran una retención de tensión alrededor de 103% y de 89% en elongación, con respecto a los valores obtenidos sin envejecer.

Tensión, MPa

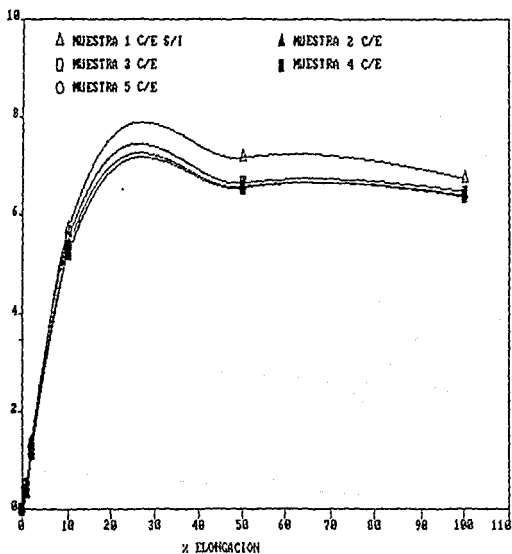


Figura 9.f.- Detalle de la curva anterior en el intervalo 0 - 110% de elongación.

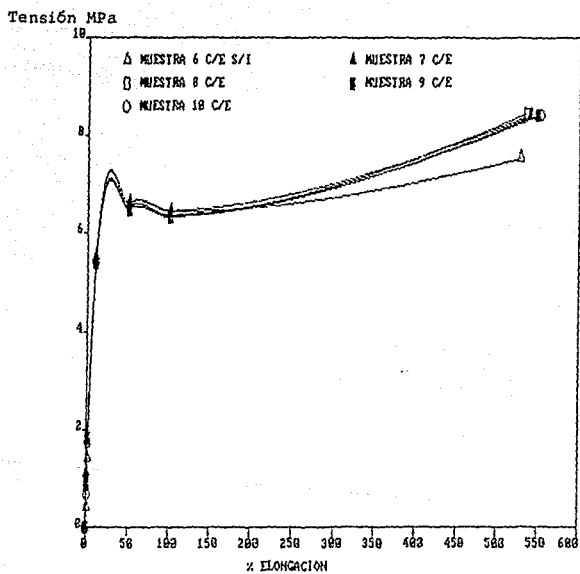


Figura 9.g.- Complemento de la 9.e, corresponde a las pruebas 6 - 10.

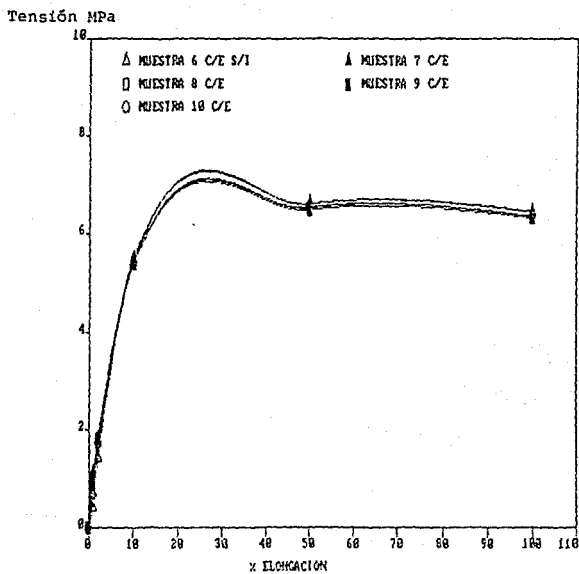


Figura 9.h.- Detalle de la anterior, 0 - 110% de elongación.

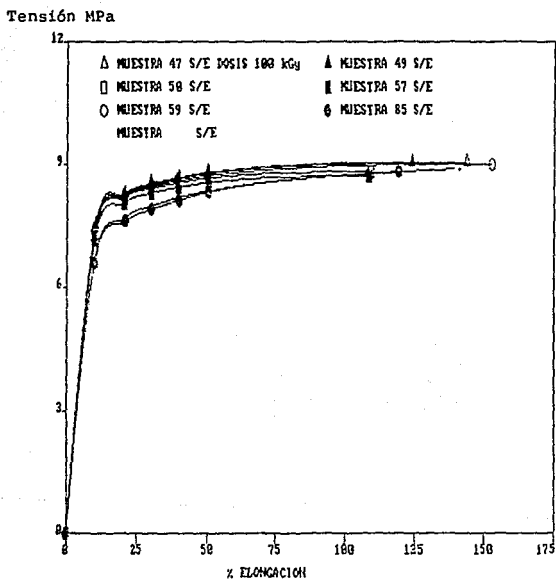


Figura 10.a.- Curva tensión - deformación a la ruptura, de probetas del compuesto C-2 de PEBD-EVA, sin envejecer, irradiadas a 100 kGy. El cambio en la forma de la curva, corresponde a un material reticulado, semejante a la observada en metales.

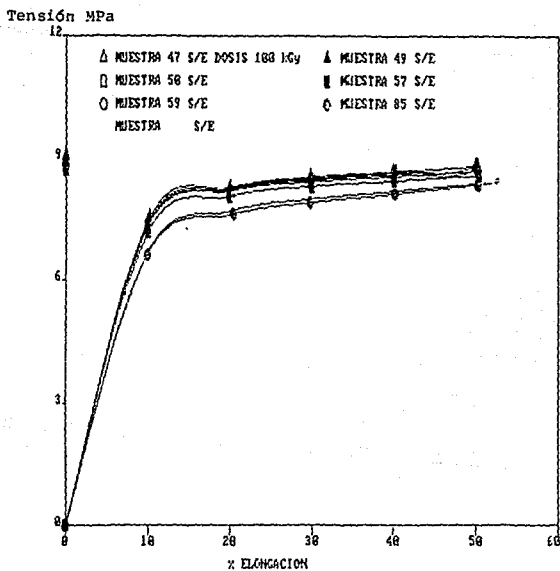


Figura 10.b.- Detalle de la curva anterior, en el intervalo de 0 - 60% de elongación. Nótese que a elongaciones mayores se requieren tensiones mayores también, sin que se presente la curvatura descendente como en el compuesto no irradiado.

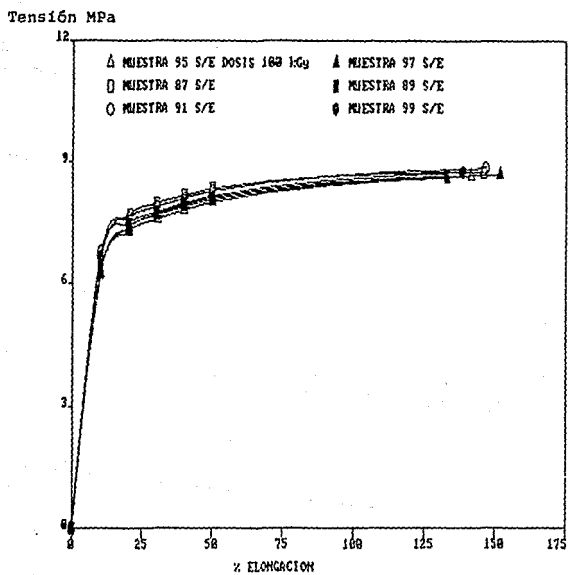


Figura 10.c.- Similar a la 11.a.

