

00583

TITULO TESIS:

**" ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DE PELICULAS DE POLIETILENO
MODIFICADAS CON ACIDO ACRILICO Y METACRILICO POR
ESPECTROSCOPIA POR ANIQUILACION DEL POSITRON "**

FALLA DE ORIGEN

DIRECTOR DE TESIS:

DRA LUZ ALICIA FUCUGAUCHI DE CROWLEY

1995



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN

LIC. ANTONIO DÍAZ GARCÍA
JEFE DE LA UNIDAD DE
REGISTRO E INFORMACIÓN
CIUDAD UNIVERSITARIA
P R E S E N T E .

Me es grato informarle que el alumno, **RAFAEL LÓPEZ CASTAÑARES**, presentará próximamente su Examen para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Fisicoquímica); ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Pedro Bosh.
Primer Vocal:	Dr. Eduardo Díaz Torres.
Segundo Vocal:	Dr. Takeshi Ogawa.
Tercer Vocal:	Dr. Jesús Gracia Fadrique.
Secretario:	Dra. Alicia Negrón.
Primer Suplente:	Dr. Joaquín Palacios A.
Segundo Suplente:	Dr. Ricardo Vera.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F. a 5 de julio de 1995.

DR. ANDONI GARRITZ RUIZ
DIRECTOR

C.c.p Integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Interesado
*mmc.

**AGRADEZCO AL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES,
A LA DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO, A LA GERENCIA
DE FISICA Y QUIMICA Y AL DEPARTAMENTO DE QUIMICA,
POR TODO EL APOYO OTORGADO PARA LA
REALIZACION DEL PRESENTE TRABAJO**

***ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL DEPARTAMENTO DE
QUIMICA, DIVISION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO,
DEL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES
NUCLEARES, COMO PARTE DEL PROGRAMA DE
COOPERACION CIENTIFICA MEXICO - JAPON, A TRAVES
DEL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA Y
DE LA J.S.P.S., BAJO LA DIRECCION DE LA DRA. LUZ
ALICIA FUCUGAUCHI DE CROWLEY***

**A MI ESPOSA OLGA ALEJANDRA Y MIS HIJAS ANDREA ALEJANDRA Y
DANIELLA, POR TODO LO QUE COMPARTIMOS Y ANHELAMOS,
POR SU APOYO Y COMPRENSION, POR SER LO MAS
IMPORTANTE EN MI VIDA CON TODO MI AMOR.**

A LA MEMORIA DE MI PADRE

A MI MADRE, POR SER UN EJEMPLO EN MI VIDA, CON AMOR.

A MIS HERMANOS POR ESTAR PRESENTES EN TODO MOMENTO.

***AL DR GUILLERMO CARDENAS Y SEÑORA, POR TODO LO QUE
REPRESENTAN PARA MI.***

A LA DRA LUZ ALICIA FUCUGAUCHI, POR SU EJEMPLO DE TENACIDAD, POR SUS ENSEÑANZAS, CONSEJOS Y CONFIANZA CON MUCHO CARIÑO.

AL M en C VICTOR SANCHEZ MENDIETA, POR TODO LO QUE COMPARTIMOS CON PROFUNDO AGRADECIMIENTO Y MI MAS SINCERA AMISTAD.

A LA DRA GUILLERMINA BURILLO, POR SU TIEMPO, SU ASESORIA, SUS COMENTARIOS, SU PROFESIONALISMO Y PRINCIPALMENTE POR SU AMISTAD.

AL DR EDUARDO DIAZ, A QUIEN RESPETO Y ADMIRO PERSONAL Y PROFESIONALMENTE.

A LA QUIMICA MARGARITA PORTILLA B., MI AGRADECIMIENTO POR SU AMISTAD, ORIENTACION Y DESINTERESADA AYUDA.

AL ING. OSCAR EDUARDO BARRERA E., POR SUS CONSEJOS, APOYO Y AMISTAD.

AL M en C EFREN T. ROJAS D., POR DISTINGUIRME CON SU AMISTAD Y SU EJEMPLO.

A CRISTINO RODRIGUEZ, POR SU INVALUABLE AYUDA EN LA REALIZACION DE LA PARTE EXPERIMENTAL DE ESTE TRABAJO.

A TODAS LAS PERSONAS QUE ME DISTINGUEN CON SU AMISTAD, MI AGRADECIMIENTO POR SUS ALIENTOS Y APOYO.

