



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

56  
2e J.

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**"IRRADIACION DE PVC CON UN NUEVO  
AGENTE RETICULANTE (HAAP)"**

**T E S I S**

Que para obtener el título de  
**INGENIERO QUIMICO**  
p r e s e n t a:  
**AARON GARCIA ZUÑIGA**



México, D. F.

1995

**FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

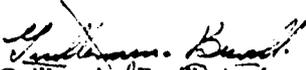
**Jurado Asignado**

**Presidente**            **Dra. Guillermina Burillo Amézcu**  
**Vocal**                **M.C. Luis Cabrera Mosqueda**  
**Secretario**          **Dr. Joaquín Palacios Alquisira**  
**1er. Suplente**       **M.C. Trinidad Martínez Castillo**  
**2do. Suplente**      **Prof. Amando Jose Padilla Ramirez**

**Sitio donde se desarrollo el tema:**

**Instituto de Ciencias Nucleares. UNAM.**

**Asesor:**

  
**Dra. Guillermina Burillo Amézcu.**

**Sustentante: Aarón García Zúñiga.**  


**En el Principio era el Verbo y el Verbo estaba con Dios y el Verbo  
era Dios.**

**Juan 1,1**

**A Dios por darme la Vida**

**A mis Padres Abel y Aurelia por traerme al mundo.**

**A mis hermanos por la confianza que depositaron en mí.**

**A Claudia Patricia Pérez Gerardo por su paciencia, apoyo y amor, a quien solo puedo decir: Te amo.**

**En la vida encontramos personas llamadas amigos quienes de algún modo hacen sentir su estímulo.**

**Claudia**

**Jaime**

**Marco**

**Rommel**

## **AGRADECIMIENTOS**

**A la Dra. Guillermina Burillo por su atinada dirección.**

**A Marú y Carmen por su colaboración en las pruebas termomecánicas**

**A Pili y Emilio por la ayuda a la interpretación de análisis de infrarrojo**

**A Bertha por la contribución del Software**

**Al Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M.**

## INDICE

Capítulo.	Pag.	
1	Introducción	1
2	Antecedentes	4
3	Objetivos	7
4	Generalidades	8
4.1	Materia.	8
4.2	Que es el Poli( cloruro de vinilo ) (PVC).	9
4.2.1	Propiedades físicas y químicas	10
4.2.2	Usos y Aplicaciones	11
4.2.3	Obtención de PVC ( Fabricación )	12
4.2.4	Peso molecular de los polímeros	14
4.3	Radiación.	16
4.3.1	Tipos de radiación	17
4.3.2	Intensidad de dosis y unidades de radiación	19
4.4	Reticulación y degradación por radiación	20
4.5	Fuente de radiación	28
5	Parte experimental	31
5.1	Purificación de sustancias utilizadas.	31
5.2	Síntesis del HAAP	33

5.3	Viscosidades y pesos moleculares del PVC	36
5.4	Elaboración de películas	39
5.5	Irradiación de películas	40
5.6	Cálculos de rendimientos de Gel y de Sol	40
6	Resultados y observaciones	43
7	Conclusiones	73
8	Bibliografía	75

## **1 INTRODUCCION**

Por su naturaleza el hombre siempre ha estado expuesto a las radiaciones; desde su existencia, ya que está en contacto continuo con la radiación visible, que es la luz; con la radiación sensible siendo ésta el calor; los rayos ultravioleta del sol y los rayos "X" (con que se toman las radiografías) son formas de radiación que ni sentimos ni vemos, aunque si las podemos detectar y en ocasiones nos causan daño dependiendo de la intensidad de la dosis.

No solo este tipo de radiaciones son las que existen, aunque si las más comunes con las que el hombre tiene contacto. Otro tipo de radiaciones son las producidas por los átomos radiactivos, que bien se pueden encontrar en la naturaleza o ser producidos por el hombre. A estos radioisótopos como comúnmente se les llama, se les puede dar una utilidad práctica, en medicina, para el tratamiento del cáncer, en investigación o bien en la industria para que de una forma directa se puedan obtener ciertos productos por medio de radicales libres o por la ionización de la materia.

Los polímeros en general cuando están bajo el efecto de radiación ionizante pueden sufrir varios cambios como son injerto, reticulación o bien degradación (entre otros). En la mayoría de los casos lo que más interesa son los primeros dos, ya que son de mayor utilidad práctica y haciendo hincapié en la reticulación, puede incrementar sus propiedades térmicas y mecánicas, así como incrementar el módulo de elasticidad a temperaturas elevadas.

Se ha encontrado que los polímeros (plásticos) tienen una gran aplicación, no solo en la industria si no también en la vida diaria, ya que en cualquier lugar del mundo existe una gran variedad de éstos, por ejemplo se pueden encontrar, en la industria textil, del calzado, de cómputo, adornos, automotriz, etc..

También se dice que éstos no son biodegradables y por tanto causan cierto impacto ambiental, pero se pueden degradar bajo temperatura o fuerza mecánica y así de este modo reciclar para darles otra utilidad práctica y en nuestro caso los podemos volver a irradiar en presencia de oxígeno u otro agente para poder degradarlos y no tener el problema de la contaminación.

Con el fin de incrementar el porcentaje de reticulación en los polímeros y de esta forma obtener nuevos materiales con propiedades altamente resistentes se ha sintetizado un nuevo agente (reticulante) que en proporciones pequeñas y en combinación con el poli(cloruro de vinilo) (PVC) y por medio de radiación gamma incrementa considerablemente el porcentaje de reticulación obtenido; se han efectuado los experimentos para analizar si éste puede cumplir con las propiedades deseadas y de esta manera poder darle una amplia aplicación a nivel industrial y doméstico.

En el presente trabajo se ha utilizado el Poli(cloruro de vinilo) de diferentes pesos moleculares, así como dos agentes reticulantes (uno comercial y el sintetizado en el laboratorio) a diferentes combinaciones de porcentaje en peso.

Se ha encontrado que los polímeros (plásticos) tienen una gran aplicación, no solo en la industria si no también en la vida diaria, ya que en cualquier lugar del mundo existe una gran variedad de éstos, por ejemplo se pueden encontrar, en la industria textil, del calzado, de cómputo, adornos, automotriz, etc..

También se dice que éstos no son biodegradables y por tanto causan cierto impacto ambiental, pero se pueden degradar bajo temperatura o fuerza mecánica y así de este modo reciclar para darles otra utilidad práctica y en nuestro caso los podemos volver a irradiar en presencia de oxígeno u otro agente para poder degradarlos y no tener el problema de la contaminación.

Con el fin de incrementar el porcentaje de reticulación en los polímeros y de esta forma obtener nuevos materiales con propiedades altamente resistentes se ha sintetizado un nuevo agente (reticulante) que en proporciones pequeñas y en combinación con el poli(cloruro de vinilo) (PVC) y por medio de radiación gamma incrementa considerablemente el porcentaje de reticulación obtenido; se han efectuado los experimentos para analizar si éste puede cumplir con las propiedades deseadas y de esta manera poder darle una amplia aplicación a nivel industrial y doméstico.

En el presente trabajo se ha utilizado el Poli(cloruro de vinilo) de diferentes pesos moleculares, así como dos agentes reticulantes (uno comercial y el sintetizado en el laboratorio) a diferentes combinaciones de porcentaje en peso.

Se conocen en la industria diferentes agentes reticulantes; la eficiencia de éstos es directamente proporcional al número de grupos funcionales susceptibles de unirse al polímero y formar así una red tridimensional.

En este caso hemos sintetizado un nuevo compuesto, el 1,1,3,3,5,5, Hexalilaminociclotrifosfaceno (HAAP) posible agente reticulante con 6 grupos funcionales que en combinación con el PVC se obtienen buenos resultados de reticulación; hasta ahora el número máximo de grupos funcionales vinilos o alilos ha sido de cuatro, con el que se pretende mejorar el porcentaje de reticulación y disminuir la dosis necesaria para la iniciación de gel.

## **2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS.** <sup>(1,2,3,4)</sup>

El Poli(cloruro de vinilo) (PVC) es un polímero común de gran importancia práctica, pero a pesar de esto existe poca información en su comportamiento bajo el efecto de irradiación. Algunos investigadores tal como Lawton (1953) que en sus publicaciones dice que el PVC bajo irradiación se degradaba; mientras que Charlesby (1953) y Karpov (1955) descubren que este polímero retícula o degrada según las condiciones de radiación y del tipo de aditivos que se encuentren presentes en el polímero.

Dentro del proceso de radiación según Byrne (1953) y Karpov (1955) existe una evolución de gas que en su mayoría es ácido clorhídrico. También Taubman y Yanova (1958) encontraron que la migración del gas desde la porción inerte de las películas del polímero, es controlado por la velocidad de difusión; sus coeficientes de difusión y permeabilidad se incrementan rápidamente con la dosis de radiación alrededor de 300 kGy. pero en dosis muy altas estos tienden a disminuir; hecho esto, analizaron que sus propiedades mecánicas y térmicas aumentan.

Los polímeros se pueden mezclar con otro tipo de agentes con los cuales se pueden irradiar y tener nuevas composiciones deseables para la industria.

Existen varios monómeros con uno, dos, tres y hasta cuatro grupos funcionales, que se pueden combinar o mezclar con el PVC

plastificado, y así obtener considerables incrementos de reticulación (gel), inclusive con una dosis de 10 kGy, y con dosis de iniciación de gel de alrededor de 0.1 kGy, en comparación con el PVC solo.

También G. Burillo y E. Adem (1989) encontraron que el PVC bajo presión de atmósfera de nitrógeno o aire e irradiado, incrementa su porcentaje de gel conforme aumenta su peso molecular.

De acuerdo con ciertas investigaciones de Miller (1959), se encontró que en la polimerización por radiación de un PVC plastificado al agregar un monómero divinílico este podía ser utilizado para reticular efectivamente el PVC sin serios efectos de estabilidad térmica. Dentro de los monómeros que se han encontrado como agentes reticulantes con varios grupos funcionales, por mencionar algunos son:

Poli(etilenglicol)-dimetilacrilato	(PEGDMA)
Etilenglicol-diacrilato	(EGDA)
Divinilbenceno	(DVB)
Dialilcarbonato	(DAC)
Propilenglicoldialilcarbonato	(PGDAC)

De estos estudios se encontró que el PVC plastificado con 20 % de PEGDMA se obtienen porcentos de gel alrededor de 90 %, con gran incremento de su módulo y fuerza de tensión.

En nuestro caso hemos utilizado dos monómeros, el trialilcarbonato de glicerol (TACG) con tres grupos funcionales, que ya se ha estudiado y el 1,1,3,3,5,5-Hexalilaminociclotrifosfaceno (HAAP)

con seis grupos funcionales, siendo éste de nuestro interés, que se introducen en la formulación del PVC en cierta cantidad, con el fin de lograr mejores porcentajes de gel.

La reticulación por radiación de PVC ha sido de gran interés como medio para incrementar el módulo de elasticidad a temperaturas elevadas e inhibir el flujo plástico, por lo tanto la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del PVC rígido es  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  y es mucho más bajo para las resinas plásticas ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Por otro lado, un factor límite es la tendencia a disminuir la dehidroclorinación (esto se logra con la adición de ciertos estabilizantes), ya que ésta predomina considerablemente y además afecta a las propiedades del material de manera no deseable; desafortunadamente la radiación por si misma induce la degradación así como la reticulación.

### **3. OBJETIVOS.**

Sintetizar un nuevo agente reticulante 1,1,3,3,5,5-Hexalilaminociclotrifosfaceno (HAAP)

Caracterizar el HAAP, así como las películas que se irradian para poder comprobar con exactitud el rendimiento de gel.

Obtener un PVC altamente reticulado por radiación gracias al efecto de la adición de un nuevo agente reticulante hexafuncional.

Obtener con el PVC y diferentes porcentajes de HAAP un alto rendimiento de gel (entrecruzamientos).

Encontrar las condiciones óptimas de concentración de HAAP, de irradiación y de P.M. para una mejor reticulación.

Analizar sus propiedades mecánicas y térmicas antes y después de irradiar y comparar estos resultados

## **4. GENERALIDADES.**

### **4.1 MATERIA.**

La materia esta constituida por pequeñísimas partículas llamadas Protón, Neutrón y Electrón; las dos primeras constituyen el núcleo y la última gira alrededor de éste formándose así el átomo. Los diferentes tipos de átomos o elementos pueden ser estables o inestables; de los primeros se formaran la gran mayoría de las moléculas de substancias que se encuentran a nuestro alrededor, tal como el agua, polímeros y en general material natural y sintético. Los inestables (llamados también radiactivos o radioisótopos que también pueden ser naturales o producidos por el hombre) emiten ciertas partículas, como Alfa ( $\alpha$ ), Beta ( $\beta$ ) y Gamma ( $\gamma$ ), dependiendo de su relación de neutrones (N) a protones (P) en el núcleo.

De acuerdo al número de protones, neutrones y electrones que tengan los átomos se les llama de la siguiente manera.

Isótopos: Son átomos con el mismo número atómico, pero diferente número de neutrones y masa atómica.

Isóbaros: Son átomos con la misma masa atómica pero diferente número atómico y de neutrones.

Isótonos: Son átomos con el mismo número de neutrones, pero diferente masa y peso atómico.

Isómeros: Son átomos con el mismo número atómico, misma masa y mismos neutrones.

A continuación se resume de la siguiente manera.

	Z	N	A	Ejem:	
Isótopo	=	≠	≠	$^{59}_{27}\text{Co}_{32}$	$^{60}_{27}\text{Co}_{33}$
Isóbaro	≠	≠	=	$^{76}_{32}\text{Ce}_{44}$	$^{76}_{34}\text{Se}_{42}$
Isótono	≠	=	≠	$^{30}_{14}\text{Si}_{16}$	$^{31}_{15}\text{P}_{16}$
Isómero	=	=	=	$^{124}\text{Sb}$	$^{124m}\text{Sb}$



Z = Número atómico.

N = Número neutrones.

A = Masa atómica.

#### 4.2 QUE ES EL POLI(CLORURO DE VINILO) (PVC)

La palabra polímero se forma de "poli" que significa muchos, y "meros" que nos indica una unidad de una molécula o sustancia sola. Entonces un polímero (macromolécula) es la formación de muchas moléculas de una misma especie en forma lineal o ramificada, por medio de enlaces químicos.

El PVC es un polímero por que se ha formado de unidades monoméricas llamadas cloruro de vinilo ( $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ ). La formación del PVC puede ser por medio de calentamiento del monómero cloruro de vinilo que contiene un iniciador o catalizador; o bien por radiación en

donde el estado físico de la muestra no importa, y se puede efectuar a diferentes temperaturas y sin contaminación de aditivos. De acuerdo con las condiciones en que se lleve a cabo la polimerización, sus propiedades se verán afectadas como por ejemplo su peso molecular.

#### 4.2.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PVC. <sup>(6)</sup>

Conductividad térmica	(W/(mk))	0.16
Difusividad térmica	(m <sup>2</sup> /s)	1.2x10 <sup>-7</sup>
Coefficiente de expansión		6.0x10 <sup>-5</sup>
Temperatura de cristalización	( ° C)	75-85
Punto de fusión cristalino.	( ° C)	120-210
Radio de Poisson	(Gpa)	0.4
Módulo de Tensión	(Gpa)	2.8
Resistencia al esfuerzo	(Gpa)	55
Dureza de orilla	(Gpa)	65-85
Resistividad eléctrica	(Ohm.cm)	1x10 <sup>-8</sup>
Refuerzo dieléctrico	(v/cm)	1-5x10 <sup>5</sup>
Densidad	(g/cm <sup>3</sup> )	1.39
Absorción de agua	(%)	0.5

El PVC es un polvo blanco, pero después de ser formulado con aditivos se transforma en producto plástico. puede ser de peso molecular alto, medio o bajo; posee una gran resistencia a una gran variedad de sustancias químicas como: soluciones inorgánicas, detergentes, hidrocarburos alifáticos, incluyendo aceites y ceras. Más sin embargo puede ser atacado por compuestos aromáticos,

hidrocarburos clorados, sustancias altamente polares, como las cetonas, esterres, éteres cíclicos, compuestos nitrados, halógenos y agentes oxidantes fuertes. Por su gran aplicación, en México se ha comercializado desde 1947 y en 1955 se instalaron las primeras plantas productoras de esta resina.