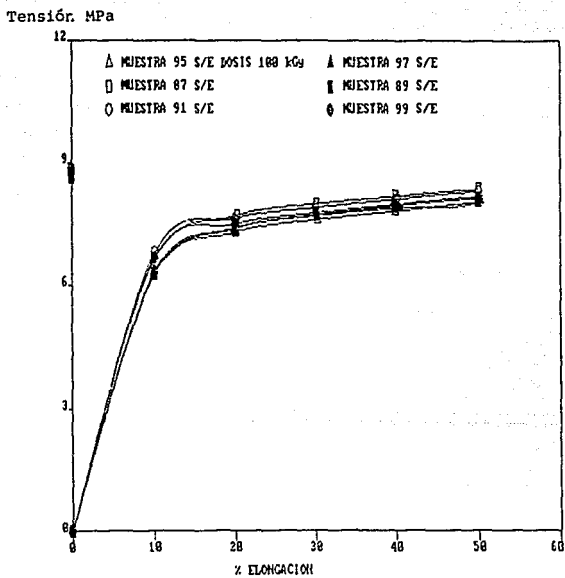


Figura 10.d.- Detalle de la anterior en el intervalo de 0-60% de elongación.

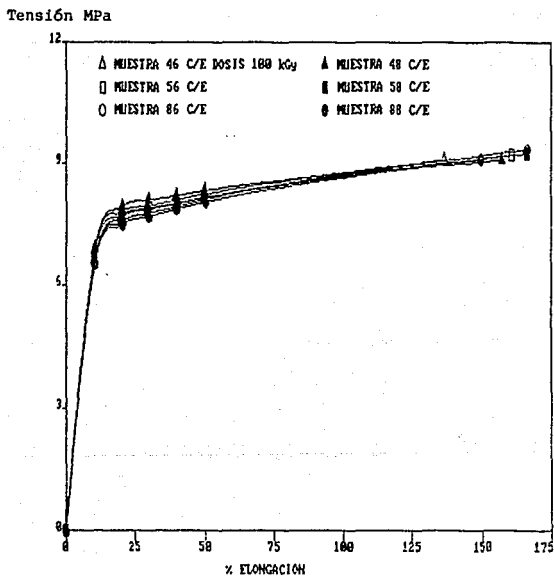


Figura 10.e.- Curva tensión - deformación en el punto de ruptura de probetas C-2 envejecidas a 136 °C durante 168 horas, irradiadas a 100 kGy, la retención de tensión es igual a la del testigo, mientras que la retención de elongación es 118%.

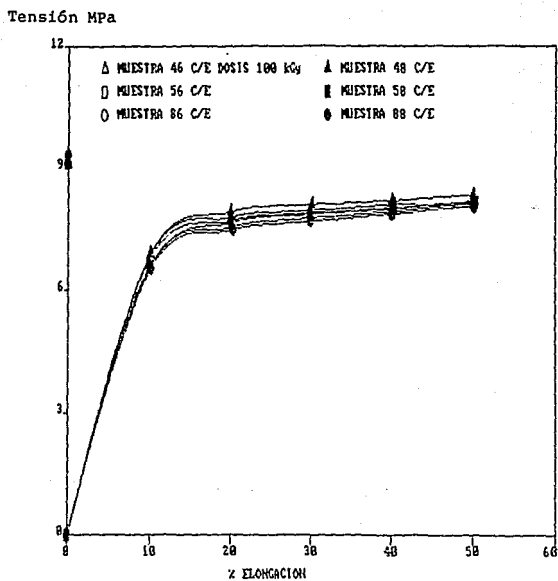


Figura 10.f.- Detalle de la curva anterior en el intervalo 0 - 100% de elongación.

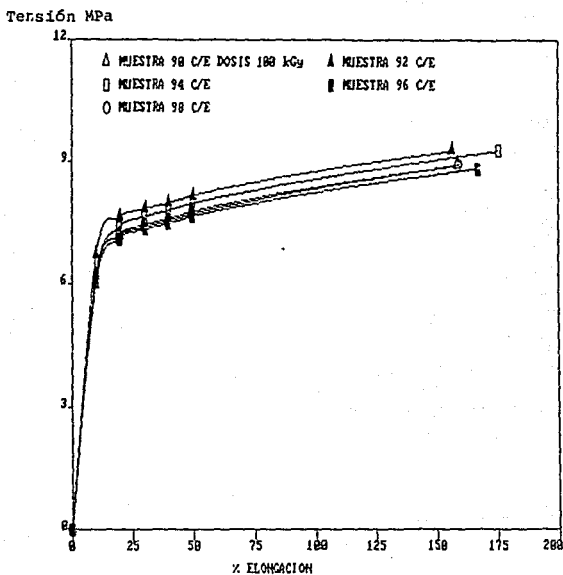


Figura 10.g.- Similar a la 11.a.

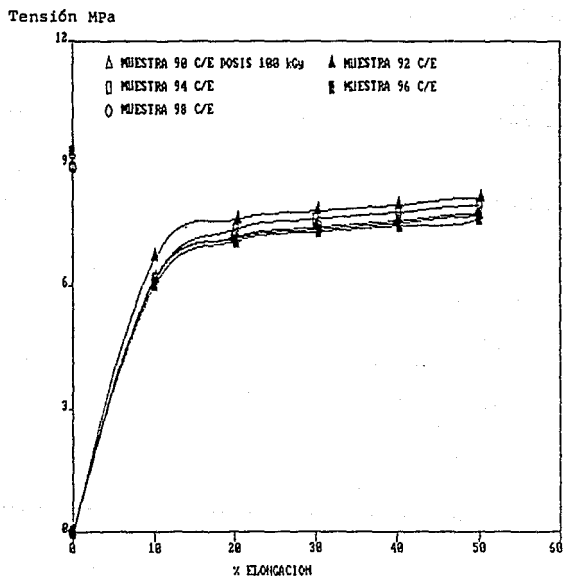


Figura 10.h.- Detalle de la curva anterior en el intervalo de 0 - 60%.

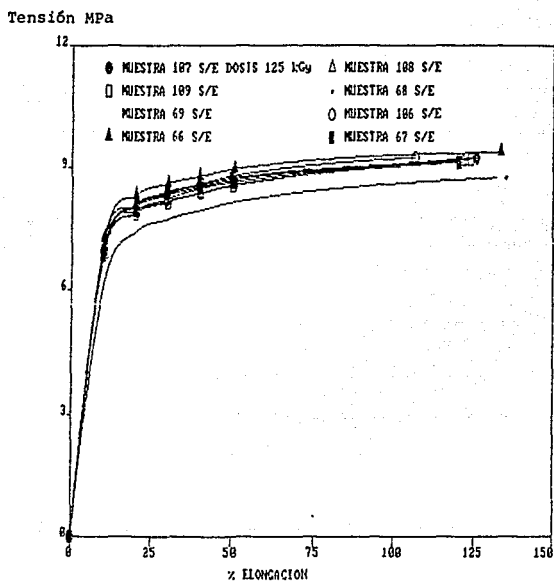


Figura 11.a.- Curva tensión - deformación al rompimiento de probeta C-2 sin envejecer, irradiada a 125 kGy. Los valores promedio en dicho punto son 9.1 MPa y 120%.

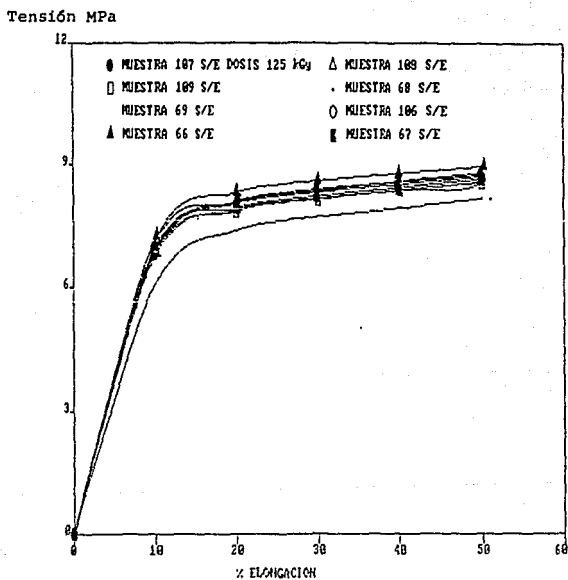


Figura 11.b.- Detalle de la curva anterior en el intervalo de 0 - 60% de elongación.