RESUME

Low density polyethylene (LDPE) was preirradiated with γ -rays and after some contact time with the monomers AA and MAA, suitable graft copolymers were obtained at different grafting grades. After their physical-chemistry characterization, the copolymers were studied using the Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS).

Owing to its sensitive and non-destructive nature PALS has proven to be very useful in studying free-volume properties - at the molecular level - during phase transitions in molecular solids, such as the graft copolymers of LDPE/AA and LDPE/MAA. Using PALS it was possible to detect the changes in the melting point of LDPE as a function of the grafting degree, obtaining thus, valuable information about the microstructure of this kind of copolymers. The increase in the values of the o-Ps lifetime, was interpreted as suggesting that the melting transition is followed by a free-volume cavity expansion as the temperature increased.

The o-Ps intensity of formation behavior is in accord with the distortions occurring in the electronic density surrounding the o-Ps as well as the changes in the number of cavities available to the formation of o-Ps.

RESUMEN

Polietileno de baja densidad (PEBD) fue pre-irradiado con rayos gamma y, después de cierto tiempo de contacto con los monómeros AA y MAA, se obtuvieron los copolímeros de injerto correspondientes, con diferentes grados de injerto. Después de su caracterización fisicoquímica, los copolímeros fueron estudiados empleando la Espectroscopía de Lapsos de Vida por Aniquilación del Positrón (PAS).

Debido a su sensibilidad y a su naturaleza no destructiva, PAS ha demostrado ser muy útil en el estudio de las propiedades del volumen libre, a un nivel molecular, durante las transiciones de fase en sólidos moleculares, tales como los copolímeros de injerto PEBD/AA y PEBD/MAA. Empleando PAS fue posible detectar los cambios en el punto de fusión del PEBD en función del grado de injerto, obteniendo información valiosa acerca de la microestructura de este tipo de copolímeros. El incremento obtenido en los valores del lapso de vida del o-Ps, sugiere que durante la fusión ocurre una expansión de las cavidades del volumen libre, conforme la temperatura es incrementada.

El comportamiento de la intensidad de formación del o-Ps, está acorde con los cambios que ocurren en la densidad electrónica que rodea al o-Ps, así como también, las modificaciones en el número de cavidades disponibles para formar el o-Ps.

CONTENIDO

INTRODUCCION.....	1
CAPITULO I. QUIMICA DEL POSITRON.....	4
1.1. Introducción.....	4
1.2. Interacción del positrón con la materia.....	5
1.3. Positronio.....	6
1.3.1. Modelos de formación del positronio.....	8
1.3.2. Inhibición de la formación de positronio.....	12
1.3.3. Interacción del positronio con la materia.....	13
1.3.3.1. Extinción por secuestro.....	14
1.4. Positronio en sólidos moleculares.....	15
1.5. Modelo del volumen libre.....	17
1.6. Aniquilación del positrón en polímeros.....	18
CAPITULO II. QUIMICA DE RADIACIONES EN POLIMEROS.....	22
II.1. Radiactividad, unidades y tipos de reacciones.....	22
II.1.1. Rayos-X y γ.....	23
II.1.2. Partículas β.....	24
II.1.3. Partículas α.....	24
II.1.4. Neutrones.....	25
II.2. Interacción de la radiación electromagnética con la materia.....	25
II.3. Cambios químicos ocurridos en los polímeros.....	27
II.3.1. Entrecruzamiento y radicales atrapados.....	27
II.3.2. Influencia del oxígeno.....	29
II.4. Definición y tipos de copolímeros según su formación.....	30
II.5. Métodos de injerto por radiación.....	31
II.5.1. Injerto por radiación directa.....	32
II.5.2. Irradiación en polímeros peroxidados.....	33
II.5.3. Método de preirradiación.....	33
II.5.4. Formación de entrecruzamiento en cadenas poliméricas diferentes.....	34

CAPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL.....	35
III.1. Materiales y reactivos.....	35
III.2. Preparación de muestras de polímeros.....	37
III.3. Experimentos de absorción.....	37
III.4. Experimentos de injerto.....	39
III.5. Obtención de espectros de lapsos de vida de aniquilación del positrón.....	42
III.6. Fuente de positrones.....	43
III.7. Sistema rápido de coincidencias gamma-gamma.....	44
III.8. Espectros de lapsos de vida del positrón.....	47
III.9. Técnicas complementarias.....	49
III.10. Calorimetría de barrido diferencial (DSC).....	49
III.11. Microscopía electrónica.....	51
III.12. Espectroscopía de absorción infrarroja (I.R.).....	52
III.13. Difracción de rayos-X.....	52
III.14. Análisis por resonancia paramagnética electrónica (R. P. E.).....	53
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION.....	54
IV.1. Experimentos de absorción	54
IV.2. Determinación del tiempo de vida de los radicales libres en PEBD, mediante el empleo de la resonancia paramagnética electrónica.....	59
IV.3. Injerto.....	61
IV.4. Microscopía electrónica.....	63
IV.5. Espectroscopía de infrarrojo.....	68
IV.6. Densidad, temperatura de fusión y entalpia.....	72
IV.7. Espectroscopía por aniquilación del positrón.....	81
IV.8. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos-X.....	110
CONCLUSIONES.....	116
BIBLIOGRAFIA.....	119

ABREVIATURAS

PAS *Espectroscopía por Aniquilación del Positrón.*

PAL *Técnica de lapsos de vida del positrón.*

Ps *Positronio.*

o-Ps *orto-Positronio.*

p-Ps *para-Positronio.*

τ_3 *Lapso de vida del orto-Positronio.*

I_3 *Intensidad de Formación.*

FWHM *Anchura Total a la Mitad Máxima.*

DDFC *Discriminador de Fracción Constante.*

UC *Unidad de Coincidencias.*

^{22}Na *Sodio-22.*

CTAP *Convertidor Tiempo Altura de Pulsos.*

PATFIT *Programa de Cómputo.*

DSC *Calorímetro Diferencial de Barrido.*

T_g *Temperatura de transición vítrea.*

T_m *Temperatura de fusión.*

RPE *Resonancia Paramagnética Electrónica.*

RMN *Resonancia Magnética Nuclear.*

IR *Infrarrojo.*

ATR *Refractancia Total Atenuada.*

PEBD *Poliétileno de Baja Densidad.*

AA *Acido Acrílico.*

MAA *Acido Metacrílico.*

PEBD-i-AA *Copolímero de Injerto; Polietileno/Acido Acrílico.*

PEBD-i-MAA *Copolímero de Injerto; Polietileno/Acido Metacrílico.*

PAA *Poliácido acrílico.*

PMAA *Poliácido metacrílico.*

KeV *Kilo electrón volts.*

eV *Electrón volts.*

MeV *Mega electrón volts.*

ns *Nanosegundos.*

SEM *Microscopio Electrónico.*

R *Roentgen.*

rd *Rad*

Gy *Gray.*

Sv *Sievert.*

Ci *Curie.*

Bq *Bequerel.*

KGy *Kilo Gray.*

μCi *Micro Curie.*

ASTM *Estandares.*

°K *Grados Kelvin.*

°C *Grados Centígrados.*

UNAM *Universidad Nacional Autónoma de México.*

ININ *Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.*

INTRODUCCION

En los últimos años, la Espectroscopía por Aniquilación del Positrón (PAS) ha sido usada en varios estudios que han involucrado una amplia variedad de materiales poliméricos. Como resultado de estas investigaciones, se ha demostrado que las características de aniquilación del orto-Positronio (o-Ps) son muy sensibles al volumen libre que se encuentra en la estructura de un polímero, el cual tiene una gran influencia sobre muchas propiedades físicas de los polímeros⁽¹⁾. En consecuencia, la caracterización del volumen libre esta relacionada con la historia térmica-mecánica de un polímero y en la actualidad es tema de diversas investigaciones de gran interés⁽²⁾.

La formación de positronio, su lapso de vida y su mecanismo de extinción, están determinados por el estado físico y químico del micromedio que lo rodea por lo que, el positronio puede emplearse para la investigación de propiedades de la materia, así como, de los procesos físicos y químicos que se efectúan en ella.

La Espectroscopía por Aniquilación del Positrón es una herramienta sensible para el estudio de la microestructura y el movimiento molecular en un polímero y su uso en la caracterización del volumen libre en los polímeros la convierten en una técnica única, ya que no es estimulante, ni destructiva y es sensible al volumen libre a nivel molecular. Cuando la Espectroscopía por Aniquilación del Positrón se combina con otras técnicas, se puede obtener información nueva e importante respecto a la relación estructura-propiedades en los polímeros.