#### **4.2.2 USOS Y APLICACIONES.<sup>(6)</sup>**

Por su gran aplicación en México, la producción se ha incrementado hasta una capacidad de 375,000 Toneladas/año. de las cuales se exportan 242,500 Tn/año y el resto es utilizado en el país. Su aplicación principal es en:

Fabricación de tuberías	(29%)
Botellas	(16%)
Calzado	(9%)
Películas flexibles	(9%)
Tapicería	(8%)
Recubrimientos de tela	(6%)
Cable y alambre	(5%)
Perfil y manguera	(4%)
Plastizol	(2%)
Película rígida	(2%)
Otros	(10%)

#### **4.2.3 OBTENCIÓN DE PVC (FABRICACIÓN) <sup>(5,7)</sup>**

a) Polimerización en solución: Primero se forma una disolución del monómero cloruro de vinilo en algún disolvente adecuado como el ciclohexano, tetrahidrofurano o benceno. La polimerización se lleva a cabo en un reactor revestido con agitación y refrigeración, la temperatura varía de 30 a 45 °C. y la presión de 4.2 a 8.4 Kg/cm<sup>2</sup>, el producto es claro debido a que no se utilizan surfactantes y el peso molecular es alto.

b) Polimerización en emulsión: Prácticamente ha sido desplazado por el de suspensión, sin embargo aun se utiliza para fabricar plastizoles y organosoles. Los componentes básicos para la reacción son: agua, cloruro de vinilo, iniciador y agente emulsificante. El emulsificante previamente disuelto en agua se aglomera en grupos para formar micelas. Conforme se aumenta la temperatura el iniciador se descompone en fase acuosa y se difunde hacia el centro de las micelas, y como ahí hay cloruro de vinilo disuelto se inicia la reacción entre el radical libre y el monómero. La reacción de propagación se desarrolla dentro de la micela y termina cuando un segundo radical libre entra a la misma. Este tipo de producción esta orientado a la satisfacción del mercado del vestido, como son las chamarras de imitación, pantalones, faldas, además para recubrir superficies no porosas, etc.

c) Polimerización en masa: Se lleva a cabo en ausencia de disolvente alguno, solo entran al proceso de reacción cloruro de vinilo

y el iniciador. La reacción se lleva a cabo en fase líquida, en un rango de temperatura y presión de (40 a 70 ° C) y (70 y 170 lb/plg<sup>2</sup>) respectivamente; en un reactor tipo batch, comúnmente llamado prepolimerizador. De todo el PVC sintetizado en el mundo el 10 % se obtiene de esta manera. El producto no contiene surfactantes, ni aditivos, la resina es clara y transparente, se utiliza principalmente en botellas, películas y láminas.

d) Polimerización en suspensión: Se caracteriza por la suspensión del cloruro de vinilo en el agua, para lo cual es necesario contar con la ayuda de un agente de suspensión (polímero de urea-formaldehído, copolímeros de acetato de vinilo anhídrido maléico, alcohol polivinílico, derivados de la celulosa), un coloide protector (almidón, materiales proteínicos) y una agitación vigorosa. La agitación produce un esfuerzo cortante para separar las gotas de monómero más grande en gotas más pequeñas, para lograr bien esto es necesario adicionar un coloide protector, el cual sea soluble en agua y parcialmente soluble en cloruro de vinilo, así se incrementa la viscosidad de la fase acuosa retardando la coalescencia. Una vez estabilizado el sistema de suspensión se puede agregar el iniciador (como peróxido caproílico, azobisbutironitrilo, diisopropil peroxidicarbinoato, etc.), éste debe ser soluble en el cloruro de vinilo y en el agua, después, se conecta el reactor a una línea de vacío y se evacúa todo el oxígeno presente en el sistema. El monómero es adicionado entonces, el vapor de agua es introducido en la camisa para llevar la mezcla a la temperatura deseada (45 a 70 °C) conforme la reacción da comienzo.

Cuando se desea un producto de peso molecular bajo, se pueden adicionar "agentes de transferencia de cadena" como los hidrocarburos clorados y el tricloroetileno.

#### **4.2.4 PESO MOLECULAR DE LOS POLIMEROS. <sup>(8,9)</sup>**

Es muy importante saber el peso molecular de un polímero para que, por medio de este sepamos que ocurre cuando está bajo el efecto de radiación. Si un polímero aumenta su peso molecular nos indica que esta reticulando y si ocurre lo contrario, se degrada.

Existen diferentes formas de cálculo de peso molecular, y de entre las cuales se encuentran la ecuación de viscosidad, demostrada por Staudinger (1930).

$$[\eta] = K M$$

La viscosidad de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero. Esta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales; simplicidad en la medida y la utilidad en la correlación viscosidad-peso molecular, son tan buenas que las medidas de viscosidad constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de moléculas poliméricas.

La viscosidad de una disolución corrientemente se realiza por comparación del tiempo de flujo y de acuerdo con esto se definen diferentes viscosidades:

$$\text{Viscosidad Relativa} = n_r = \frac{\text{Tiempo de la Solución}}{\text{Tiempo del Solvente}} = \frac{t}{t_0}$$

$$\text{Viscosidad Específica} = n_{sp} = (n_r - 1)$$

$$\text{Viscosidad Reducida} = n_{red} = \left(\frac{n_{sp}}{C}\right)$$

$$\text{Viscosidad Inherente} = n_{inh} = \frac{(\ln n_r)}{C}$$

$$\text{Viscosidad Intrínseca} = n = \left(\frac{n_{sp}}{C}\right)_{C \rightarrow 0}$$

Ahora utilizamos la siguiente ecuación corregida por Mark-Houwink (Fred W. Billmeyer)<sup>(8)</sup> de viscosidades intrínsecas para poder calcular el P.M.

$$[\eta] = KMw^a$$

Donde:

$[\eta]$  = Viscosidad intrínseca

$K$  = 1.5 E-4

$a$  = 0.77

$Mw$  = Peso molecular promedio.

Los valores de las constantes "a" y "K" dependen del solvente y de la temperatura utilizada en la determinación, para el solvente THF a 25 °C se encuentran reportados en Handbook polymers.

La viscosidad intrínseca se obtiene de la ordenada al origen de la gráfica de concentración (C) contra viscosidad Reducida.

#### 4.3 **RADIACIÓN.** <sup>(10,11)</sup>

La radiactividad fue primeramente empleada por Pierre y Marie Curie en publicaciones sobre sus investigaciones químicas de la plecblenda (mineral que contenía radio y uranio); ésto no indica que ellos la hayan descubierto pues quien lo hizo, un año atrás fue Henri Becquerel en 1896, pues al estar trabajando con sales de uranio encontró que emitía radiaciones similares a los rayos X.

La radiación son partículas u ondas electromagnéticas (fotones de rayos "X" o "Gamma" ) o de naturaleza corpuscular que ciertos núcleos de átomos inestables emiten para pasar a su forma estable, produciéndose ionización al pasar a través de la materia.

El origen de la radiación ionizante puede ser atómico o nuclear, además también puede ser natural como la que emiten los minerales radiactivos (Uranio y sus derivados), o artificial proveniente de los aceleradores, reactores nucleares etc.

#### **4.3.1 TIPOS DE RADIACIÓN.**

Los tipos de radiación o partículas emitidas más importantes son:

a) Radiación Alfa. Son núcleos de helio compuestos por dos protones y dos neutrones, (son de corto alcance, no llegan a pasar una hoja de papel, ni la piel).

b) Radiación Beta. Son partículas con la masa de los electrones que pueden ser positivas o negativas; penetran o pasan una hoja de papel e incluso la piel, pueden ser detenidas por aluminio de 3 mm de espesor.

c) Radiación Gamma. Son ondas electromagnéticas semejantes a las de la luz, pero de mayor energía; penetran una hoja de papel, al hombre causándole mutaciones, disminuyen su alcances por: placas de aluminio de 21 cm de espesor, plomo de 5 cm de espesor, concreto de 50 cm de espesor o con agua con 4 m de espesor.

d) Rayos "X". Son similares a los gamma, pero originados fuera del núcleo atómico. Son utilizados para las placas de radiografía.

e) Neutrones. Partículas neutras componentes de los núcleos, emitidas con diversas energías; solo los detienen el concreto de 1.5 m de espesor y el agua de 10 cm de espesor.

La radiación ionizante produce cambios químicos observables, interaccionando con los electrones de los átomos del material de dos maneras:

a) Formación de iones. Las partículas cargadas, tales como protones, electrones, etc., pierden energía al colisionar con los átomos de un medio, ya sea sólido, líquido o gas, teniendo como resultado electrones que son expulsados del átomo y formando especies con cargas, llamadas iones.

b) Formación de especies excitadas. En las colisiones, pudiera ser que la mayoría de las partículas no tengan suficiente energía para arrojar un electrón del átomo y solo ocasione que dicho electrón solo pase a un nivel de energía mayor.

La radiación natural proviene de los rayos cósmicos que nos llegan del espacio exterior (del sol y de otras estrellas) y de los elementos llamados radiactivos, que se encuentran incluso en los materiales con los que se fabrican las casas habitación, en el aire que respiramos, en el agua que bebemos y los alimentos que ingerimos. Entre estas sustancias emisoras de radiación se pueden mencionar el uranio, el torio y el radio. El uranio y el radio se encuentran en rocas tan comunes como el granito, pero en pequeñas cantidades. El radio produce el gas

radiactivo radón que está presente en el aire que respiramos. Otras radiaciones provienen de nuestro cuerpo, principalmente del potasio y del carbono que hay en él.

Las radiaciones artificiales provienen de fuentes creadas por el hombre. Tal como acelerador de electrones, fuente de rayos X etc.

#### **4.3.2 INTENSIDAD DE DOSIS Y UNIDADES DE RADIACIÓN.**<sup>10,11,12</sup>

El Megaelectrón-Volt (MeV) es la unidad más adecuada para medir la energía de la radiación; siendo el electrón-Volt la energía adquirida por un electrón cuando es acelerado por una diferencia de potencial de 1 Volt.

$$1 \text{ MeV} = 1 \text{ E } 6 \text{ eV}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \text{ E } 19 \text{ J}$$

$$1 \text{ eV por Molécula} = 6.62 \text{ E } 23 \text{ eV/mol}$$

$$1 \text{ eV por Molécula} = 9.6 \text{ E } 4 \text{ J/mol}$$

Dosis de absorción. Designa la cantidad de energía de radiación absorbida por la unidad de masa de una sustancia por la radiación a la que esta expuesta. Se debe hacer hincapié en el tipo de dosis de que esta hablando. La unidad con la que se expresa es el Joule por kilogramo llamada Gray (Gy).

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/Kg}$$

$$1 \text{ Rad} = .01 \text{ Gy}$$

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ Rad}$$

$$1 \text{ Mrad} = 10 \text{ kGy}$$

Fuente de radiación ionizante. Es cualquier dispositivo o material que emita radiación en forma cuantificable.

Actividad. Es el número de transiciones nucleares espontáneas que ocurren por unidad de tiempo en una cantidad dada de material radiactivo. La unidad de actividad es el becquerel (Bq).

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ desintegración/s.}$$

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ desintegraciones/s}$$

#### **4.4 RETICULACION Y DEGRADACIÓN POR RADIACIÓN.** (1,12,13,14)

La química de radiaciones se encarga del estudio de los cambios químicos que ciertas sustancias sufren al estar bajo el efecto de radiación ionizante.

La radiación ionizante es productora de iones y radicales libres por medio de la ionización y la excitación de átomos y moléculas que se encuentran en el medio donde se irradia.

Los radicales libres son átomos o cualquier grupo que posee uno o más grupos de electrones desapareados. Pueden ser especies iónicas o eléctricamente neutras, su característica común es una elevada reactividad química relacionada con la tendencia de los electrones a encontrarse en pares.

La excitación es cuando un electrón de valencia al interactuar con la radiación ionizante adquiere la energía necesaria para pasar a un nivel de mayor energía, originándose un estado excitado. Ejem.



La ionización es cuando un electrón orbital es arrancado de su núcleo al absorber energía de la radiación produciéndose un electrón libre y un átomo o molécula positivamente cargada.



Los iones y moléculas excitadas dan lugar a los radicales libres, los cuales son de gran reactividad química y debido a esto forman así las moléculas u átomos estables.

Un polímero expuesto a la radiación puede perder H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, HCl etc. de acuerdo a su estructura química, pero principalmente se puede degradar o reticular.

El hecho de que predomine un efecto sobre el otro depende de diversos factores como son:

Estructura química del polímero

La atmósfera de irradiación (presencia o ausencia de oxígeno),

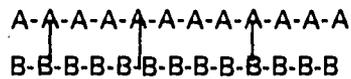
Tipo de radiación,

Dosis e intensidad de la radiación,

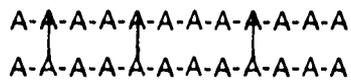
Peso molecular del polímero,  
 Grado de cristalinidad,  
 Estado físico,  
 Temperatura, etc.

Las formas de reticular son cuatro:<sup>(1,2)</sup>

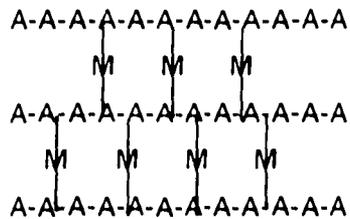
a) Cuando se tiene un polímero con otro polímero diferente (A/B)



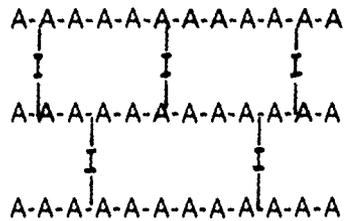
b) Cuando reticula un polímero consigo mismo (A/A).



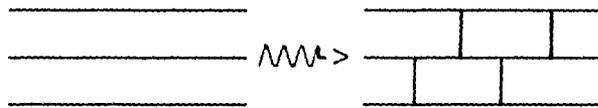
c) Cuando reticula un polímero por medio de un monómero (A/M/A).  
 polifuncional.



d) Cuando reticula un polímero por medio de un agente inorgánico.



La reticulación es el proceso por el cual dos o más cadenas poliméricas son unidas mediante un enlace covalente y como resultado de estos entrecruzamientos la estructura final resulta ser una red tridimensional. Ejem:



Como consecuencia de la reticulación se observa:

Aumento en el peso molecular

Insolubilidad del polímero reticulado con el solvente inicial

Puntos de fusión muy altos (Alta resistencia térmica para envolturas, llantas, cables Etc.)

Alta resistencia mecánica etc.

Efecto de memoria(materiales termoretractables)

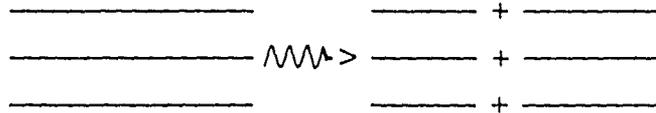
Reduce la migración de plastificantes y aditivos (debido a las redes tridimensionales)

Mejora la resistencia a la abrasión

Mejora el control de espumado

Formación de hidrogeles(para la agricultura y biomateriales)

La degradación presenta rupturas de cadenas poliméricas con la consecuente reducción de peso molecular y de sus propiedades.

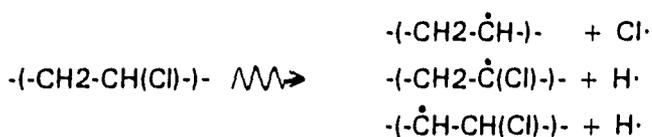


En los polímeros bajo el efecto de radiación se verifican ambos procesos reticulación y degradación, solo que uno de ellos predomina más que el otro, siendo en nuestro caso el de mayor importancia el primero.

La influencia de la radiación gamma en la reticulación y degradación de fibras de PVC han sido estudiadas en vacío y en aire, teniendo comportamientos diferentes en una gran parte de los polímeros; para la radiación en aire causa degradación, disminuyendo sus propiedades mecánicas y térmicas, excepto si se irradia a presión (G.Burillo 1989); en contraste con la radiación a vacío en donde sus propiedades mecánicas y térmicas aumentan debido a la formación de redes tridimensionales.

Algunos de los principales procesos de radicales que se producen en el PVC cuando esta bajo radiación son tres, estos son producidos

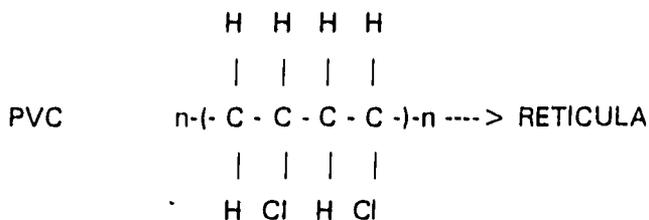
apartir de dos tipos de enlaces que son C-Cl y C-H; se presentan a continuación.