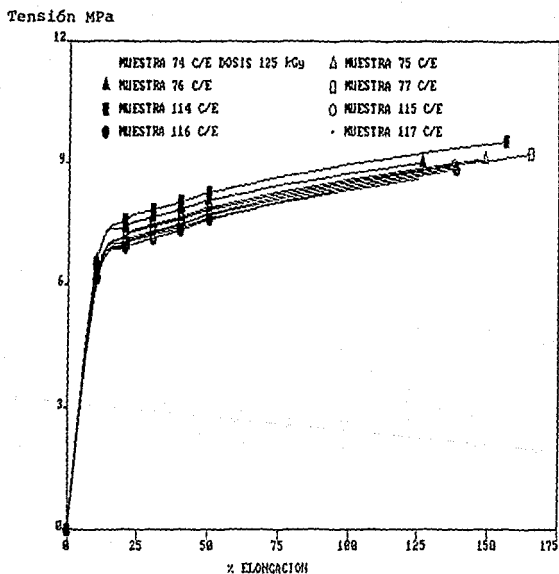


Figura 11.c.- Curva tensión - deformación al rompimiento de probetas C-2, irradiadas a 125 kGy y envejecidas a 136°C durante 168 hrs. Se observa una retención cercana al 100% en el esfuerzo de tensión, la elongación se retiene 117%.

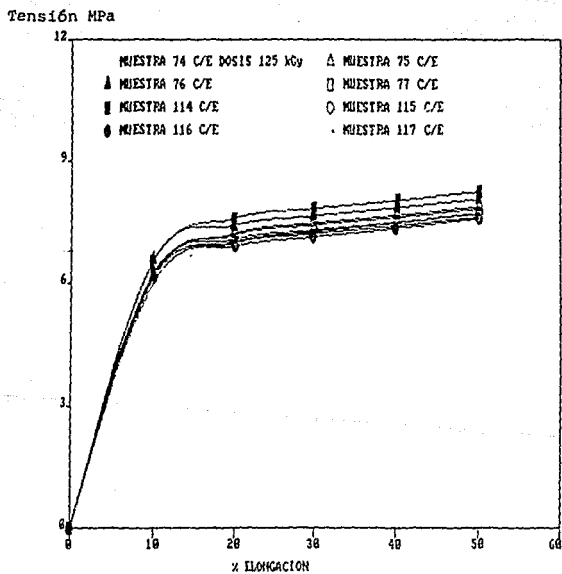


Figura 11.d.- Detalle de la curva anterior en el intervalo 0 - 60% de elongación.

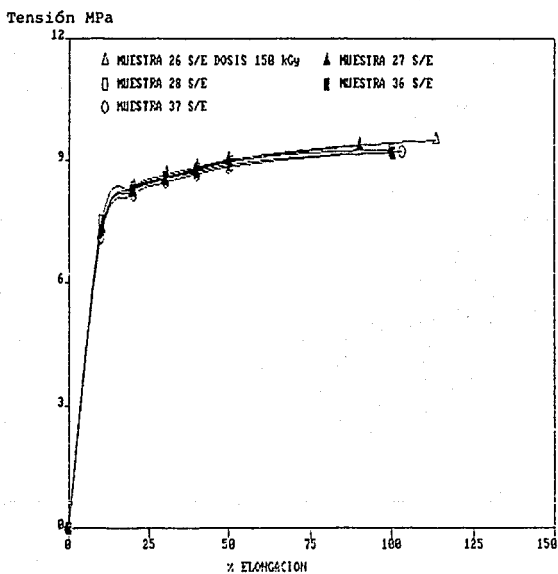


Figura 12.a.- Curva tensión - deformación al rompimiento de 5 probetas C-2, irradiadas a 150 kGy, sin envejecimiento posterior. El valor promedio de tensión es 9.3 MPa, la elongación se mantiene en 101%.

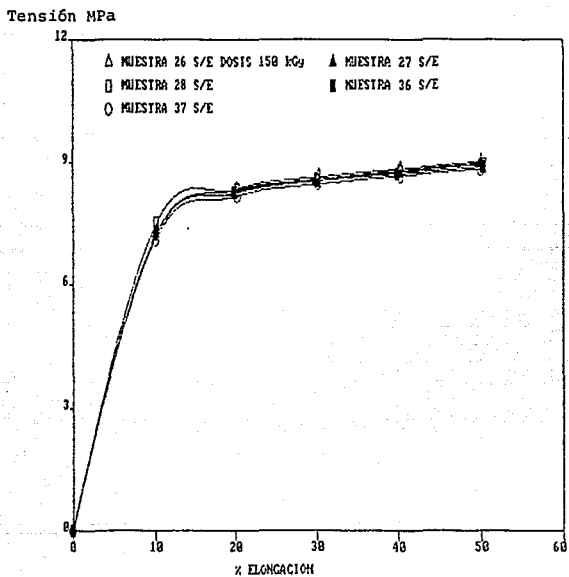


Figura 12.b.- Detalle de la anterior en el intervalo 0 - 60% de elongación.

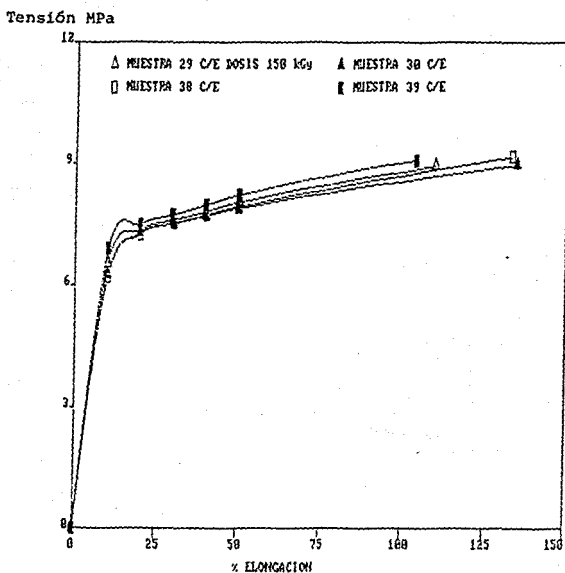


Figura 12.c.- Curva tensión - deformación hasta la ruptura de 4 probetas C-2, irradiadas a 150 kGy con envejecimiento posterior a 136 °C durante 168 hrs. La tensión se retiene un 98% y la elongación 119%.

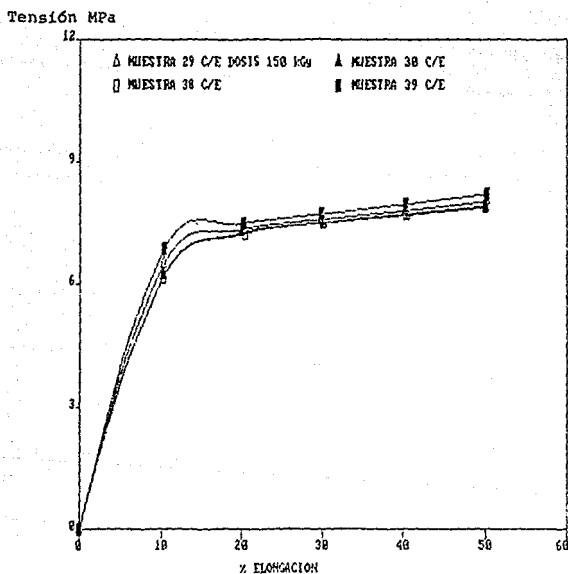


Figura 12.d.- Detalle de la anterior, en el intervalo de 0 - 60% de elongación.

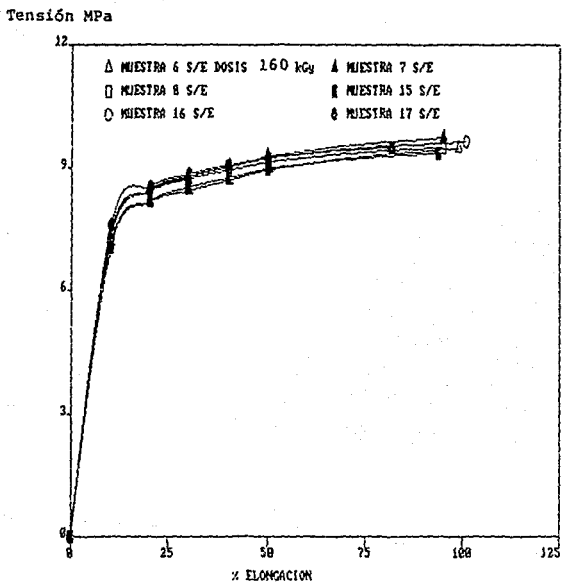


Figura 13.a.- Curva tensión - deformación a la ruptura de 6 probetas C-2, sin envejecimiento, irradiadas a 160 kGy. De acuerdo a lo esperado, a dosis mayor, la resistencia a la tensión al rompimiento es la máxima: 9.5 MPa, la elongación disminuye ligeramente.

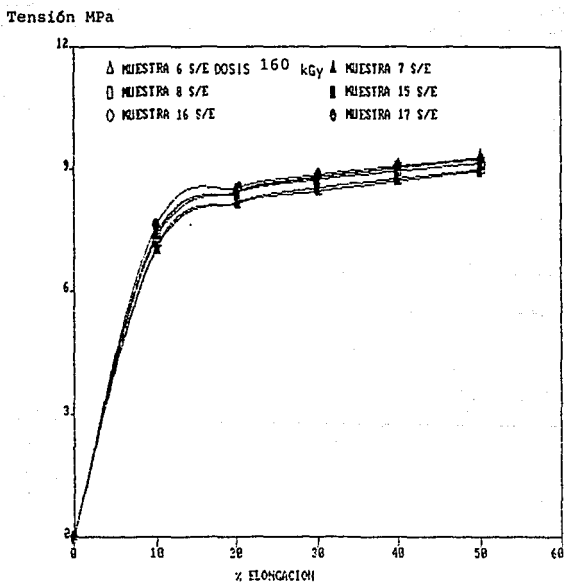


Figura 13.b.- Detalle de la curva anterior, en el intervalo de 0 - 60% de elongación.

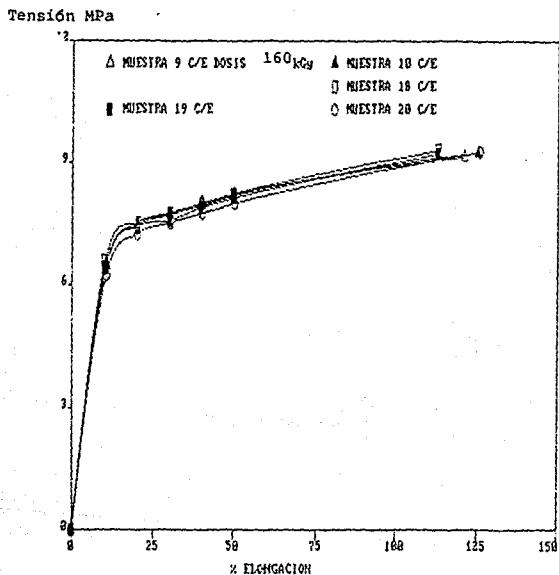


Figura 13.c.- Curva tensión - deformación al punto de ruptura de 5 probetas C-2, irradiadas a 160 kGy y envejecidas posteriormente a 136°C durante 168 hrs. La retención de la tensión y elongación, respecto de los valores iniciales, es de 96% y 127%, respectivamente.

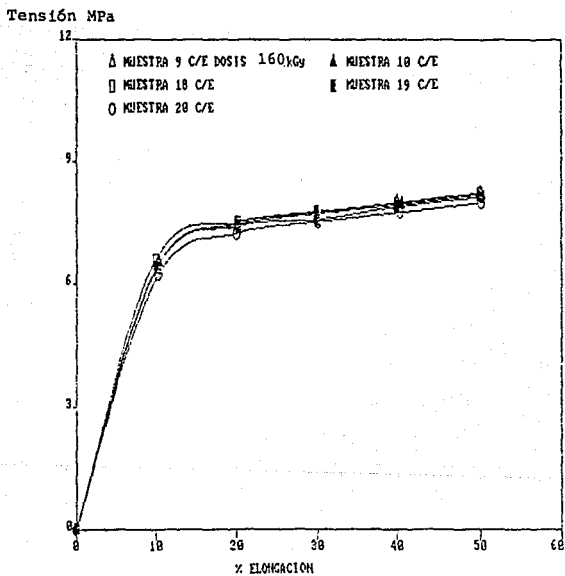


Figura 13.d.- Detalle de la curva anterior, en el intervalo de 0 - 60% de elongación.

COMPUESTO C-1

Al comparar en la tabla 6 los especímenes irradiados - contra el testigo, se observa un incremento en la resistencia a la tensión del 26% en promedio, mientras que la dureza aumenta en 36% en promedio también. La elongación disminuye como consecuencia del aumento en la resistencia a la tensión, causada por la rigidez de una estructura entrecruzada. El testigo no reticula, a pesar de tener el monómero polifuncional, porque no se le proporcionó ninguna clase de energía que condujera al proceso que nos ocupa.

Después del tratamiento térmico, la retención de tensión es prácticamente del 100% para las muestras testigo y para las irradiadas a 100 y 150 kGy. La muestra correspondiente a 125 kGy retiene 107% del valor inicial de la tensión.

En cuanto al % de elongación retenido, el testigo retiene más que las irradiadas, aunque todas superan el 70% de retención del valor inicial requerido por la especificación UL1581⁽¹⁷⁾. La dureza aumenta en el testigo, debido probablemente a que el agente reticulante se polimeriza con la temperatura. Este monómero es sumamente reactivo, a grado tal que a dosis de 1.7 kGy se obtuvo una reticulación de 59%. Además, por contar con tres grupos acrilatos muy reactivos, polimeriza vía radicales libres en tres dimensiones para formar una red, a la vez que se forman enlaces entrecruzados entre él y el polímero base, en este caso PEBD/EVA.

gra alcanzar el valor mínimo que demanda la especificación, puesto que la cantidad de agente reticulante en este compuesto resultó menor que en el anterior, como se explicó anteriormente, en la Sección VI.1.

La elongación al punto de ruptura de los dos compuestos irradiados disminuye drásticamente, en relación a la que presenta el material testigo, tal como aparece en la figura 15 y solamente el C-1 supera el valor mínimo que marca la especificación. El decremento de la elongación se debe a que las cadenas entrecruzadas del polímero lo rigidizan, impidiendo el deslizamiento de las mismas. Nuevamente el C-2 presenta menor dispersión entre los valores, pudiendo considerarse una disminución proporcional de la elongación y la dosis.

En la figura 16 se presentan los valores experimentales de resistencia a la tensión de los compuestos C-1 y C-2, después de haber estado sometidos a un tratamiento térmico de 136 °C durante 7 días, Para calcular su envejecimiento, según especificación UL. El comportamiento del material es similar, o incluso superior al que presenta sin el envejecimiento, lo cual significa que no hay detrimento de resistencia a la tensión. El porcentaje de retención de tensión que aparece en las tablas 6 y 7 se calcularon comparando los valores promedio del material envejecido respecto del sin envejecer; dicho porcentaje rebasa con mucho el valor mínimo de 70% que señala la especificación. Los valores que sobrepasan el 100% de retención de tensión, probablemente se deben a un

post-curado, o bien a un perfeccionamiento de la estructura cristalina, debido a que la temperatura a la que se envejecieron está por arriba de la transición α del PE.