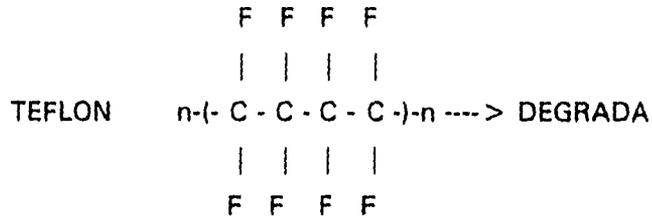


Estos pueden reticular entre si o bien si existe un agente reticulante pueden hacerlo ambos.

De estos dos procesos simultáneos que ocurren, llamaremos GEL a la fracción que reticula (insoluble en su solvente habitual) y SOL a la fracción que se degrada (soluble).

Generalmente cuando la estructura de un polimérico vinílico es tal que cada átomo de carbón en la cadena principal contiene al menos un átomo de hidrógeno, el polímero reticula; mientras que si un átomo de carbón tetrasustituido esta presente en la unidad monomérica el polímero degrada. Ejem:



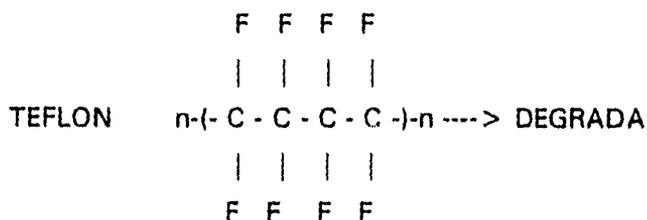


En un polímero con un agente reticulante bajo el efecto de radiación se pueden presentar diferentes procesos como son:

- 1 La homopolimerización del monómero reticulante .
- 2 La reticulación del monómero con el polímero
- 3 La reticulación del monómero solo
- 4 La reticulación del polímero solo
- 5 El injerto del monómero con el polímero y al mismo tiempo reticulación.

La dosis de iniciación de Gel (rg) es cuando cada cadena del polímero se encuentra unida al menos una vez con otra cadena y forma redes tridimensionales, es decir alcanza su punto de formación de Gel. Se puede calcular de la gráfica de  $s + V_s$  vs  $1/D$ , la cual se considera que debe ser una línea recta o bien de la gráfica de %gel vs. dosis, proyectando a las abcisas de acuerdo a la ecuación de Charlesby Pinner.

El rendimiento radioquímico, es el número de moléculas reticuladas o degradadas por cada 100 eV de radiación. Se determina por las siguientes ecuaciones.



En un polímero con un agente reticulante bajo el efecto de radiación se pueden presentar diferentes procesos como son:

- 1 La homopolimerización del monómero reticulante .
- 2 La reticulación del monómero con el polímero
- 3 La reticulación del monómero solo
- 4 La reticulación del polímero solo
- 5 El injerto del monómero con el polímero y al mismo tiempo reticulación.

La dosis de iniciación de Gel (rg) es cuando cada cadena del polímero se encuentra unida al menos una vez con otra cadena y forma redes tridimensionales, es decir alcanza su punto de formación de Gel. Se puede calcular de la gráfica de  $s + V_s$  vs  $1/D$ , la cual se considera que debe ser una línea recta o bien de la gráfica de %gel vs. dosis, proyectando a las abcisas de acuerdo a la ecuación de Charlesby Pinner.

El rendimiento radioquímico, es el número de moléculas reticuladas o degradadas por cada 100 eV de radiación. Se determina por las siguientes ecuaciones.

Rendimiento Radioquímico de Reticulación (Gc):

$$Gc = \frac{0.48 E6 q_o}{M_o}$$

Rendimiento Radioquímico de degradación (Gd):

$$Gd = \frac{0.96 E6 P_o}{M_o}$$

Donde:

q = Susceptibilidad de reticulación.

p = Susceptibilidad de degradación.

M<sub>o</sub> = Peso molecular del monómero.

Ahora a partir de la ecuación de Charlesby-Pinner para un comportamiento Random (al azar) de la moléculas tenemos:

$$S + \sqrt{S} = \frac{P_o}{q_o} + \frac{1}{q_o \mu r}$$

$$Y = a + bx$$

Donde

S = Fracción sol (parte soluble)

μ = PM/M<sub>o</sub> (grado de polimerización)

r = Dosis de radiación

PM = Peso Molecular del polímero

M<sub>o</sub> = Peso molecular del monómero

En donde "a" es la ordenada al origen

$$a = Po/qo$$

"b" es la pendiente  $b = 1/qo\mu$

$$x = 1/r$$

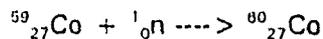
#### 4.5 FUENTE DE RADIACIÓN. <sup>(11,12)</sup>

Existen dos tipos principales de fuentes de radiación como son: Tubo de rayos X y acelerador de electrones y Radioisótopos.

b) Fuentes de radioisótopos. Son isótopos radiactivos que emiten radiaciones alfa, beta, gamma; de los más comunes se encuentran:

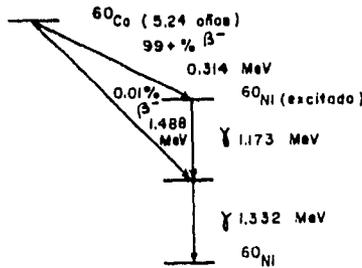
Fuente	Vida media	Radiación	Energía(MeV)
Cesio 137	30años	$\beta^-$	1.18
		$\beta^-$	0.52
		$\gamma$	0.66
Cobalto 60	5.27 años	$\beta^-$	0.314
		$\gamma$	1.173
		$\beta^-$	1.488
		$\gamma$	1.332

El más usual es el Cobalto 60, ya que es más fácil su producción, tiene alta energía de rayos gamma. Se produce cuando el Cobalto 59 captura de un neutrón.



La fuente de radiación utilizada en el presente trabajo es el Gammabeam-651 PT from Nordion International, Inc. Es una Fuente de cobalto 60; emitiendo rayos gamma. Esta colocada en una alberca de agua desionizada de 3x4x5 m, con un volumen de aproximadamente 60 m<sup>3</sup>.

El cobalto 60 se desintegra de la siguiente manera pasando por sus respectivos niveles de energía.



El Cobalto 60 tiene una vida media de 5.24 años con emisión de partículas  $\beta^-$  con una energía de 0.314 MeV y rayos  $\gamma$  con una energía de 1.173 y 1.332 MeV.

Si se desea saber cual es la actividad de un material radiactivo cuando ha transcurrido un tiempo determinado se puede calcular a partir de la siguiente ec. de la ley de desintegraciones radiactivas, que dice: Para un elemento radiactivo, el número de átomos desintegrados en un período de tiempo es proporcional al número presente de átomos.

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

Donde  $N$  = Número de átomos presentes  
 $\lambda$  = Constante de desintegración.  
 $N_0$  = Número de átomos originalmente presentes.

Ahora como el número de átomos no se puede medir directamente se pone en función de la actividad, que es el número de desintegraciones en un período de tiempo, la ecuación anterior quedaría de la siguiente manera:

$$-\frac{dA}{dt} = \lambda A$$

Si integramos nuestra ecuación nos quedará de la siguiente manera.

$$A = A_0 e^{(-\lambda t)}$$

Donde

"A" Es la actividad del isótopo en cualquier tiempo

"A<sub>0</sub>" Es la actividad del isótopo en el tiempo 0

" $\lambda$ " Es la constante de desintegración (s<sup>-1</sup>)

"t" Es el tiempo transcurrido

El valor de la constante de desintegración, para cualquier átomo, se obtiene de la siguiente ecuación de vida media (es el tiempo que tarda en decaer la mitad de un elemento radiactivo.)

Donde  $N$  = Número de átomos presentes  
 $\lambda$  = Constante de desintegración.  
 $N_0$  = Número de átomos originalmente presentes.

Ahora como el número de átomos no se puede medir directamente se pone en función de la actividad, que es el número de desintegraciones en un período de tiempo, la ecuación anterior quedaría de la siguiente manera:

$$-\frac{dA}{dt} = \lambda A$$

Si integramos nuestra ecuación nos quedará de la siguiente manera.

$$A = A_0 e^{(-\lambda t)}$$

Donde

"A" Es la actividad del isótopo en cualquier tiempo

"A<sub>0</sub>" Es la actividad del isótopo en el tiempo 0

" $\lambda$ " Es la constante de desintegración (s<sup>-1</sup>)

"t" Es el tiempo transcurrido

El valor de la constante de desintegración, para cualquier átomo, se obtiene de la siguiente ecuación de vida media (es el tiempo que tarda en decaer la mitad de un elemento radiactivo.)

## 5. PARTE EXPERIMENTAL.

### 5.1 PURIFICACIÓN DE SUSTANCIAS QUE SE UTILIZAN EN EL PRESENTE TRABAJO <sup>(15,16)</sup>

La purificación de las sustancias es fundamental ya que muchas veces de esto depende que en la síntesis se obtengan altos o bajos rendimientos con varios subproductos indeseables, además que se requiere que estén libres de humedad.

Hexano. (  $C_6H_{14}$  ). P.M. = 86.16 g/mol; P.E. = 68 °C; Densidad = 0.66 g/ml; P.F. = -94 °C.

Sustancia líquida, incolora, muy volátil y tóxica; se puso a reflujo durante 24 hr. en presencia de hidruro de calcio ( $H_2Ca$ ) y con una trampa de sosa para evitar la humedad; posteriormente se destila agregando previamente más  $H_2Ca$  nuevo, se recibe en un matraz bola con malla molecular, se tapa y se sella con parafilm.

Trietilamina. (  $N(CH_2-CH_3)_3$  ). P.M. = 101.2 g/mol; P.E. = 89.9 °C; Densidad = 0.7225 g/ml; P.F. = -115 °C.

Sustancia líquida, incolora, tóxica, flamable, corrosiva, lacrimógena, se absorbe rápidamente en la piel, altera los órganos nerviosos y la piel; se puso a reflujo durante 24 hr. en presencia de hidruro de calcio ( $H_2Ca$ ) y con una trampa de sosa para evitar la humedad; posteriormente se destila agregando previamente más  $H_2Ca$  nuevo, se recibe en un matraz bola con malla molecular, se tapa y se sella con parafilm.

Diclorometano. (  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ) P.M. = 84.9 g/mol; P.E. = 39.8-40 °C;  
Densidad = 1.31 g/ml; P.F. = °C.

Sustancia líquida, incolora, muy volátil y tóxica; se puso a reflujo durante 24 hr. en presencia de Pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) y con una trampa de sosa para evitar la humedad; posteriormente se destila agregando previamente más  $\text{H}_2\text{Ca}$  nuevo, se recibe en un matraz bola con malla molecular, se tapa y se sella con parafilm.

Dicloroetano. (  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  ) P.M. = 98.97 g/mol; P.E. = 83 °C;  
Densidad = 1.26 g/ml; P.F. = -35 °C.

Sustancia líquida, incolora, muy volátil y tóxica; se puso a reflujo durante 24 hr. en presencia de pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) y con una trampa de sosa para evitar la humedad; posteriormente se destila agregando previamente más  $\text{H}_2\text{Ca}$  nuevo, se recibe en un matraz bola con malla molecular, se tapa y se sella con parafilm.

Clorobenceno. (  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  ) P.M. = 112.45 g/mol; P.E. = 132 °C;  
Densidad = 1.105 g/ml; P.F. = -45 °C.

Sustancia líquida, volátil, tóxica, no miscible con el agua; se puso a reflujo durante 24 hr. en presencia de pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) y con una trampa de sosa para evitar la humedad; posteriormente se destila agregando previamente más  $\text{H}_2\text{Ca}$  nuevo, se recibe en un matraz bola con malla molecular, se tapa y se sella con parafilm.

Alilamina. (  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  ) P.M. = 57.10 g/mol; P.E. = 53 °C;  
Densidad = 0.762 g/ml; P.F. = -88 °C.

Sustancia líquida, muy volátil, lacrimógena, muy tóxica, flamable,

fácilmente se absorbe en la piel, corrosiva miscible sin limitación con agua; se puso a reflujo durante 24 hr. en presencia de hidróxido de sodio (NaOH) y con una trampa de sosa para evitar la humedad; posteriormente se destila agregando previamente más NaOH, se quita la cabeza y cola del destilado y se recibe en un matraz bola con granallas de hidróxido de sodio, se tapa y se sella con parafilm.

Hexaclorociclotrifosfaceno. (Fosfaceno) ( $N_3P_3Cl_6$ ) P.M. = 347.61 g/mol; Sustancia sólida, color blanco; En un vaso de precipitado de pesan 50 g de fosfaceno, posteriormente se agregan 100 ml de hexano seco, se agita y se calienta a la vez para tener una solución sobresaturada, después se filtra hasta que ya no este turbia (lo que significa que esta hidrolizada). Se deja reposar durante 48 hr con el fin de obtener cristales finos y puros, pasado el tiempo se filtran, se muelen y se secan en un desecador con sílica gel y a vacío durante 3 horas.

## 5.2 SÍNTESIS DEL HAAP

Todo el procedimiento se realizó en la campana, con mucha precaución para evitar contacto con la piel y no oler las sustancias utilizadas; el material previamente bien lavado y seco.

Las cantidades para llevar a cabo la reacción se muestran en la tabla A.

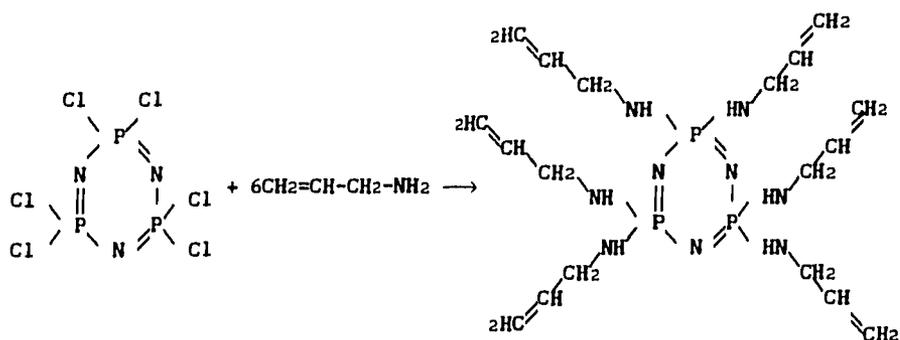
Tabla A. Síntesis

Substancia.	P.M. (g)	Moles	Peso g	ml	Función
Fosfaceno	347.61	0.0287	10	-	reactivo
Alilamina	57.0	0.2010	-	15	reactivo
Trietilamina	101.2	0.2876	-	42	solvente
Clorobenceno	112.45	1.4700	-	150	solvente

En un matraz de 1 litro y de tres bocas, se adicionan 15 ml de alilamina, posteriormente se adicionan 42 ml de trietilamina y 150 ml de clorobenceno, se agita para tener una mezcla homogénea.

Por otro lado se ponen 10 g de fosfaceno en un vaso de precipitado, agregando 150 ml de clorobenceno, se agita hasta disolver completamente el fosfaceno y se vierte en un embudo de adición.

Hecho lo anterior se sujeta el matraz de tres bocas con pinzas de tres dedos a un soporte y sobre un agitador magnético, en una de las bocas se coloca una trampa de sosa para evitar humedad, en la boca de en medio del matraz se coloca el embudo de adición y en la última se coloca un tapón; después se empieza a hacer la agitación magnética junto con el goteo (aproximadamente 45 gotas/minuto) del embudo. La reacción se muestra en la siguiente figura.



La reacción fue exotérmica ya que desprendía calor y conforme pasaba el tiempo presentaba un color blanco lechoso, terminado el goteo, se puso a reflujo con calentamiento durante 16 hr. aproximadamente, en este tiempo la coloración cambio a un café claro.

Después de estar a reflujo la reacción, se extrae parte del disolvente concentrando más el producto deseado, posteriormente se filtra a vacío obteniéndose un sólido amarillento, lo cual se piensa que son sales de clorhidrato de trietilamina, se secan a vacío y se pesan para que en base a esto se obtengan las moles del producto deseado.

Por otro lado el filtrado se coloca en el rotavapor para eliminar gran parte del solvente y al sólido que queda se le adiciona una mezcla de diclorometano-hexano (al 50%), se agita hasta disolver todo el contenido y se le adiciona agua para disolver las posibles sales que aun existan; como se formaron dos fases se separan en un embudo de separación y la parte de la mezcla DCM-Hexano se deja evaporar para así obtener nuestro producto el HAAP, el cual se vuelve a purificar con THF, se recristaliza y se seca completamente a vacío.

El HAAP es sólido color amarillo claro, con olor a aminas. El punto de fusión del producto sin purificar es a 76-84 °C. El espectro de infrarrojo (I.R.) y análisis elemental se muestran en la página 50.

### **5.3 VISCOSIDAD Y PESO MOLECULAR DEL PVC.**

El PVC puede ser de diferente peso molecular promedio, de acuerdo al proceso como sea obtenido. En general son tres PM:  
PVC-L (Bajo) 32000 g/mol; PVC-M (Medio) 64000 g/mol; PVC-H (Alto) 118000 g/mol

En el presente trabajo solo se utilizaron 2: PVC-M y PVC-H de la distribuidora Aldrich Chemical Company Inc.

Se ha utilizado un viscosímetro Ubbelohde de vidrio pyrex, un baño para mantener la temperatura a 25 °C sin variación.

Para el cálculo de el peso molecular, primero se pesan 0.25 g de PVC-M, se coloca en un matraz de 25 ml y se disuelve con THF, después se afora; echo lo anterior se coloca el viscosímetro Ubbelohde en el baño, adicionandole una alícuota de 10 ml de la solución anterior. Para alcanzar la temperatura de 25 °C, se deja unos 10 min. para que se estabilice y se pueda determinar la viscosidad.

Se hacen las mediciones de viscosidad, tomándose respectivamente sus tiempos de escurrimiento en un viscosímetro

Ubhelode, después de que 2 de las lecturas son iguales se adicionan 2 ml de THF, se esperan 10 min. para que la temperatura se estabilice y se vuelve a repetir lo anterior. De esta manera se van adicionando 2 ml de THF más y se repite.

Esto mismo se hace para el PVC-H, así como para el disolvente solo (THF). Las lecturas obtenidas fueron las siguientes:

Tabla B. Tiempos de escurrimiento (s) de PVC-M

Lectura	THF solo	10ml Sin	10ml Sin 2ml THF	10ml Sin 4ml THF	10ml Sin 6ml THF
1	43.4	100.2	87.2	81.4	74.4
2	43.2	100.2	89.8	81.4	74.4
3	43.2	104.4	89.8	80.0	74.4
4	43.2	100.4	89.8	81.4	75.2
Prom.	43.2	100.2	89.8	81.4	74.4

Con el promedio de las lecturas anteriores se procede a calcular las viscosidades para que en base a estas se construya una gráfica de viscosidad reducida vs. concentración y poder obtener la viscosidad intrínseca. Las viscosidades se muestran en la tabla C.

Tabla C. Viscosidades para PVC-M

	tc	tc/to	$n_{sp}$	$n_{red}$	$n_{inh}$	$C_{g/100ml}$
1	100.2	2.3194	1.319	1.307	0.833	1.009
2	89.8	2.078	1.078	1.282	0.870	0.841
3	81.4	1.884	0.881	1.226	0.878	0.720
4	74.4	1.722	0.722	1.144	0.861	0.630

Tabla D. Viscosidades para PVC-H

	tc	tc/to	$n_{sp}$	$n_{red}$	$n_{inh}$	$C_{g/100ml}$
1	112.2	2.5986	1.598	1.596	0.953	1.001
2	95.33	2.2067	1.206	1.446	0.948	0.834
3	86.53	2.003	1.003	1.402	0.971	0.715
4	75.2	1.7407	0.740	1.309	0.979	0.565

Con las tablas anteriores se hace la gráfica de viscosidad reducida y concentración para el PVC-M y PVC-H, con las cuales se obtiene la viscosidad intrínseca y por lo tanto se calcula el peso molecular de cada uno.

"to" = Tiempo de escurrimiento promedio del solvente.

"tc" = Tiempo de escurrimiento promedio cuando se le adiciona THF a la solución de PVC.

Ahora utilizamos la siguiente ecuación de la ley de Mark-Houwink de viscosidades intrínsecas para poder calcular el P.M.

$$[\eta] = KMw^a$$

Para el cálculo del peso molecular Las constantes ya se encuentran reportadas a la temperatura de 25 °C, para el PVC y solvente THF.

Donde:  $[\eta]$  = Viscosidad intrínseca  
K = 1.5 E-4  
a = 0.77  
Mw = Peso molecular promedio.

De la figura 2 se obtiene la viscosidad intrínseca con la ordenada al origen de la gráfica de concentración (C) contra viscosidad reducida para el PVC-H.

#### **5.4 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS.**

Las películas se elaboraron de acuerdo a que cantidad de PVC se desee utilizar. Se prepara una solución en THF con 95 % en peso de PVC y un 5% de HAAP

Se hacen las películas en una caja petri pyrex. Se adicionan 10 ml de la solución hecha anteriormente, se deja evaporar el THF y se vuelven a adicionar otros 10 ml de la solución hasta tener una película de aproximadamente 0.12 mm de espesor.

## **5.5 IRRADIACIÓN DE PELÍCULAS.**

Las películas se cortan en tiras y se colocan en un tubo de vidrio pyrex. Con el cual se proceda hacer las ampolletas; éstas se hacen cortando una varilla de vidrio pyrex de 20 cm de largo. El tubo de vidrio se calienta con un soplete y girando para que el calentamiento sea homogéneo hasta que la boca de éste sea del grueso de la varilla, sin dejar de calentar el tubo, se calienta la varilla hasta que tenga una forma chiclosa, después se juntan formando así la ampolleta.

A esta ampolleta con la película de PVC dentro se le hace vacío durante aproximadamente 15 min., para después sellarla con otro soplete. Ya sellada la ampolleta se mete a irradiar en la fuente de Co 60.

La ampolleta se va a irradiar de acuerdo a la dosis e intensidad que se requiera, la cual va a depender del tiempo, la distancia y posición donde este colocada dentro del cuarto del irradiador.

## **5.6 CÁLCULOS DE RENDIMIENTOS DE GEL Y DE SOL**

Para poder saber el rendimiento obtenido de gel o porcentaje del polímero que junto con el HAAP formó redes tridimensionales; se toma una película irradiada, se anota su registro, se pesa anotando el resultado, después se pone en un "pesa-filtro" con solvente THF y agitando durante 24 hr., pasado ese tiempo se filtra en un filtro de vidrio poroso previamente pesado y se coloca en la estufa hasta que este a peso constante.

El porcentaje de gel se calcula tomando como el 100 % el peso de la muestra antes de extraerse en THF; la ecuación es la siguiente:

$$\% \text{ Gel} = \frac{M_f}{M_o} 100$$

Donde :  $M_f$  = Peso de Gel después de extraer.  
 $M_o$  = Peso de película antes de extraer.

La parte soluble (SOL) se calcula de la siguiente manera:

$$SOL = 1 - \left( \frac{\% GEL}{100} \right)$$

A las películas después de irradiar con espesor de 0.12 a 0.13mm, 4.5 a 6.5 mm de ancho y 5.02 a 5.04 mm de largo, se le hicieron pruebas de Análisis Dinámico Mecánico (DMA), utilizando unas pinzas verticales de baja masa, una frecuencia fija de 0.1 Hertz y una amplitud de oscilación de 0.3 mm; en donde se utiliza el módulo elástico  $E'$  y viscoso  $E''$  para analizar los cambios que sufre el material cuando se varía la dosis de radiación.

También se hizo Análisis termomecánico (TMA) realizado en un equipo TA Instruments modelo 2940, utilizando un analizador 2100 de Dupont. Esto se llevo a cabo en una atmósfera de nitrógeno a una

velocidad de calentamiento de 2°C/min hasta una temperatura de 80 °C. Con este análisis se conoce la temperatura de transición vítrea (Tg) de las muestras.

Otro análisis fue el de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), el cual se realizó en un equipo TA Instruments modelo 2910. Dicho análisis nos indica un pico endotérmico, el cual aparece en todas las muestras analizadas y se registra el valor de temperatura endotérmica (TE); ésto se llevo a cabo en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta una temperatura de 80 °C.

## 6.RESULTADOS Y OBSERVACIONES.

Después de la síntesis y purificación del HAAP se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 1. Rendimiento.

Producto HAAP (g)	Moles	Rendimiento (%)
4.2649	0.01224	42.65

Se observa que el rendimiento es bajo, aunque el propósito del trabajo no es tener altos rendimientos del HAAP, sino más bien obtenerlo en alta pureza; se podrían modificar las condiciones de reacción para incrementar el rendimiento; tal como es el disolvente, la concentración, o inclusive un catalizador.

El producto se caracterizó por espectroscopia de Infrarrojo (figura 1), con las siguientes bandas de los principales grupos que tiene el HAAP, las cuales nos indican cualitativamente que efectivamente existen éstos.

FIG. 1 ESPECTRO DE INFRARROJO DE HAAP.

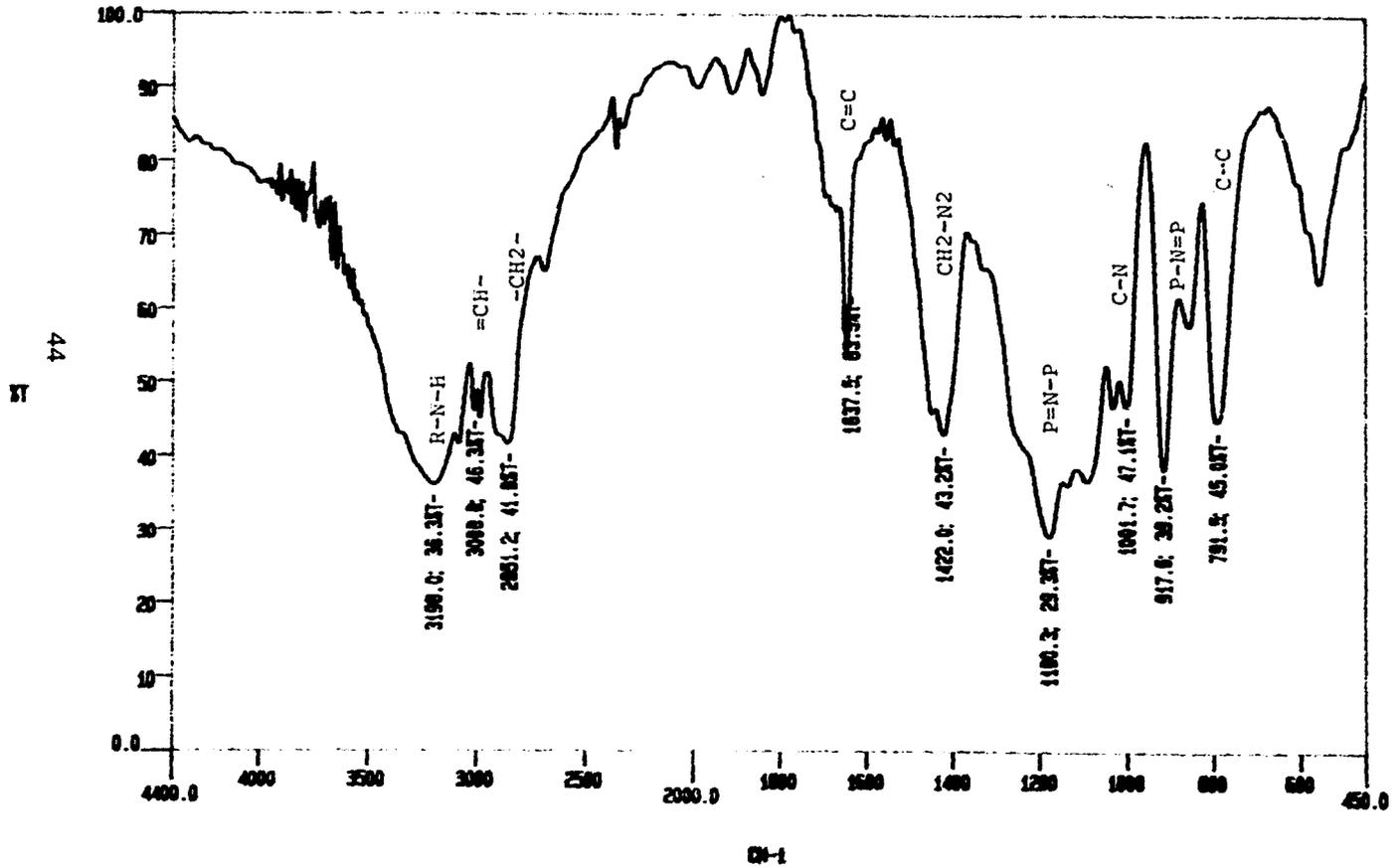


Tabla 2. I.R. HAAP

Compuesto	Frecuencia $\text{cm}^{-1}$	Frecuencia $\text{cm}^{-1}$	Frecuencia $\text{cm}^{-1}$
HAAP	791 (C-C)	917 (P-N=P)	1180 (P=N-P)
	1422 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ )	1637 (C=C)	2851 ( $-\text{CH}_2-$ )
	3008 ( $=\text{CH}-$ )	3198 ( $\text{R}_2\text{N-H}$ )	1001 (C-N)

Para comprobar que la alilamina sí sustituyó a los seis cloros del Hexaclorociclotrifosfaceno, se caracterizó por análisis elemental con los siguientes resultados.

Nombre: 1,1,3,3,5,5-Hexalilaminociclotrifosfaceno

Identificación: HAAP

Peso Molecular: 471 g/mol

Tabla 3. Análisis Elemental

Elemento	% en Peso Teórico	% en Peso Experimental	Diferencia
Fósforo P	19.72	21.81	-2.09
Nitrógeno N	26.75	25.57	1.18
Carbono C	45.85	44.53	1.32
Hidrógeno H	7.64	7.52	0.12

De la tabla 3 se visualiza que el porcentaje (%) teórico comparado con el experimental de análisis elemental es prácticamente el mismo, solo con un % mínimo de error, con lo cual podemos decir que el HAAP está en un grado de pureza aceptable.

De la figura 2 de Concentración vs. Viscosidad reducida para el PVC-H, se obtiene el siguiente valor de viscosidad intrínseca (Tabla 4); de igual manera se hace la gráfica para el PVC-M, reportando su valor en la misma tabla.

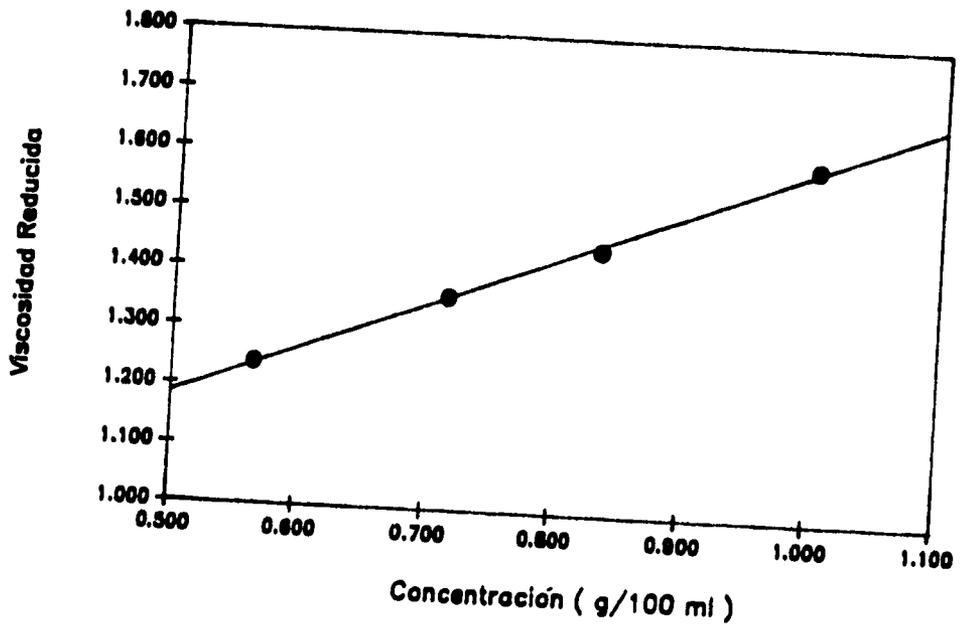
Con estos valores se calculan los pesos moleculares del PVC por medio de la relación de la ecuación de la ley de Mark-Houwink de viscosidades intrínsecas.

Tabla 4. Pesos Moleculares

PVC	V. Intrínseca (n)	Peso Molecular Promedio	$\eta_{inh}$ Reportada
Medio	0.845	76,600	0.92
Alto	1.180	114,600	1.02

Se observa que estos pesos moleculares son diferentes a los reportados teóricamente y que pueden variar dentro de un cierto rango, debido a que solo son promedios y puede haber cadenas de todos los

Fig. 2. Viscosidad intrínseca para peso molecular de PVC-H



tamaños. Son utilizados para los correspondientes valores de rendimiento radioquímico, con los cuales veremos si existe mayor o menor grado de reticulación.