Respecto a la elongación de ambos compuestos va envejecidos, cuyos valores se muestran en la figura 17, sigue el mismo patrón de comportamiento que la resistencia a la tensión. Las tablas 6 y 7 también presentan el porcentaje de retención de elongación, que se calcula igual que el de retención de tensión. Los dos compuestos superan el valor mínimo requerido por la especificación.

TENSION A LA RUPTURA, S/E

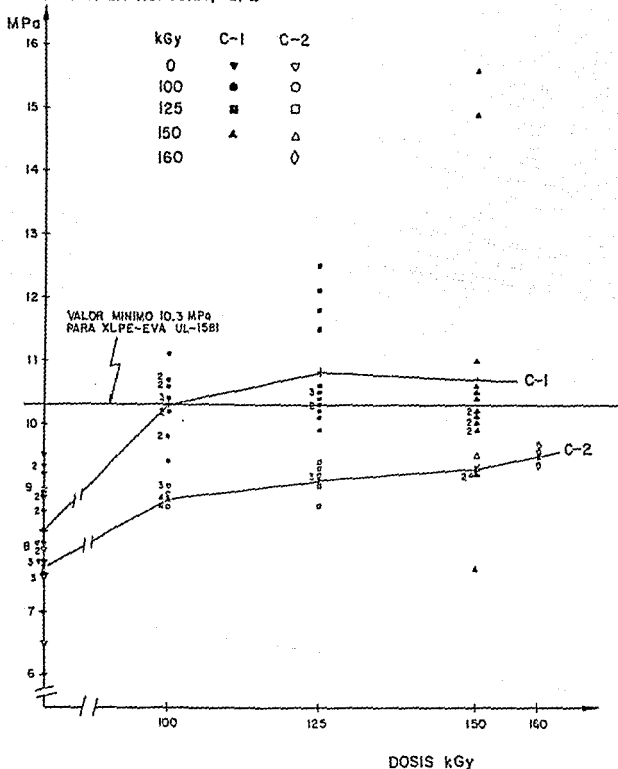


Figura 14.- Valores experimentales de resistencia a la ruptura de los compuestos C-1 y C-2, reticulados con dosis diferentes, sin envejecimiento posterior. La línea continua une los valores promedio. Los números sobre los puntos indican las veces que se repitieron los valores experimentales.

ELONGACION A LA RUPTURA, S/E

121

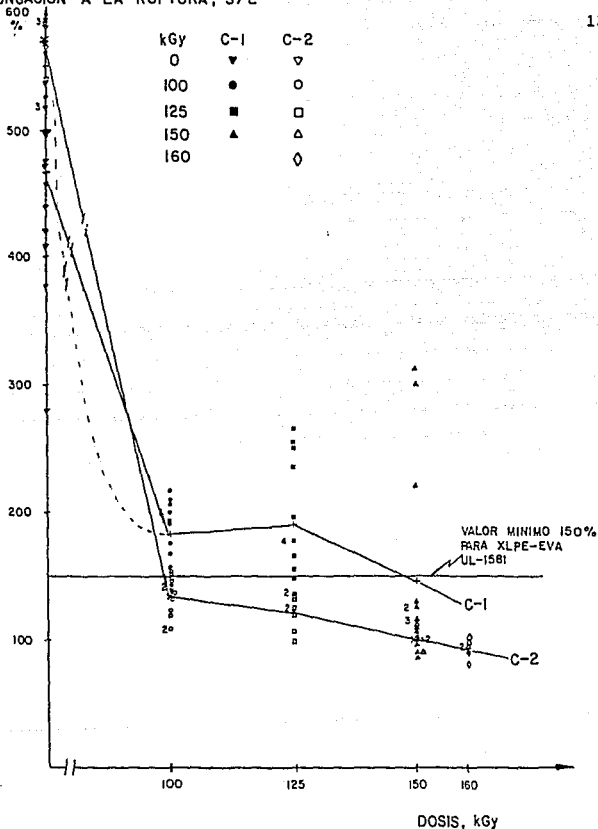


Figura 15.- Valores experimentales de elongación hasta el rompimiento de los compuestos C-1 y C-2, irradiados a dosis diferentes, sin envejecimiento. Los valores promedio se encuentran unidos por la línea continua. La línea puntuada representa los valores a dosis menores, donde no se alcanza la reticulación requerida para los propósitos del trabajo.

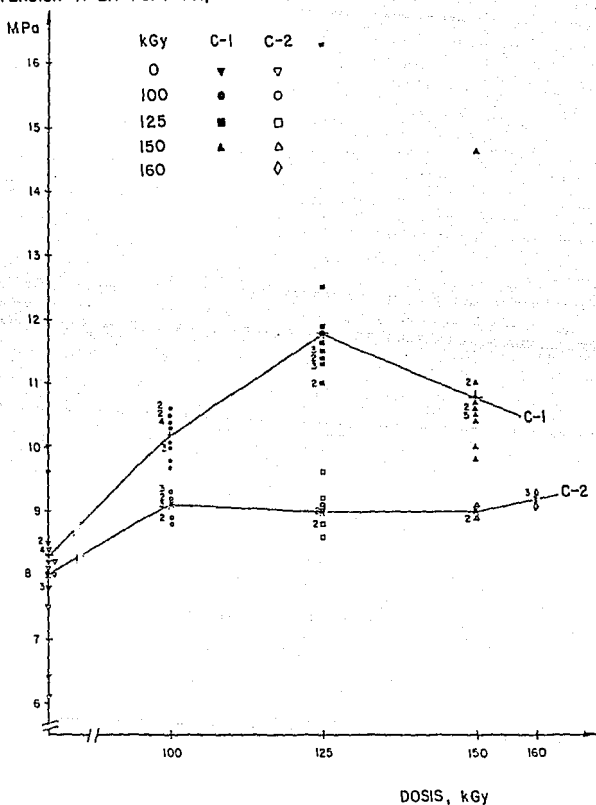


Figura 16.- Similar a la 14, pero las probetas se sometieron a envejecimiento durante 168 hrs, a 90°C las del C-1 sin irradiar, a 98°C las correspondientes al C-2 testigo y a 136 °C todas las irradiadas.

ELONGACION A LA RUPTURA, C/E

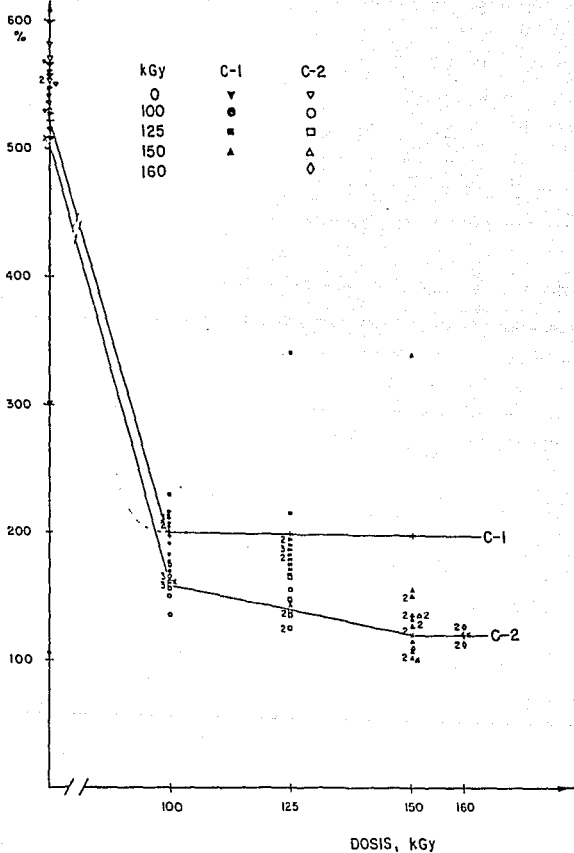


Figura 17.- Similar a la 15, las probetas envejecidas a las temperaturas señaladas anteriormente.