Los resultados del porcentaje de gel obtenido a diferentes dosis para PVC-M solo, se presentan en la tabla 5 y en la figura 3 se observa el comportamiento del incremento de reticulación con la dosis de radiación.

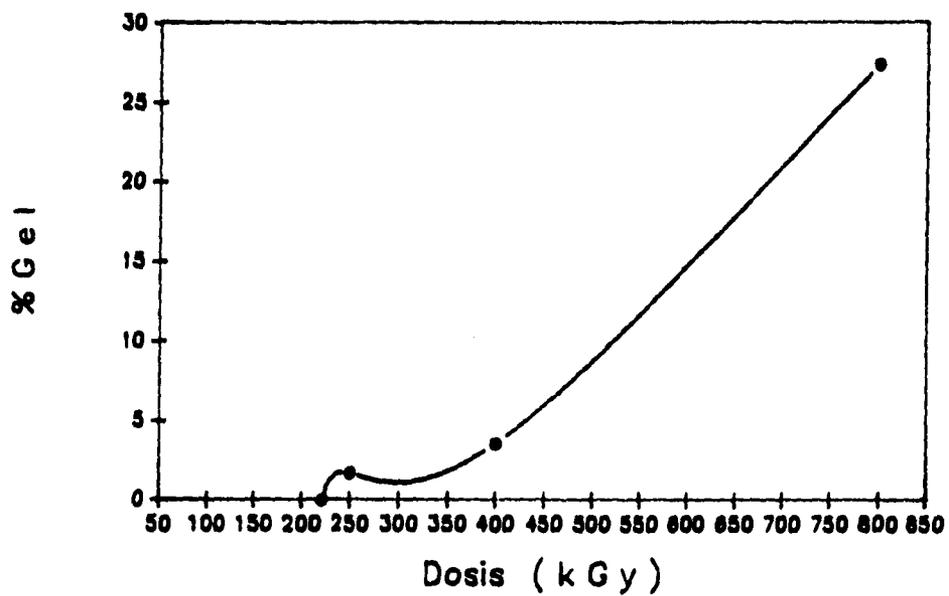
Los resultados que mejor se pueden apreciar son los del incremento de gel y de la parte soluble que tiene el PVC solo, cuando esta bajo el efecto de la radiación

Tabla 5. % Gel de PVC-M Solo

Dosis(kGy)	% Gel	1/Dosis <sub>Mrad-t</sub>	Sol (S)	S + S <sup>0.5</sup>
50	0	0.2	1.0	2
250	1.71	0.04	0.9829	1.9743
400	3.57	0.025	0.9643	1.9462
800	27.4	0.0125	0.726	1.5780

Debido a que los datos obtenidos para el PVC-M solo son muy pocos (tabla 5) no se puede determinar el grado de reticulación, solo su iniciación.

Fig. 3. % Gel de PVC-M Solo



Para el PVC-M 5% HAAP los resultados son los siguientes, en donde se observa como incrementa el % de gel y como su iniciación disminuye.

Tabla 6. % Gel de PVC-M 5 % HAAP

Dosis(Kgy)	% Gel	1/Dosis <sub>Mrad-1</sub>	Sol (S)	S + S <sup>0.5</sup>
50	0.2	0.2	0.998	1.9969
100	0.3	0.1	0.997	1.9954
150	3.33	0.066	0.9667	1.9499
250	5.24	0.04	0.9476	1.9210
350	15.32	0.0285	0.8468	1.7670
400	21.54	0.025	0.7846	1.6703
700	48.48	0.0142	0.5152	1.2329
850	55.82	0.0117	0.4418	1.1064

En la tabla 6 se nota un incremento considerable en la formación de gel cuando el PVC se encuentra en presencia de un agente sensibilizante o reticulante con respecto a el PVC solo.

Para este caso, en las figuras 4 y 5 se visualiza el incremento de gel y se obtienen los valores de rendimiento radioquímico respectivamente y dosis de iniciación de gel, (Tabla 10).

Fig. 4. Gel de PVC-M 5% HAAP

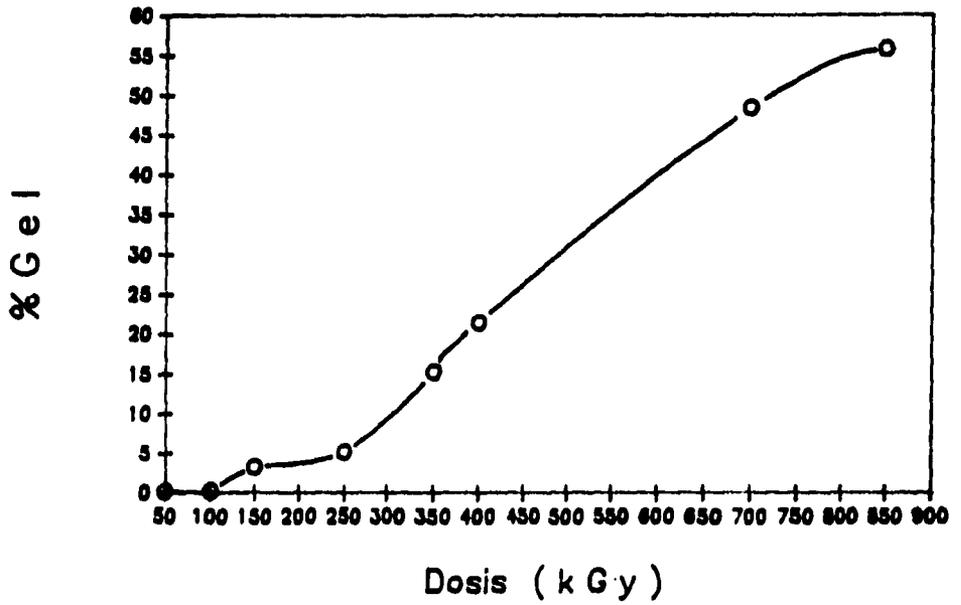


Fig. 5. Calculo del rendimiento radioquimico  
PVC-M 5% HAAP

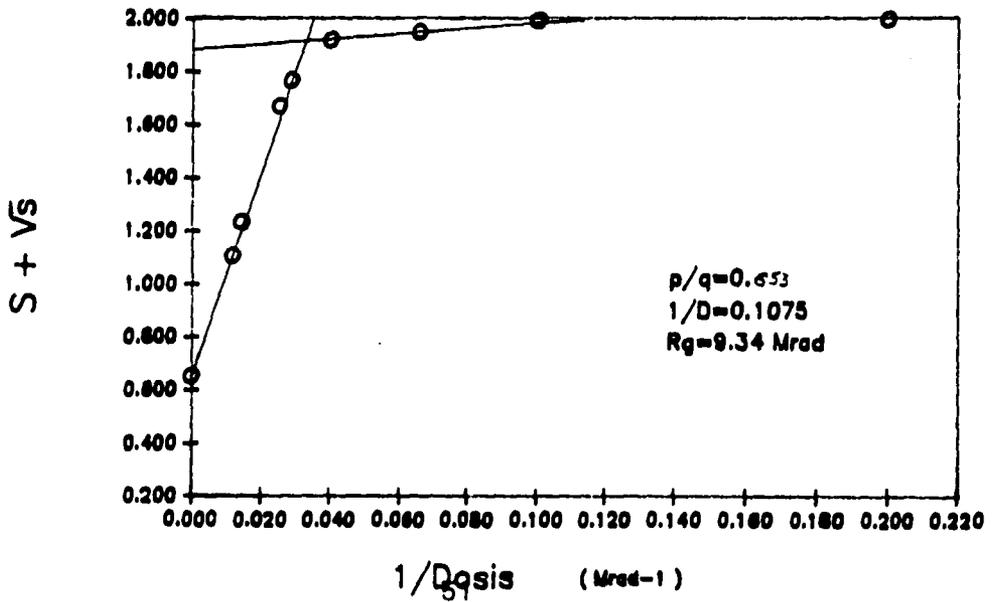


Tabla 7. % Gel de PVC-M 10% HAAP.

Dosis(Kgy)	% Gel	1/Dosis <sub>Mrad-1</sub>	Sol (S)	S + S <sup>0.5</sup>
50	0	0.2	1	2
100	1.3	0.1	0.987	1.9804
250	12.61	0.04	0.8739	1.8087
350	29.05	0.028	0.7095	1.5518
500	55.84	0.02	0.4416	1.1061
800	69.83	0.0125	0.3017	0.8509

Se observa en la tabla 7 y figura 6 que el porcentaje de gel se incrementa notablemente debido al aumento de la concentración del reticulante HAAP, aunque su dosis de iniciación de gel prácticamente es la misma que para el PVC-M 5 % HAAP. De la figura 7 se obtiene su rendimiento radioquímico y dosis de iniciación de gel.

Tabla 8. % Gel de PVC-M + 5% TACG

Dosis(kGy)	% Gel	1/Dosis <sub>Mrad-1</sub>	Sol (S)	S + S <sup>0.5</sup>
50	0	0.2	1	2
200	3.49	0.05	0.9651	1.9474
350	7.07	0.028	0.9293	1.8933
500	19.30	0.02	0.807	1.7053
650	33.75	0.015	0.6625	1.4764

Fig. 6.  
PVC-M 10% HAAP

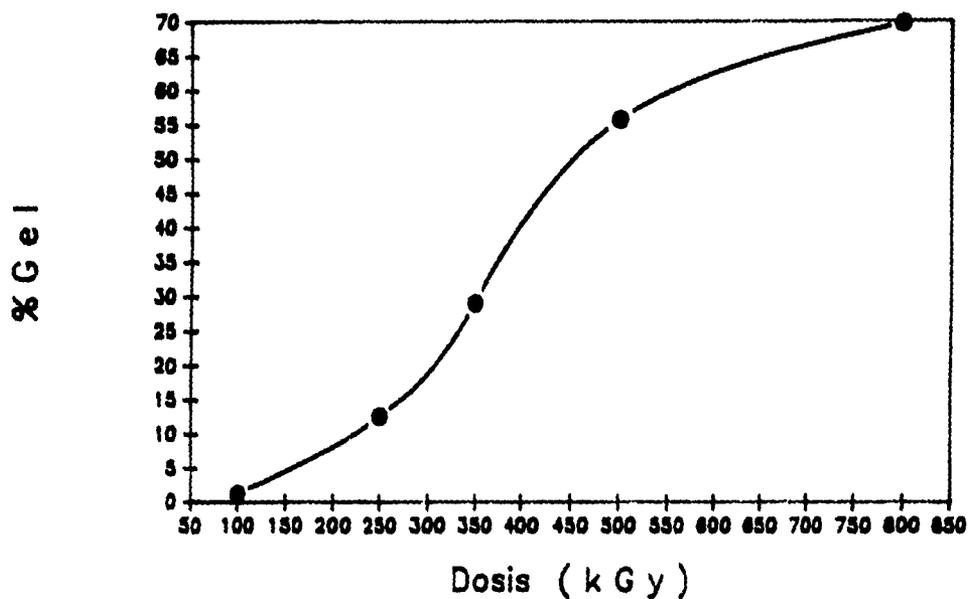
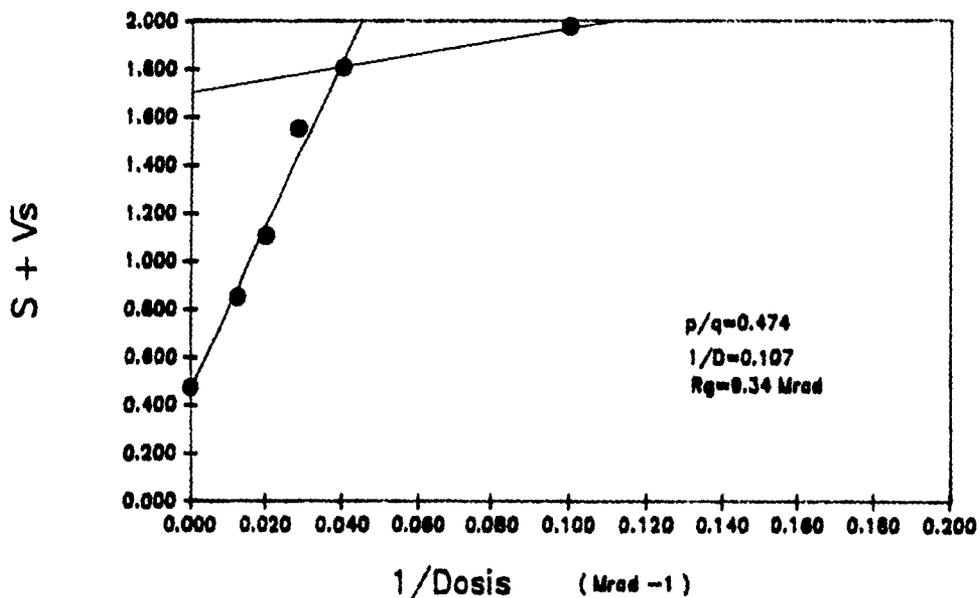


Fig. 7. Calculo de rendimiento radioquimico  
PVC-M 10% HAAP



De la tabla 8 se observa que el TACG, agente reticulante comercial comparado con el HAAP es menos efectivo con el PVC, ya que el porcentaje de reticulación es menor y su dosis de iniciación de gel es mucho más alta (Tabla 10). La variación de gel se observa en la figura 8 y el rendimiento radioquímico de la figura 9.

Tabla 9. % Gel de PVC-H + 5% HAAP

Dosis(Kgy)	% Gel	1/Dosis <sub>Mrad-1</sub>	Sol (S)	S + S <sup>0.5</sup>
50	0.98	0.2	0.9902	1.9852
100	1.072	0.1	0.9892	1.9839
200	1.54	0.05	0.9846	1.9768
300	21.78	0.033	0.7822	1.6666
500	23.98	0.02	0.7602	1.6320
800	38.12	0.0125	0.6187	1.4053

Para el PVC-H 5% HAAP se observa en las figuras 10 y 11 como la dosis de iniciación de gel disminuye notablemente (35 kGy) y comparada con otros es mucho mejor (Tabla 10), aunque el porcentaje de gel es de 38 % a 800 kGy; debido al peso molecular tan grande se observa un incremento brusco en 300 kGy, por la formación de madejas, entrecruzamientos y redes cerradas entre sí. Este tipo de cambios comúnmente se presentan en los polímeros irradiados para después llegar a una meseta.

Fig. 8.  
PVC-M 5% TACG

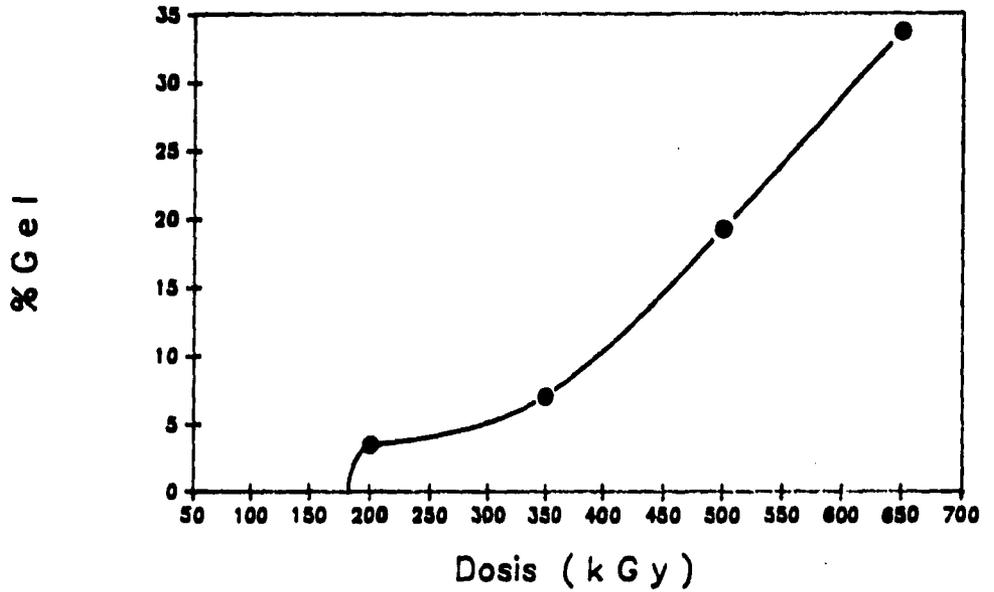
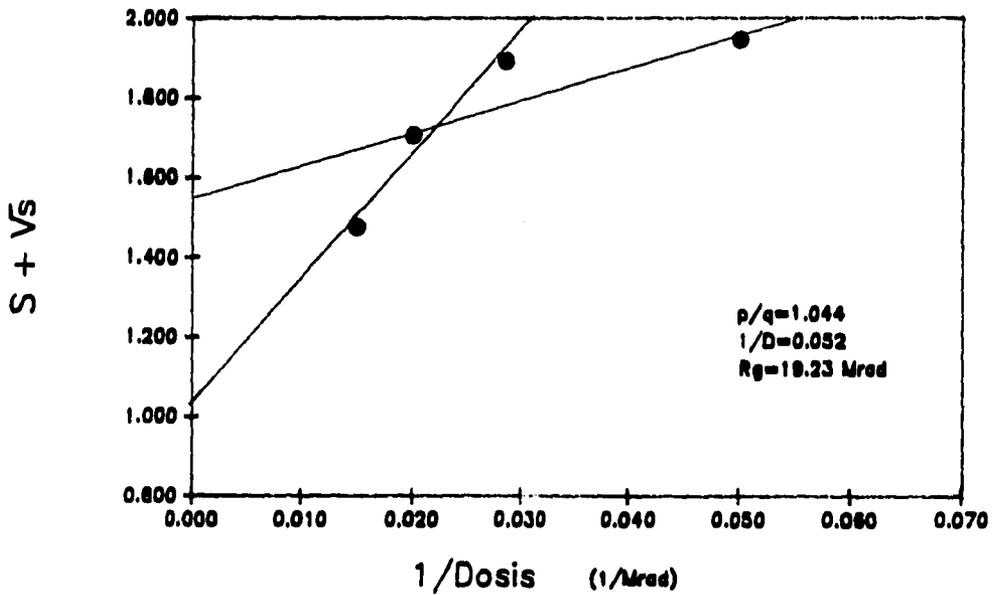


Fig. 9. Cálculo de rendimiento radioquímico  
PVC-M 5% TACG



De acuerdo a la literatura (Charlesby), en el caso del PVC-H + 5 % HAAP debería ser mayor el % de Gel, ya que este debe aumentar conforme el peso molecular y la concentración del reticulante. En este caso esa discrepancia puede deberse a un factor estérico, dado que el HAAP presenta 6 brazos con doble ligadura en los cuales pueden tener lugar ramificaciones. Las cadenas más largas pueden estar en forma de madejas enroscadas, las cuales pueden tener problemas de acercamiento, debido a estas mismas cadenas enroscadas en si mismas pueden tener entrecruzamientos internos que no toman parte en la reticulación de la red total del sistema. Esto no es tan importante cuando se tienen cadenas más pequeñas.

En general cuando al PVC se le adiciona el HAAP, se nota un incremento en el gel y disminución en la dosis de iniciación de gel.

Se encontró un rendimiento máximo de 55 % de gel para el PVC-M + 5% HAAP, en 850 kGy; en el caso del PVC-M + 10 % HAAP ese mismo porcentaje se alcanzó en 500 kGy.

La dosis de iniciación de gel y los rendimientos radioquímicos para el PVC con diferentes peso molecular y porcentajes de HAAP se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Comparación de rendimiento radioquímico

	PVC-M Solo	PVC-M 5% HAAP	PVC-M 5% TACG	PVC-M 10% HAAP	PVC-H 5% HAAP
$R_g$ kg/y	22.00	93.40	192.30	93.40	35.00
$P_o/q_o$	1.2	0.653	1.044	0.474	1.238
$G_c$		0.16	0.20	0.18	0.31
$G_d$		0.21	0.43	0.17	0.79
$G_d/G_c$		1.30	2.08	0.95	2.48

En la tabla 10 se observan la dosis de iniciación de gel, su rendimiento radioquímico de reticulación y degradación, así como la relación de estos dos, en la cual se puede apreciar que para el que tiene mayor agente reticulante es menor a la unidad, indicándonos así que predomina considerablemente la reticulación.

En la figura 12 se comparan el % de gel de los diferentes PVC así como el % de HAAP y % TACG. Aquí se observa que para el caso del PVC-M + 10 % HAAP se obtienen mejores rendimientos en la obtención de gel llegando hasta un máximo de 69%, pero la dosis de iniciación de gel es mucho menor en el caso del PVC-H + 5 % HAAP.

De los estudios de análisis elemental efectuados a las muestras en su parte soluble que no formó gel se encuentran proporciones de nitrógeno (N) de 0.06 % y de fósforo (P) de 0.1%, lo cual nos indica que el HAAP se encuentra principalmente en la parte reticulada; los

Fig. 10.  
PVC-H 5% HAAP

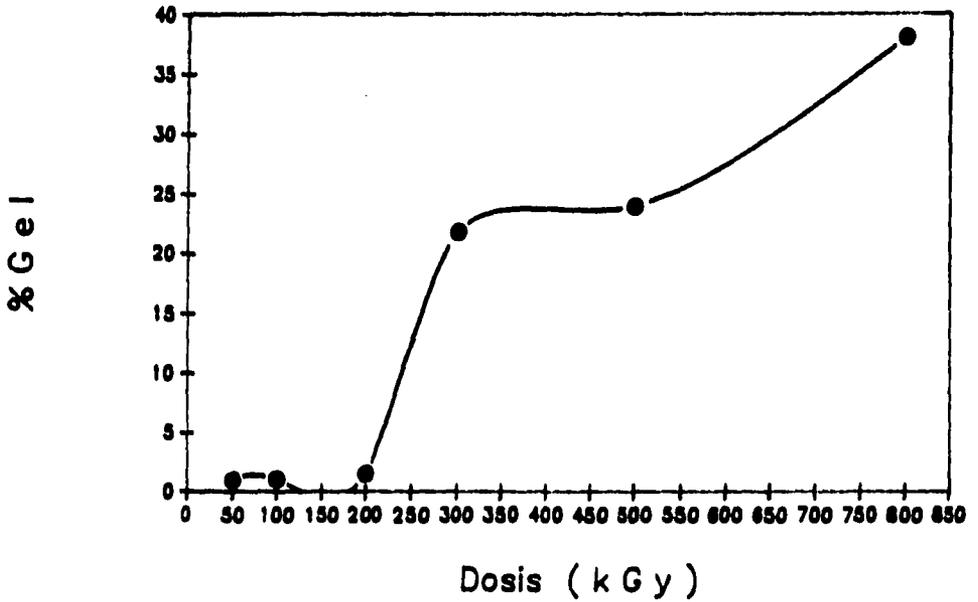
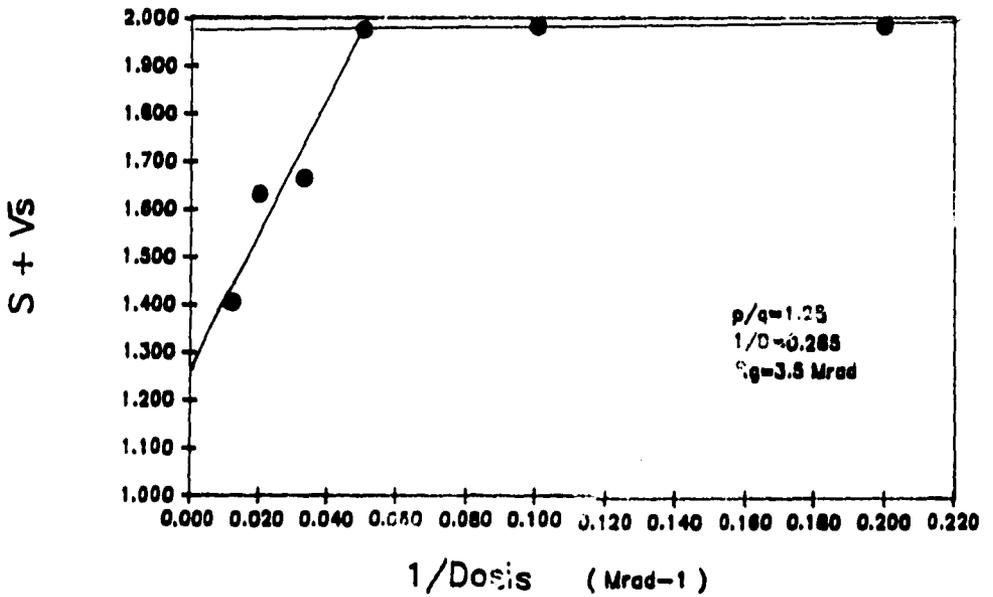


Fig. 11. Cálculo de rendimiento radioquímico  
PVC-H 5% HAAP



análisis de infrarrojo lo confirman ya que los picos correspondientes al HAAP son diferentes o solo algunos coinciden a los que se les hicieron a las partes solubles, siendo su intensidad mucho menor. Se comparan ambos espectros en la figura 13 en donde tenemos el PVC-H + 5 % HAAP a 200 kGy con el HAAP solo.

Se observa un pico para el PVC-H 5 % HAAP que parece ser de los carbonilos, aunque las películas se irradiaron a vacío. La explicación que podría darse a esto es que después de irradiar quedaban atrapados radicales libres y estos posiblemente reaccionaban con el oxígeno del aire después de que se rompía la ampolla, formando así estos grupos.

Módulo Elástico ( $E'$ ). ; Aquí la deformación del material es proporcional esfuerzo. Nos indica que tanto puede estirarse una muestra debido a su endurecimiento y en que momento existe una ruptura.

El módulo viscoso ( $E''$ ). Es cuando el material aun siendo duro presenta cierta elasticidad debido al aumento de la temperatura. Nos indica si la muestra tiene ruptura debido a la degradación o al tamaño de la molécula. Generalmente cuando existe un máximo en  $E'$  hay un mínimo en  $E''$ ; por lo tanto, cuando hay reticulación,  $E'$  es máxima y  $E''$  es mínima.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ): Es la temperatura abajo de la cual cesan las rotaciones libres debido a las barreras intramoleculares de energía, o cuando las moléculas del polímero quedan atrapadas en un estado caótico, desordenado y enmarañado.

FIG. 13. COMPARACION DE ESPECTROS. HAAP Y PVC-II 5% HAAP

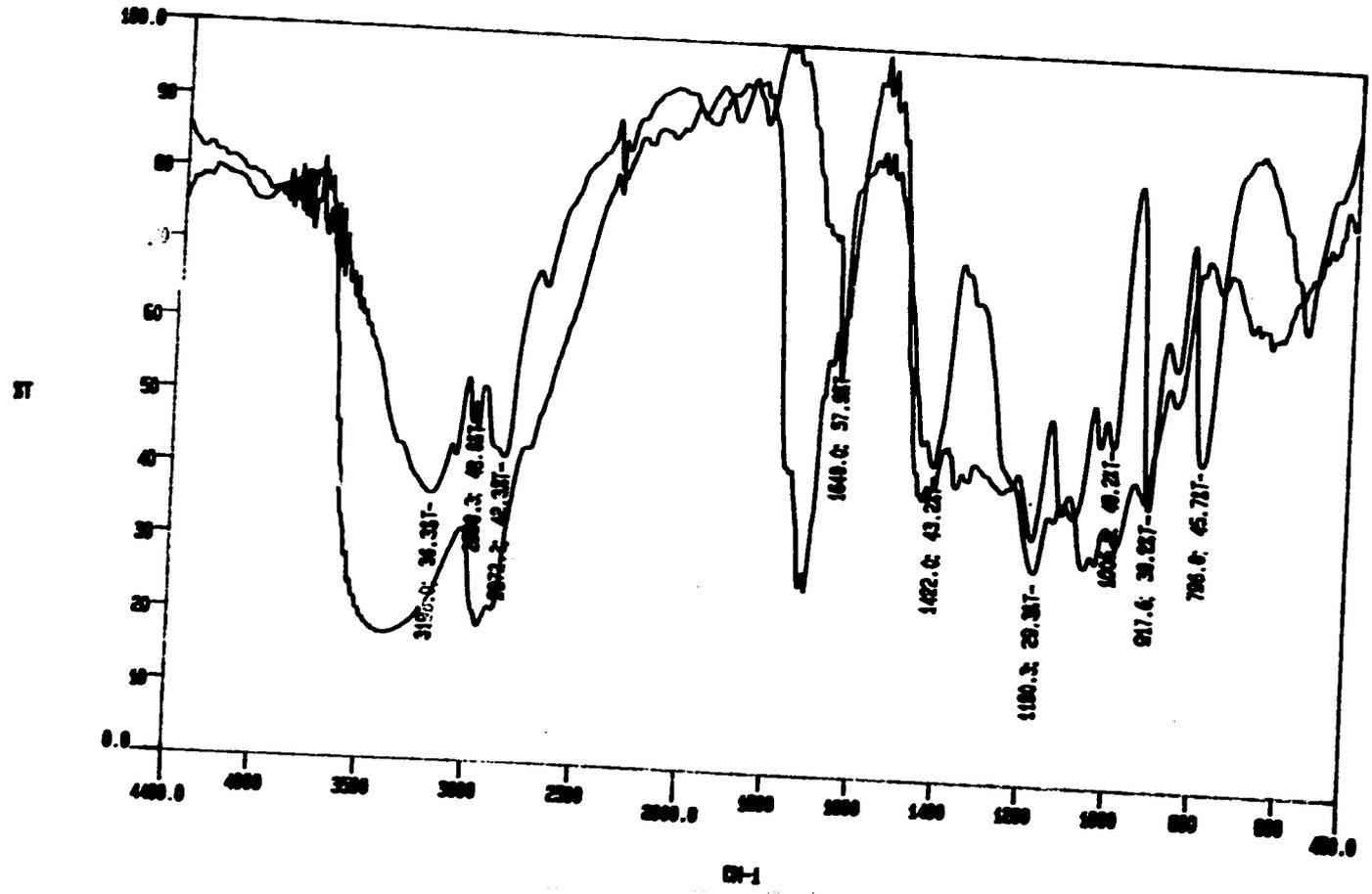
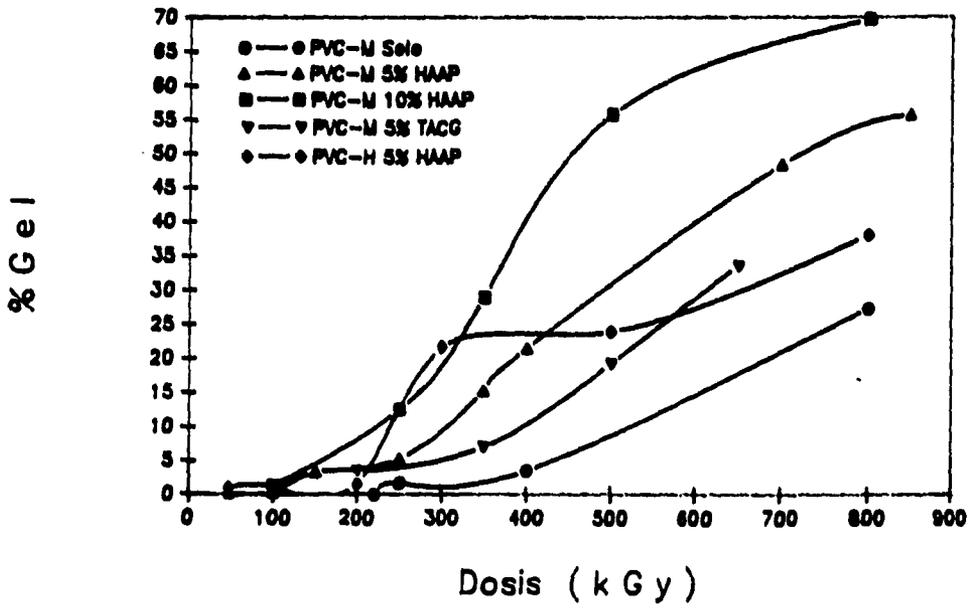


Fig. 12.

Comparación de % de Gel



En la tabla siguiente se tienen los resultados de las diversas pruebas mecánicas que se realizaron, así como sus gráficas correspondientes:

Tabla 11. Pruebas Mecánicas de PVC-M 5% HAAP.

Dosis(kGy)	E'(Gpa)	E''(Gpa)	Tg(°C)	TE (°C)
0	10.07	1.85	57.8	52.5
50	7.40	1.03		51.7
150	8.42	0.893	57.2	55.8
250	6.01	0.560	58.9	50.6
400	10.86	1.39	59.8	48.4
850	16.17	2.66	60.0	51.7

En el caso del PVC-M 5% HAAP (P.M. 76600), si observamos el módulo elástico de la muestra sin irradiar se encuentra que la Tg disminuye con la adición del agente reticulante; ya que el PVC solo tiene una Tg = 81 °C, ahora si las muestras se irradian nos encontramos que la Tg y E' disminuyen hasta que llega un punto en donde se incrementa, por lo que concluimos que al inicio predomina más la degradación para después reticular. Estos datos se muestran en las figuras 14 y 15.