Para determinar qué tipo de aplicación puede tener este compuesto, es necesario comparar sus propiedades contra alguna especificación internacional. Así se seleccionó el estándar de referencia UL-1581 para alambres, cables y cordones flexibles eléctricos, cuya tabla 50.231 señala como valor mínimo 10.3 MPa para resistencia a la tensión al rompimiento, y 150% de elongación como valores iniciales. El estándar especifica además que después del envejecimiento a 113 °C y 121 °C durante 168 hrs. los especímenes deben retener al menos el 70% de los mencionados valores iniciales. El compuesto C-1 cubre esta especificación.

COMPUESTO C-2

Un lote de probetas de este compuesto, irradiadas en el Gammabeam 651-PT, se sometieron a un tratamiento de - 10 °C durante 24 horas en atmósfera de Nitrógeno, como se indica en la columna de la Tabla 4, a fin de observar posibles cambios en las propiedades, debido a la inhibición de reacciones post-irradiación.

Se encontró que este tratamiento no influye de manera significativa en las determinaciones de propiedades mecánicas. Estas se realizaron a temperatura ambiente, observándose en la Tabla 7 que con respecto al testigo sin irradiar, a mayor dosis: 160 kGy, mayor grado de reticulación: 67.62%, así como mayor resistencia a la tensión: 9.46 MPa. Consecuentemente la elongación disminuye y la dureza aumenta 9 pun-

tos en promedio, lo que resulta atractivo para aplicaciones - donde sea necesaria una resistencia mayor a la abrasión⁽³⁸⁾.

Después del envejecimiento de 136 °C durante 168 hrs, pa ra las probetas irradiadas, los porcentos de retención de los valores iniciales varían entre 95 y 103% para resistencia a la tensión y 115-127% para la elongación. Las probetas sin irradiar, envejecidas a 90 °C por 168 hrs retienen el 103% en tensión y 89% en elongación. La dureza no se afecta prácticam^{ente} en los 2 tipos de probetas.

Como se observa en las figuras 10 y 11 y en la tabla 7 el compuesto C-2 irradiado aumenta su resistencia a la tensión y la dureza, comparado contra el testigo sin irradiar. Sin embargo, no se logran alcanzar los valores de la especificación UL 1581.

Comparando los dos compuestos C-1 y C-2, este último no iguala al primero, debido a que la concentración del agente reticulante en el C-2 resultó inferior a la del C-1, puesto que se observó migración del monómero previo a la irradiación en dicho compuesto C-2. Sin embargo, el agente antioxidante hecho en nuestro país puede emplearse en la formulación. ya que este compuesto no pierde sus propiedades por efecto de la temperatura, ni del tiempo.

VII.- APLICACIONES Y CONCLUSIONES

1.- Aspectos Económicos Cualitativos⁽³³⁾

Los materiales poliméricos pueden reticularse industrialmente mediante tres procesos básicos:

- reticulación con peróxidos (CV)
- reticulación con silano (ST)
- reticulación por irradiación:
 - luz ultravioleta (UV),
 - radiación ionizante: haces de electrones (EB), o fotones gamma γ .

Los dos primeros son procesos químicos donde se requieren calor, presión y aditivos para generar la reacción de reticulación, espacios grandes para las líneas de CV (150 - 200 m), o tiempos mayores (incluso días), si se usa ST, entre otros. En cambio, el proceso con electrones EB puede efectuarse al menos a la misma velocidad que la del extrusor donde se recubre el conductor con el aislamiento.

Cada proceso tiene ventajas y desventajas; el CV es la tecnología más ampliamente usada, donde la extrusión y la reticulación se efectúan en línea, siendo ventajoso para cables de voltaje medio y alto; si se requieren voltajes superiores a 50 kV ésta es la única técnica para hacerlo.

No obstante, encontramos varias ventajas al comparar el proceso EB contra CV y ST:

EB vs. CV

- Se reducen o eliminan desperdicios al inicio del proce-

so.

- Se requiere del orden de 5 veces menos energía.
- Se pueden procesar diferentes polímeros: PE, EPDM, PVC, fluoropolímeros, etc.
- Requiere 50% menos espacio.
- Se obtienen velocidades mayores: 500 - 600 m/min si es EB, comparado con los 60 - 200 m/min si se usa CV, para un mismo tipo de cable.

EB vs. ST

- Los compuestos sioplas de Silanos, ST, tienen vida útiles limitadas, mientras que los aislamientos usados en el proceso EB se pueden almacenar durante períodos largos.
- Se tienen pocos problemas de extrusión.
- Es más fácil la extrusión y reticulación de materiales para aislamiento resistentes a la flama.
- Los compuestos silano contienen polietileno injertado y catalizadores, además el tiempo de reticulación depende del espesor del aislamiento, humedad relativa, temperatura y constante de difusión del material.

Sin embargo, pocas empresas, excepto los consorcios o firmas grandes, pueden justificar el uso total de un acelerador, ya que una sola compañía no tiene la capacidad de producción suficiente para tener su propio equipo y obtener un proceso rentable.

Varios países industrializados como E.U.A., Japón, Alemania, Suiza, Inglaterra y Francia, han encontrado una

solución muy atractiva para las pequeñas y medianas compañías, mediante el establecimiento de centros de servicios de irradiación.

Aunque la inversión inicial es elevada, del orden de \$ 900,000 dólares americanos solamente para el acelerador (900 keV, 65 mA), si se procesan volúmenes grandes, el costo de producción unitario es comparable, o incluso menor, comparado con los procesos convencionales.

El desarrollo de este trabajo permitió sentar las bases para lograr una reticulación aceptable de un polímero termoplástico industrial como lo es el polietileno de baja densidad, utilizando la radiación gamma del cobalto 60. Se obtuvo experiencia en la metodología para preparación de muestras, dosimetría e irradiación, determinación del grado de reticulación y determinación de propiedades mecánicas.

Los avances logrados se han difundido desde sus inicios en las empresas fabricantes de cables y alambres eléctricos, así como en foros nacionales e internacionales^(24, 38, 42, 43, 44, 45, 46, 47). Ya que varias de éstas se interesaron en conocer - las propiedades eléctricas de estos compuestos, se está trabajando⁽⁴⁸⁾ en la extrusión de ellos sobre conductor sólido de cobre estañado, calibre AWG-22, para su reticulación vía radiaciones y análisis, tanto de propiedades eléctricas como mecánicas.

En cuanto al PE, de acuerdo a las empresas transformadoras de este polímero, el control de calidad de éste no es tan confiable. Sin embargo, este trabajo mostró que es posible obtener un aislamiento con PEBD nacional, con propiedades - muy atractivas para su aplicación donde se necesite mayor resistencia a la tensión y a la abrasión, así como temperatura de servicio superior.

Sin embargo, el interés principal de las industrias mexicanas está en el uso de cable con aislamiento de PVC irradiado, principalmente para arneses automotrices, cableado in

terno de radios y cable telefónico⁽²¹⁾, cuyas especificaciones demandan este aislamiento, debido principalmente al menor espesor de pared, mejores propiedades mecánicas y mayor temperatura de servicio. Consecuentemente, la metodología empleada en el PE se aplicó a 2 compuestos de PVC^(21, 49) importados, restringiendo los estudios a las características solicitadas por las empresas.

Estos trabajos se realizaron mediante convenio^(48, 50) con una compañía y por contrato⁽²¹⁾ con otra.

Estas experiencias decidieron orientar los esfuerzos al desarrollo de una formulación propia⁽⁴⁸⁾, empleando PVC nacional y la mayor cantidad de aditivos fabricados en el país. La ventaja que tiene el PVC sobre el PE es el mejor control de calidad del producto.

2.- Aplicaciones.