Fig. 14.  
PVC-M 5% HAAP

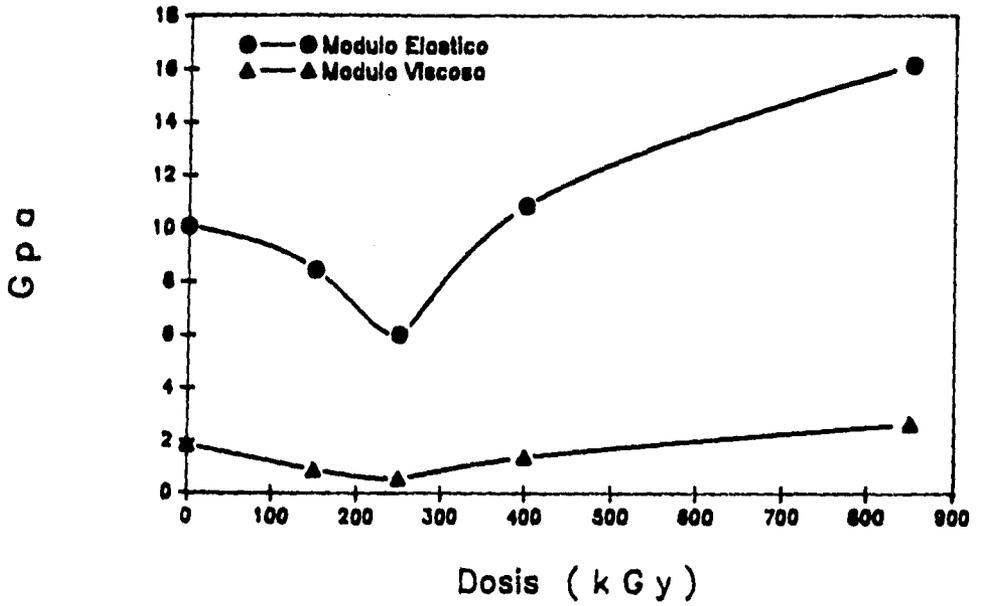


Fig. 15.  
PVC-M 5% HAAP

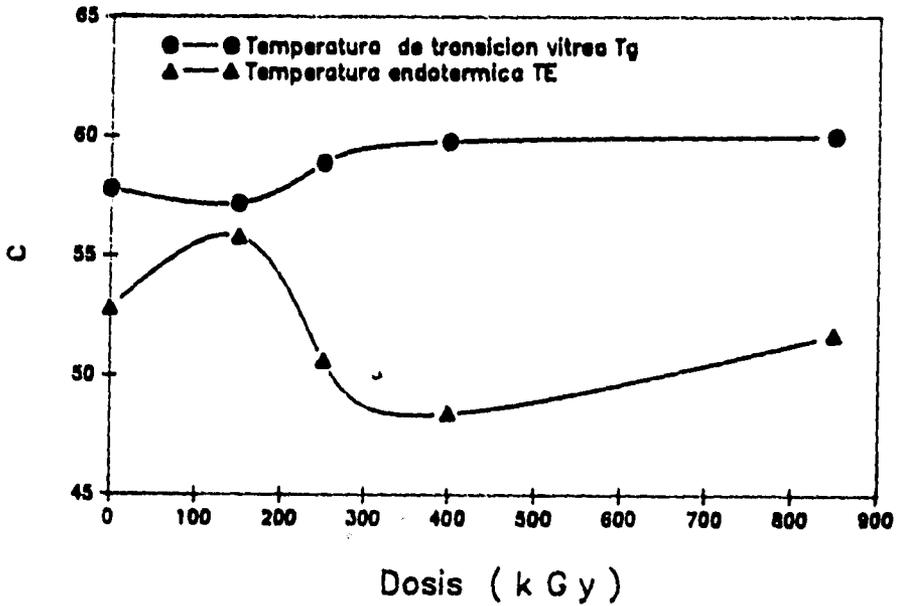


Tabla 12. Pruebas mecánicas de PVC-H 5% HAAP.

Dosis(kGy)	E'(Gpa)	E''(Gpa)	Tg(°C)	TE(°C)
0	9.67	2.21	49.3	53.3
50	11.74	1.48	54.9	53.6
150	12.58	3.06	57.4	55.1
250	18.10	1.18	55.9	54.7
400	14.20	2.66	55.7	52.7

En el caso del PVC-H (114600) es notorio que desde el inicio la Tg y E' aumentan conforme a la dosis de radiación lo cual nos confirma que comienza a reticular y por tanto su dosis de iniciación de gel es pequeña. Las gráficas de estos datos se muestran en las figuras 16 y 17.

Tabla 13. Pruebas Mecánicas de PVC-M 10% HAAP.

Dosis(kGy)	E' (Gpa)	E'' (Gpa)	Tg (°C)	TE (°C)
0	7.74	0.8571	58.16	52.15
50	6.59	0.9086	51.35	45.74
150	9.50	1.1		51.77
250	10.05	1.0	58.89	49.51
400	8.9	1.1	62.62	52.59

Fig. 16  
PVC-H 5% HAAP

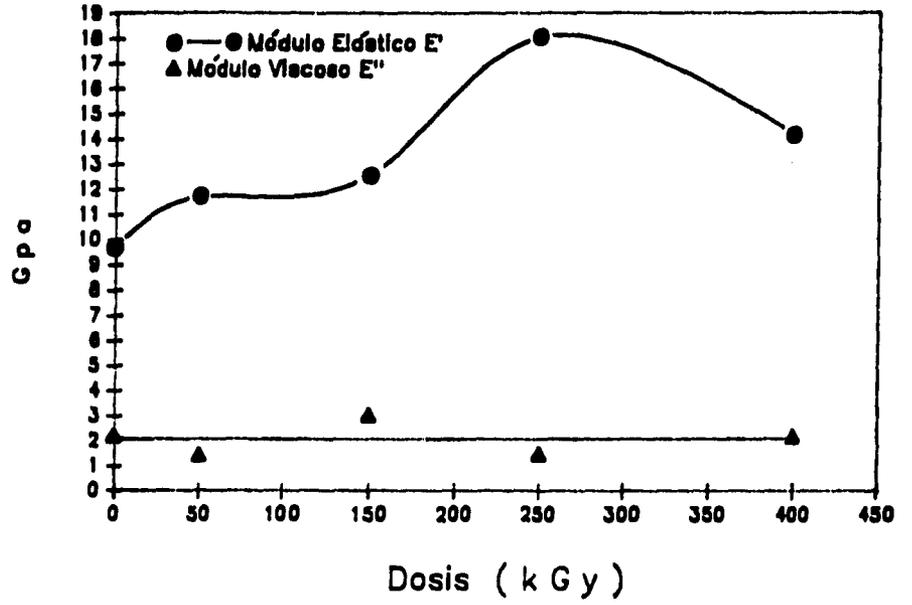
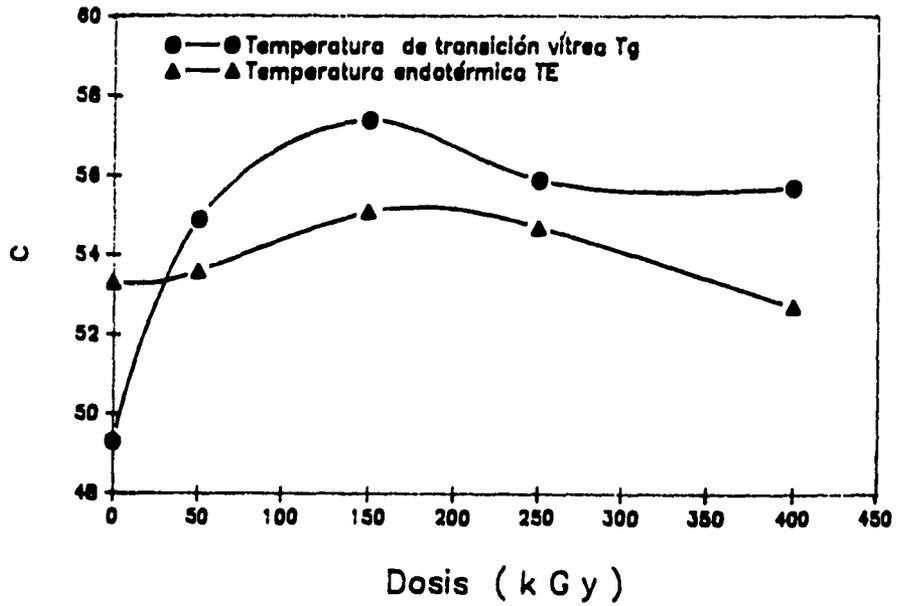


Fig. 17.  
PVC-H 5% HAAP



Para el caso de PVC-M 10% HAAP es notorio que a mayor concentración de agente reticulante y conforme la dosis aumenta, mayor es la Tg pero menor el E'. La explicación es que el reticulante se comporta como plastificante. Sus gráficas son las figuras 18 y 19

El comportamiento de las gráficas nos indican que existen dos tipos de reticulación; primaria en donde la acción del HAAP residual afecta a segmentos de cadena, ramificaciones que no inciden en la rigidez de las cadenas principales, es decir solo el HAAP reticula o polimeriza consigo mismo; secundaria debido a la presencia de radicales activos producidos por la radiación gamma que afecta el entrecruzamiento entre cadenas principales, en esta el PVC es donde realmente reticula consigo mismo. A la temperatura endotérmica (Es el gradiente temperatura que se suministra para que ocurra entrecruzamiento TE) ocurre el proceso de entrecruzamiento debido a la deshidrohalogenación del PVC, aunque no es muy notorio.

La dosis umbral o de formación de red (Rn), es aquella en donde se note un cambio acentuado en el comportamiento del módulo elástico y en la variación de Tg de la muestra, debido a la formación de moléculas cíclicas. Para el PVC-M 5 % HAAP es de 250 kGy, para PVC-H 5 % HAAP es de 150 kGy y para el PVC-M 10 % HAAP es 50 kGy.

Fig. 18.  
PVC-M 10% HAAP

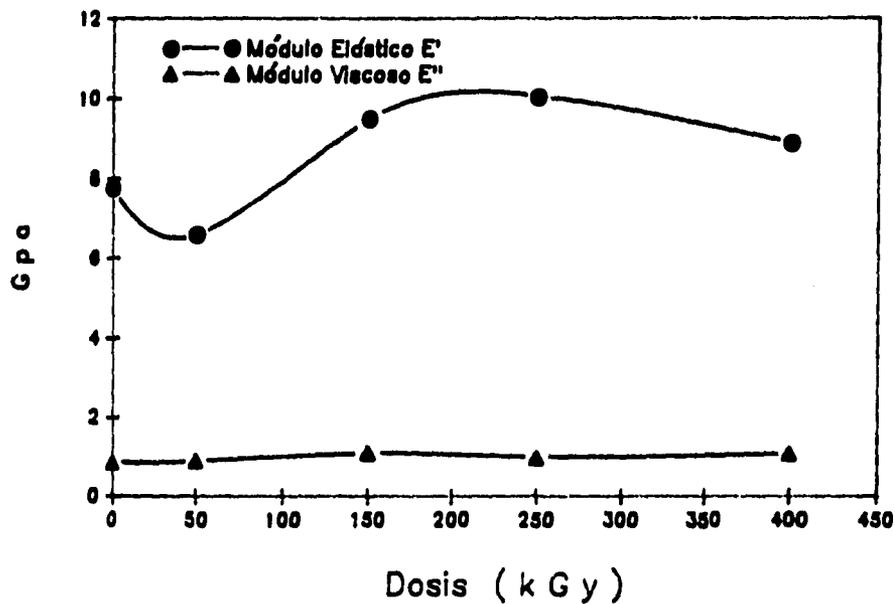
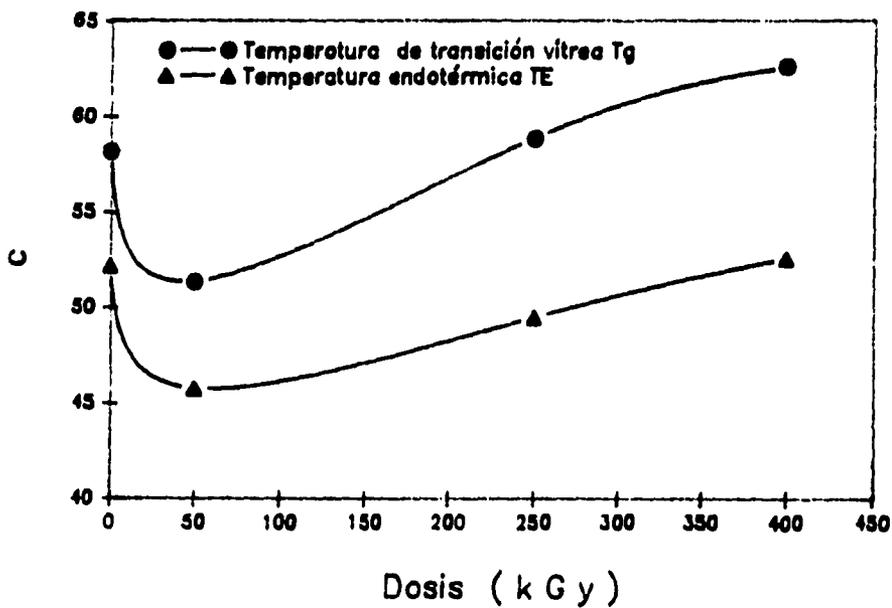


Fig. 19.  
PVC-M 10% HAAP



Se considera que a dosis pequeñas de radiación, menores a 25 Mrad predomina la polimerización y reticulación del HAAP y es muy poco porcentaje la reticulación del PVC con el reticulante, y en menor porcentaje la reticulación del PVC consigo mismo. Esto se corroboró con las pruebas mecánicas y sus diferentes puntos de inflexión (fig 20 y 21)

Se observa que en el momento de realizar las pruebas mecánicas, existía reticulación debido al incremento de la temperatura, esto se debe a que después de irradiar existen radicales libres atrapados los cuales reaccionan con el aumento en la temperatura. Debido a estos cambios que presentaban las muestras, se analizaron las Tg y E' para el PVC-M 5 % HAAP.

Para el PVC-M 5% HAAP se observó como cambian las propiedades con el tiempo.

Tabla 14. Variación de tiempos de envejecimiento

Tiempo	Tg (°C)		E' (Gpa)	
	Blanco	10 Mrad	Blanco	10 Mrad
16 horas	38.7	34.3	1.3	2.2
5 días	47.0	44.5	2.1	1.8
16 días	48.2	44.7	1.2	1.5
36 días	48.6	46.1	2.5	1.3

Fig. 20.