La tendencia en la producción de cables y alambres eléctricos usados principalmente en las industrias automotriz y electrónica, es obtener productos con espesor de pared más delgado y una temperatura de servicio mayor que las convencionales; debido a la miniaturización de equipos eléctricos y electrónicos, se tiene demanda de cables con mejores propiedades a temperaturas elevadas. Los requerimientos anteriores pueden lograrse utilizando aislamientos reticulados con radiación⁽³⁸⁾.

La situación mundial actual del tratamiento "Electron -

Beam" de conductores eléctricos muestra un incremento en el número de máquinas, es decir, existían hasta el año 1987 alrededor de 140 aceleradores de electrones, para este proceso. Como ejemplo, en Japón se tienen 42 aceleradores dedicados a la reticulación de alambres y cables (datos hasta abril 1, 1989, incluyendo los que están en construcción). Entre los países que procesan cables reticulados por irradiación, además de Japón se encuentran Estados Unidos de América, Alemania Occidental, Inglaterra, Suiza, Rusia, Francia, Brasil, Bélgica, Alemania Oriental, Hungría, Taiwan, Yugoslavia, - Sud África.

En México se tiene una demanda real de 735 km/año de - alambre con aislamiento de PVC irradiado⁽⁴⁰⁾, la cual se ha cubierto importando dichos alambres; en la actualidad se estima una demanda creciente de 6000 km anuales aproximadamente⁽⁴¹⁾.

3.- Conclusiones

El compuesto C-1 estudiado, en particular el irradiado a 125 kGy, cubre la mencionada especificación UL 1581, la - cual es un estándar de referencia para mezclas de PE-EVA reticuladas, ya sea con peróxidos o con radiación ionizante. - Debe notarse que el compuesto se sometió a una temperatura de envejecimiento mayor que la que especifica este estándar y la retención de los valores iniciales tanto en tensión como en elongación fué superior a la señalada en dicho estándar.

Además soportó adecuadamente un tratamiento térmico de 200 °C durante 30 min.

El grado de reticulación alcanzado por este compuesto fué prácticamente del 70%, lo cual lo hace adecuado para su uso como aislamiento de conductores eléctricos⁽⁴⁾.

En suma, se obtuvo un compuesto a base de polietileno - de baja densidad producido por PEMEX, reticulado con radiación gamma del ^{60}Co , logrando un grado de reticulación del 70%, un aumento en promedio del 26% en la resistencia a la tensión al rompimiento y del 35% en la dureza "Shore D", conservando la elongación al rompimiento dentro de valores aceptables, capaz de soportar un tratamiento térmico para acelerar el envejecimiento sin detrimento de las propiedades alcanzadas, y se puede incorporar el antioxidante fabricado en el país a estas formulaciones. La dosis de reticulación está en el intervalo de 100 a 125 kGy. Además, el tratamiento posterior a la irradiación de - 10°C durante 24 hr en presencia de N_2 , no influye significativamente en el grado de reticulación y propiedades mecánicas analizadas. Es necesario recalcar que el mezclado del PEBD, EVA y aditivos resulta muy importante para la obtención de cables forrados con este tipo de aislante reticulado.

REFERENCIAS

- 1.- Chapiro, A; "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Vol XV Chap. I, VIII, IX Interscience Publishers, (1962).
- 2.- Charlesby A.: "Atomic Radiation and Polymers", Chapter 13, Pergamon Press, (1960).
- 3.- Bly, James A.; "Radiation Curing of Elastomers" J. of Indust. Irradiation Tech., 1 (1) 51-75 (1983).
- 4.- Silverman, J.; "Radiation Processing: The Industrial Applications of Radiation Chemistry", J. of Chemical Education, vol. 58 p. 168-173, (1981).
- 5.- Dole, Malcom, "Advances in Applied Radiation Chemistry". Radiat. Phys. Chem, vol. 22 N°1-2, pp. 11-19 (1983).
- 6.- Földiák, G.; "Industrial Application of Radioisotopes". pp. 414-419, 429-433, Akadémiai Kiadó, Budapest, (1986).
- 7.- Štěpek, J.- Daoust, H; "Additives for Plastics", pp. - 50-51; 62-66; 100-101, 182-183; 190-191. Ed. Springer - Verlag, New York Inc. (1983).
- 8.- Marković, V.; "Modern Tools of the Trade". IAEA Bulletin, Spring (1985).
- 9.- Hedvig, P.; "The Radiation Chemistry of Macromolecules" Chapter 8: Electrical Conductivity of Irradiated Poly-

- mers". Vol. I, pp. 127-144, Academic Press (1972).
- 10.- Dole, M. and C. D Keeling; J. Am. Chem. Soc., 75, 6082 (1953).
- 11.- Azorín N., J; "El sistema internacional de unidades (SI) y las ciencias nucleares". ININ, Serie Divulgación Técnico-científica, p. 24, (1980).
- 12.- Spinks, J. W. T. and Woods, R. J.; "An Introduction to Radiation Chemistry", chap. 4, (1964).
- 13.- Fricke, H. and Morse, S.; Phil. Mag., 7, 129 (1929).
- 14.- McLaughlin, W.; "Notas de física. Topics in radiation dosimetry". Ed. Roberto Uribe, IFUNAM, vol. 4. No. 2, Chap. I, II, (1981).
- 15.- Doyle, Y.; "The Red Acrylic Dosimetry System", AECL Tech. paper No 9, (1980).
- 16.- Martínez P., M. E. y Zuazua G., M. del P.; "Calibración de dosímetros comerciales de película radiocrómica en Argón", ININ IA-89-13(1989).
- 17.- Martínez P., M. E. y Vázquez A., O.; "Determinación de pequeñas cantidades de agua en películas de tinte radiocrómico por cromatografía de gases", ININ, AII-83-19, (1983).
- 18.- Miller, A., Batsberg, W. and Karman; "A New Radiochro-

- mic Thin-film Dosimeter System", Radiat. Phys. Chem., Vol. 31, No. 4-6, pp. 491-496 (1988).
- 19.- Martínez P., M. E.; "Radiation Technology and Engineering in Mexico", presented in IAEA's Interregional Training Course on Radiation Technology and Engineering. Budapest, Hungary, 13 October to 6 November (1986).
- 20.- Zuazua García, Ma. del Pilar; "Determinación de la razón de dosis al centro de la cámara de irradiación del Gamma cell 220 AECL", ININ. AI-87-44, Diciembre, (1987).
- 21.- Martínez P., M. E.; "Irradiación del compuesto PVC 85J 400E". ININ, IA-88-20, (1988).
- 22.- López V., H, Valdovinos A, M. A.; "Desarrollo de un acelerador de electrones para investigación". Seminario para América Latina sobre las Aplicaciones Industriales de las radiaciones, OIEA, Quito, Ecuador, Octubre 3-6, (1988).
- 23.- Hernández M., Víctor y Piña V., Germán; "Diseño conceptual del Sistema de manejo de haz del acelerador de electrones Pelletrón", ININ, AII-85-420, Mayo (1985).
- 24.- Martínez P., M. E.; "Reticulación de polietileno por irradiación". Conferencia presentada en la empresa COR-DAFLEX, S.A. de C.V. (1987).

- 25.- Martínez P., M. E., Moreno A., J; Zuazua G., M. del P. y Vázquez A., O.; "Reticulación por irradiación con γ de Cobalto 60 de un compuesto a base de polietileno de baja densidad". ININ, AI-87-34 (1987).
- 26.- Oda, Eisuke; "Practical consideration of polyolefin - processing with high energy electron beam", paper presented at RADCURE Europe 1987, Munich, West Germany, - May 4-6, (1987).
- 27.- Czvikovszky, T; "Final Report: Industrial Irradiation - Radiation Chemistry of Polymers". IAEA Project MEX/0/011-01, (1985).
- 28.- Malloy, D. E.; "Formulating compounds for Electron Beam Crosslinking". *Plastics Engineering*, pp. 33-36, (1984).
- 29.- Bly, James H.; "Radiation Curing of Elastomers", *J. of Inds. Irradiation Tech.*, 1 (1), 51-75 (1983).
- 30.- American Society for Testing and Materials (1983) Standard Method of test D-1238-82, Flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer, 1983 Annual Book of Standards, Section B Plastics-General Test Methods, Nomenclature, Materials, Film, Reinforced and Cellular Plastics, ASTM 1916 Race Street, Philadelphia, PA.
- 31.- American Society for Testing and Materials (1983) Standard Method of Test D 1505-68, Density of Plastics by the Density Gradient Technique, 1983 Annual Book of Standards, Section B, Plastics-General Test Methods, ASTM 1916 Race Street, Philadelphia, PA.