Comparación de módulo elástico E'

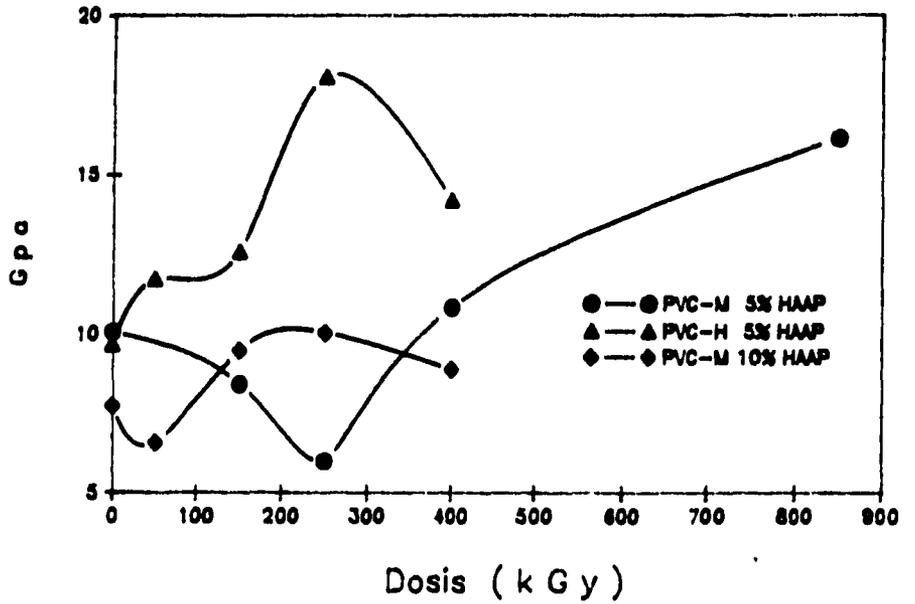
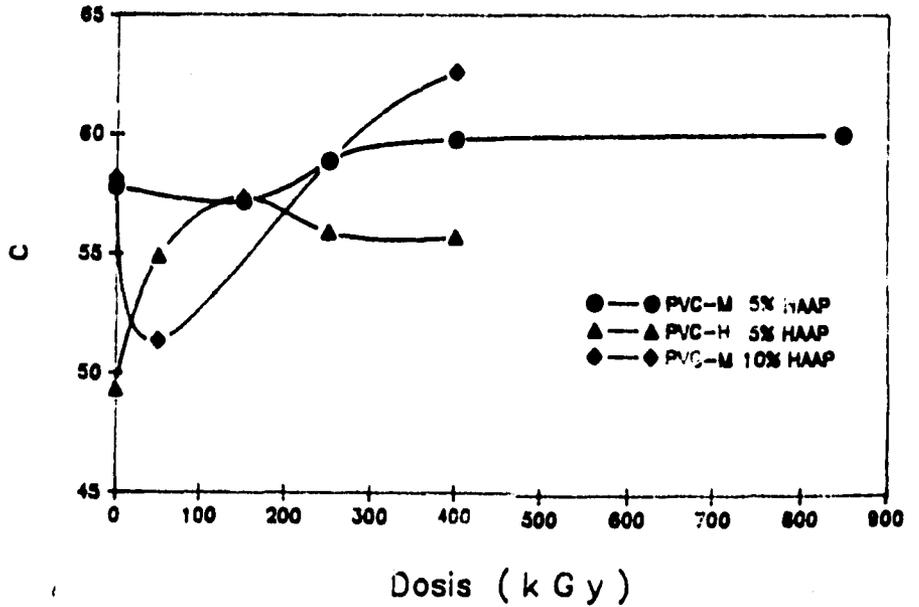


Fig. 21.

Comparación de temperatura de transición vítrea



Se observa en la tabla 14 que la Tg aumenta con el envejecimiento en ambas muestras, habiendo un incremento notable en la temperatura entre las muestras de 36 h y 5 d, las demás casi no varían.

Para que los radicales libres atrapados se recombinen, se calentó la muestra a 80°C durante dos horas, inmediatamente después de que fue irradiada y se dejan pasar 5 días para hacer las pruebas del PVC-M 5 % HAAP (tabla 15).

Tabla 15. Variación de las propiedades de curado

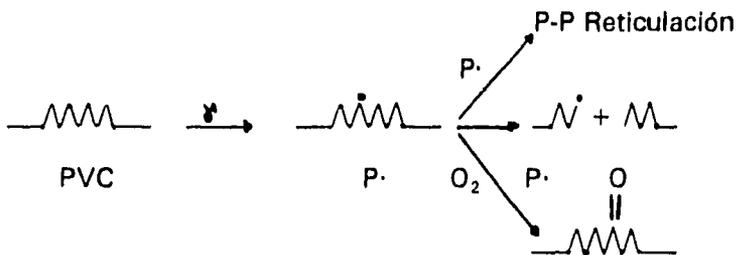
Variable	Blanco	Blanco C	10 Mrad	10 Mrad C
Tg	47.0	45.5	45.6	45.5
E'	2.1	1.2	1.8	2.3
E''	140	60	105	125

Blanco = PVC-M 5% HAAP; Blanco C = PVC-M 5% HAAP a T = 80°C;  
 100 kGy = PVC-M 5% HAAP a 100 kGy; 100 kGy = PVC-M 5% HAAP a 100 kGy y  
 T = 80°C.

De la tabla 15 se encontró que la Tg de las muestras curadas prácticamente no varía, más sin embargo para las no curadas se nota un cambio; el módulo elástico E' disminuye para el blanco curado, mientras que para el irradiado aumenta debido a que termina de reticular la muestra; el módulo viscoso E'' aumenta con el material irradiado.

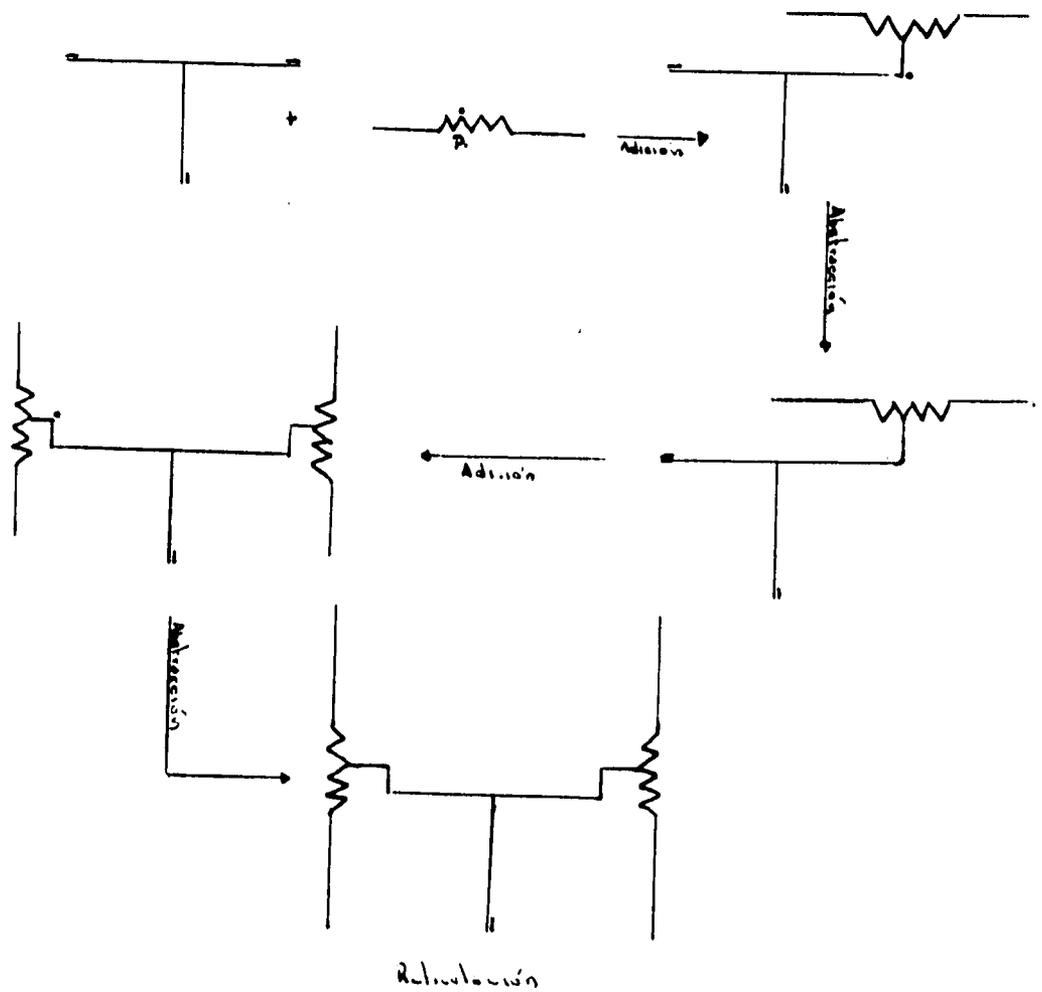
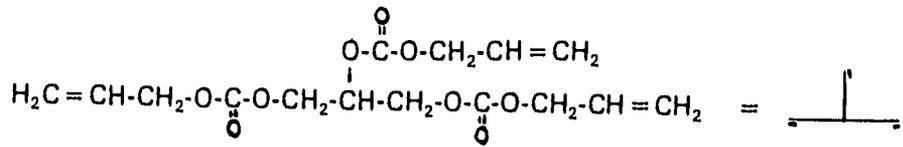
Se cree que si las condiciones del presente trabajo se modifican como por ejemplo al incrementar la temperatura de radiación o adicionar un plastificante al PVC, entre otras, se obtendrían mejores resultados; como la determinación en la dosis de iniciación de gel en el incremento del porciento de gel obtenido.

Las reacciones que suceden durante el proceso de radiación en forma resumida, podrían ser las siguientes.

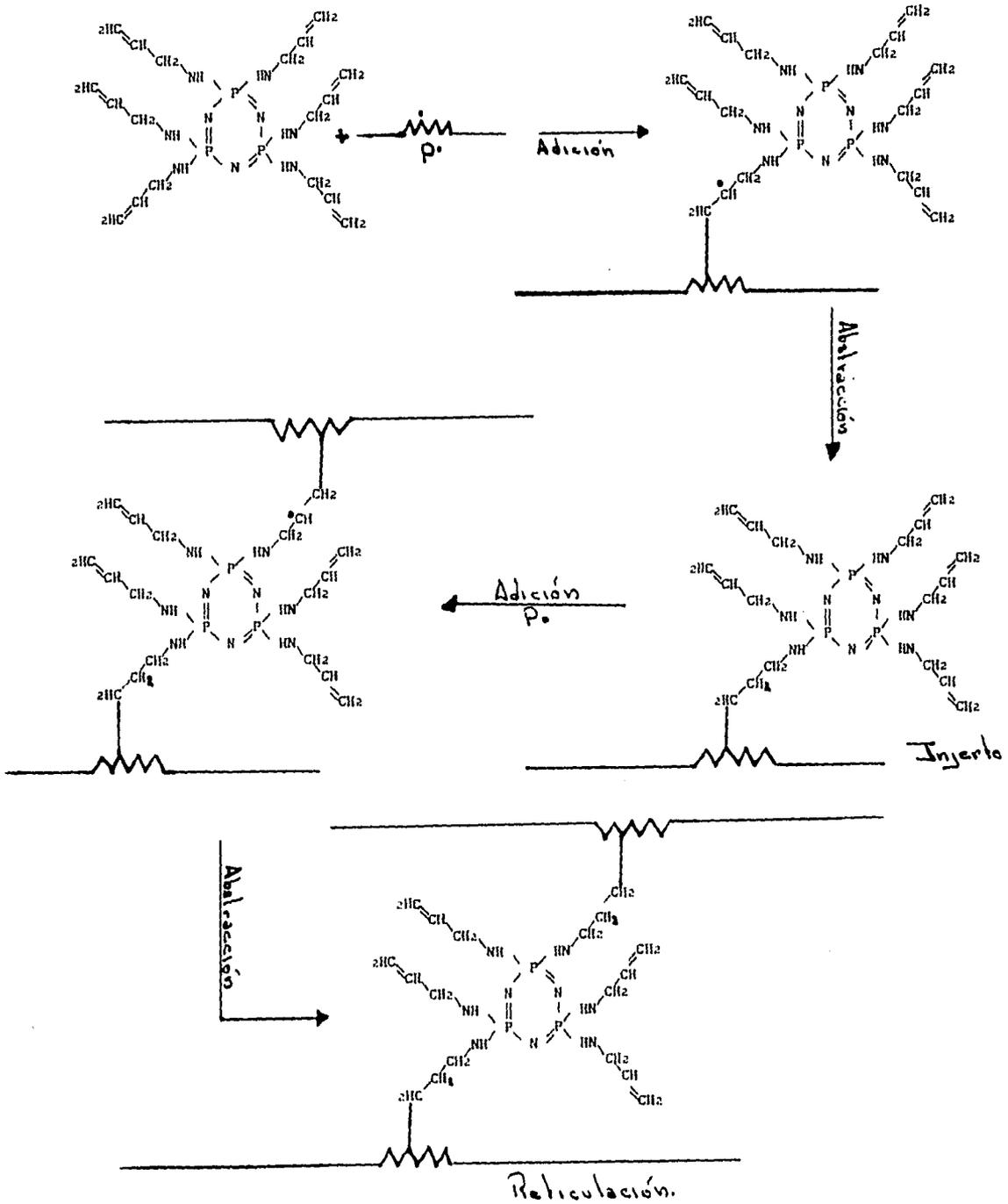


Se observa que debido a la formación de los radicales libres en la cadena principal del PVC, este puede reticular con otra cadena, o bien romperse formando más radicales libres; después de irradiarse a vacío y romper la ampollita esos radicales libres se oxidan con el oxígeno del ambiente formando grupos peróxidos, hidroperóxidos los cuales finalmente forman grupos carbonilos en la cadena (Clegg 1991 Cap. 3). El total de las reacciones que se suceden son las siguientes:

a) En el caso de agregar un agente reticulante como el TACG se tiene:



b) En el caso del reticulante HAAP:



## **8. CONCLUSIONES.**

Para la síntesis del HAAP se podría obtener mejor rendimiento del producto, si se modificaran las condiciones de reacción, por ejemplo, cambiando el disolvente clorobenceno por uno más adecuado.

De acuerdo con los resultados obtenidos podemos concluir que a mayor porcentaje del agente reticulante, es mejor el rendimiento de reticulación aunque si éste se agrega en cantidades cada vez mayores, lo podríamos considerar un copolímero de injerto con posibles variaciones en sus propiedades.

Para un peso molecular de PVC de 76,600 mayor fué el incremento de formación de gel, conforme se obtiene mayor porcentaje de gel sus propiedades mecánicas y térmicas aumentan.

Según la caracterización todo el agente reticulante HAAP se reticula aunque no sabemos si el total de las dobles ligaduras entran en el proceso, esto es debido a que como pierde HCl, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> entre otros, al irradiarse no podemos hacer cálculos con los resultados de análisis elemental para conocer la composición del injerto.

El HAAP comparándolo con el TACG es mucho mejor ya que las propiedades del PVC reticulado mejoran y el porcentaje de gel también.

Si al HAAP se le adicionara algún plastificante su porcentaje en gel aumentaría aun más y podría llevarse a una aplicación comercial

Si además en el momento de irradiarlo tuviera calentamiento a temperatura arriba de su  $T_g$  el % de gel incrementaría aun más y por lo tanto sus propiedades mecánicas también mejorarían.

En nuestro caso cuando existe un incremento de gel se ve reflejado en sus propiedades mecánicas y térmicas, es decir se vuelve más duro y menos elástico, pero puede ser más elástico si adicionamos un agente plastificante.

Para correr las muestras y no tengan cambios se deben hacer a los 5 días después de irradiar, o bien calentarlas para que acaben de reaccionar los radicales libres, ya que inclusive pueden formar hidroperóxidos y grupos carbonilos. Los costos de los reactivos para producir el HAAP son relativamente baratos y el proceso de síntesis sencillo.

## 8.BIBLIOGRAFÍA.

- 1 Adolphe-Chapiro, Radiation Chemistry of Polimeric Systems. Interscience Publishers. John Wiley and Sons. New York 1962.
- 2 G. Burillo. Radiat. Phys. Chem. Vol.36 No.6, PP 721-723, 1990.
- 3 John A. Manson and Leslie H.Sperling. Polymers Blends and Composites. Plenum Press. New York and London 1976.
- 4 Makromol. Chem. Makromol. Symp. 29, 267-275. 1989.
- 5 Brandrup Inmergut. Polymer Handbook, Wiley Interscience, Third Edition, New York 1989.
- 6 Anuario de la industria Química. A.N.I.Q. México 1994
- 7 Fernand Rodriguez. Principios de sistemas de polímeros. Editorial Manual Moderno, 2ª Edición, México 1982.
- 8 Fred W. Billmeyer. Ciencia de los Polímeros. JR. 2ª Edición España 1978, Editorial Reverté S.A.
- 9 Miguel Uribe Velasco. Los polímeros. Síntesis y caracterización. Editorial Limusa, 1ª Edición México 1980.
- 10 Reglamento de seguridad radiológica, Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardia, S.E.M.I.P., México 1985.

- 11 Manuel Navarrete, Luis Cabrera. Introducción al estudio de los radioisótopos. 2ª Edición, Facultad de Química U.N.A.M. 1993.
- 12 Joseph E. Wilson. Radiation Chemistry of monomers, Polymers and Plastics. Editorial Marcel Dekker, Inc. New York 1974
- 13 A. Charlesby. Atomic radiation and Polymers Vol. I. Pergamon Press LTD 1960.
- 14 O. Guven. Crosslinking and Scission in polymers. Series Nato ASI, Vol 292, Kluwer Academic Publishers 1990
- 16 Merck Darmstadt. Reactivos· Diagnóstica Productos químicos 1992-1993
- 17 Robert M. Silverstein, G. Clayton Bassler, Terence C. Morrill. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 3ª Ed. 1974
- 18 D.W. Clegg and A.A. Clyer. Irradiation effects on polymers (1991), Elsevier Applied Science.