- 38.- Martínez P., M. E.; "Irradiation of Polyethylene compounds for Insulation of Wire and Cable", presented at 7th. International Meeting of Radiation Processing, The Netherlands. April 23-25 (1989).
- 39.- Studer, Niklaus; "Radiation Crosslinking of Polymers in the Wire and Cable Industry". pp. 14-18 BETA-GAMMA 1/88 (1988).
- 40.- Langarica A. J. M., Comunicación Personal (1989).
- 41.- Tenorio G., C.; Comunicación Personal (1988).
- 42.- Ma. E. Martínez P.; "Aplicaciones en aislamiento de cables y alambres eléctricos. 2a. Parte". Seminario sobre reticulación de polímeros por irradiación. ININ. México, D.F., 17 Enero (1985).
- 43.- Ma. E. Martínez P.; "Reticulación de polímeros por irradiación", Conferencia presentada en el Foro de Análisis sobre generación de energía Nucleoeléctrica: Laguna Verde, México, D.F. 12 Enero (1987).
- 44.- Ma. E. Martínez P. y J. Moreno A.; "Irradiación: otra alternativa para la reticulación de compuestos a base de policloruro de vinilo y polietileno", III Seminario de Especialidades Tecnológicas IIE-IMP-ININ Centro Nuclear, Salazar, Méx; 11 Junio (1987).
- 45.- Ma. E. Martínez P.; "Reticulación de plásticos por irradiación" Ciclo de conferencias "Las Aplicaciones de la Energía Nuclear en México". Fundación FITV, Instituto Tecnológico de Veracruz, Veracruz, Ver., 18 Agosto (1988).

- 32.- ALKATHENE - Test Method for Visual appearance of Polyethylene. Imperial Chemical Industries Ltd.
- 33.- Instituto Mexicano del Petróleo; "Caracterización de materias primas para el proyecto: Reticulación de polietileno por irradiación del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares", informe No. G-4256, julio (1986).
- 34.- American Society for Testing and Materials (1983) Standard Method of Test D 2765-68, Degree of Crosslinking in Crosslinked Thylene Plastics as Determined by Solvent Extraction, 1983 Annual Book of Standards, Section 8 - Plastics-General Test Methods, Nomenclature, Materials, Film, Reinforced and Cellular Plastics, ASTM 1916 Race Street, Philadelphia, PA.
- 35.- Moreno A., J.; "Determinación del grado de reticulación de polietileno mediante extracción con xileno". ININ. AI-87-20 (1987).
- 36.- American Society for Testing and Materials (1977) Standard Method of Test D 638-82a Tensile Properties of Plastics, 1983 Annual Book of Standards, Section B Plastics-General Test Methods, Nomenclature, Materials, Film, Reinforced and Cellular Plastics, ASTM 1916 Race Street, Philadelphia, PA.
- 37.- UL 1581 Reference Standard for electrical Wires, Cables and Flexible Cords, table 50.231.

- 46.- Ma. E. Martínez P.; "Reticulación de un compuesto de polietileno de baja densidad". Seminario para América Latina sobre aplicaciones industriales de las radiaciones" OIEA, Quito, Ecuador, 3-6 Octubre (1988)
- 47.- Ma. E. Martínez P., H. López V. y J. Reyes L.; "Aplicaciones industriales del proceso de irradiación en América Latina". Conferencia Presentada en el Centro Nuclear de Salazar, Méx. ININ 18 noviembre (1988).
- 48.- Ma. E. Martínez P. et al.; "Reticulación de PE y PVC por irradiación" ININ Proyecto AB157.
- 49.- Ma. E. Martínez P. y J. M. Langarica A; "Irradiación de un compuesto de PVC utilizado como aislamiento de alambre HU". Seminario para América Latina sobre aplicaciones industriales de las radiaciones, OIEA, Quito, Ecuador, 3-6 Octubre (1988).
- 50.- Ma. E. Martínez P.; "Reticulación por irradiación del aislamiento de PVC de alambre HU", ININ, AI-87-22, mayo (1987).
- 51.- American Society for Testing and Materials (1983) Standard Test Method of Test D 2240-81, Rubber Property - Durometer Hardness, 1983 Annual Book of Standards, Section 8 Plastics - General Test Methods, Nomenclature, Materials, Film, Reinforced and Cellular Plastics, ASTM 1916 Race Street, Philadelphia. PA.

AGRADECIMIENTOS

AL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES,
INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO,
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES,
INSTITUTO DE FÍSICA DE LA U.N.A.M.,

A LAS EMPRESAS:

CABLES Y PLÁSTICOS, S. A. DE C. V.,
CORDAFLEX, S. A. DE C. V.,
CONDUTEL, S. A. DE C. V.,

POR LA COLABORACIÓN QUE TAN AMPLIAMENTE BRINDARON, AL PERMITIR EL USO DE SUS INSTALACIONES Y EQUIPOS PARA LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO.

MI SINCERO AGRADECIMIENTO A TODOS LOS AMIGOS Y COLABORADORES DE LAS DIFERENTES INSTITUCIONES, QUE TAN ENTUSIASTAMENTE CONTRIBUYERON PARA LOGRAR LA CULMINACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS, EN ESPECIAL AL FIS. JAVIER REYES LUJÁN, POR LA CONFIANZA DEPOSITADA; AL DR. MIGUEL BALCÁZAR GARCÍA, POR HABER DEDICADO ESTA TESIS Y A LOS INGS. MANUEL LANGARICA A, GUILLERMO ORTÍZ C., CARLOS TENORIO G-Y JUAN CARLOS JUÁREZ B, CON TODO RESPETO.

FE DE ERRATAS

PÁGINA/ REGLÓN	DICE	DEBE DECIR
14/17	material prese-to	material presente
27/11	espectroscopia	espectroscófa
28/9	II	II ₂
30/9	radiactiva caracterizada	radiactiva es caracterizada
49/7	(100,000 Ci)	(10,000 Ci)
49/11	5.02x3.26xe.t m ³	5.02x3.26x3.5 m ³
54/19	un rango amplio	una variedad amplia
54/21	sensibles	sensitivos
65/19	adecada	adecuada
77/2	ingernacinales	internacionales
81/18	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ + \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \dagger + \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{CH} \end{array}$
	<u>DEBE DECIR</u>	
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ + \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \dagger + -\text{CH}_2-\text{CH} - \text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH} - \text{CH}_2- \end{array}$
	<u>DICE</u>	
82/1	$(-\text{CH}_2-\text{CH})_n - \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{CH}_2 = \begin{array}{c} \text{CH} \dagger \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	<u>DEBE DECIR</u>	
	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n - \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- + \text{CH}_2=\begin{array}{c} \text{CH} \dagger \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	

página/ renglón	Dice	Debe decir
82/12	polietileno	polietilenos
82/18	distribucion	distribución
82/12	tension	tensión
83/17	(20 pulb/min)	(20 pulg/min)
118/3	como se explico anterior	como se explico previamente
118/4	en 1 a sección VI.1	en la sección VI.1
118/17	7 dias, Para calcular	7 días, para calcular
118/22	se calcularon	se calculó
118/26	retencion	retención
119/4	compuestos va envejecidos	compuestos ya envejecidos
124/9	168 hrs. los especimenes	168 h, los especimenes