Las transiciones de fase y el movimiento molecular en los polímeros pueden ser estudiados con varios métodos, algunas de las técnicas más comunes son: Calorimetría

Diferencial de Barrido (DSC), Métodos mecánico-dinámicos, Técnicas Espectroscópicas como R.M.N. ^{13}C y ^1H e I.R. y Difracción de Rayos-X⁽³⁾. La temperatura de transición vítrea (T_g) y de fusión (T_m) determinadas por métodos térmicos, tales como DSC, dependen de la historia térmica, grado de enfriamiento y subsecuente calentamiento⁽⁴⁾.

La copolimerización por injerto es un campo interesante para el estudio de los mecanismos de aniquilación y de extinción del positrón ya que, se sabe que el estado enlazado positrón-electrón, llamado positronio (Ps) es sensible a los cambios físicos y químicos que ocurren en las estructuras microscópicas de sólidos moleculares. Así mismo, la Espectroscopía de Lapsos de Vida por Aniquilación del Positrón a demostrado ser una técnica a nivel atómico extremadamente sensible a defectos del tipo de las vacancias, en una amplia variedad de sólidos. En polímeros amorfos y cristalinos esta técnica es altamente sensible a los cambios que ocurren en el volumen libre debido a modificaciones estructurales tales como las temperaturas de transición vítrea y/o de fusión⁽⁵⁾.

Como es conocido, los materiales poliméricos tienen una importancia cada vez mayor en distintas áreas de la ciencia y la tecnología, requiriéndose polímeros con propiedades altamente específicas. Precisamente, el desarrollo de las técnicas de copolimerización ha contribuido a la obtención de materiales poliméricos con características especiales⁽⁶⁾. En la copolimerización pueden combinarse las propiedades individuales de cada componente polimérico, resultando en nuevas aplicaciones para esos polímeros. En este caso se encuentra la copolimerización por injerto que a venido ha ampliar las perspectivas en el desarrollo de nuevos polímeros⁽⁷⁾. A través de este tipo de copolimerización se han obtenido materiales importantes en el campo de los polímeros biocompatibles, los que día a día se están innovando para el mejoramiento de su

compatibilidad con tejidos y órganos humanos principalmente^(8,9). Uno de los métodos más utilizados para preparar copolímeros de injerto, es la radiación ionizante⁽¹⁰⁾. La radiación ionizante, presenta ciertas ventajas sobre los métodos químicos convencionales para inducir la copolimerización por injerto. El empleo de la radiación gamma para inducir la copolimerización por injerto, es una de las aplicaciones de la radiación ionizante en el tratamiento de los materiales poliméricos⁽¹¹⁾.

En esta investigación los sistemas de injerto investigados fueron el Polietileno de Baja Densidad (PEBD) y los monómeros Acido Acrílico (AA) y Acido Metacrílico (MAA). Los resultados obtenidos revelan la existencia de una correlación entre las variaciones de los parámetros de aniquilación del positrón y los cambios en el tamaño promedio del volumen libre, así como, las transiciones de fase que presenta el polímero base luego de su copolimerización por injerto. El proceso de formación del positronio es sumamente sensible a esas transformaciones ya que se pueden detectar cambios físicos y químicos que ocurren en la microestructura del material polimérico.

Estos estudios se han iniciado por primera ocasión en este trabajo, en donde además, se presentan las consideraciones teóricas sobre el positrón y el positronio, así como, lo relacionado con el proceso de copolimerización por injerto y la química de radiaciones en polímeros. Se describen las técnicas empleadas en la investigación y se discuten los resultados obtenidos, concluyéndose que la Espectroscopía de Lapsos de Vida por Aniquilación del Positrón aplicada a este tipo de materiales, es una alternativa de aplicación potencial dentro de la ciencia de los polímeros.

CAPITULO I

QUIMICA DEL POSITRON

I.1. INTRODUCCION

El positronio, es el estado ligado de un positrón y un electrón y su símbolo es Ps. La posibilidad de que el positrón (antipartícula del electrón) pueda entrar en combinación (aunque con un tiempo de vida muy corto) con un electrón, fue considerada por Mohorovicic⁽¹²⁾ en 1934. Sin embargo, no fue sino hasta 17 años después que Deutch⁽¹³⁾ detectó experimentalmente esta combinación que hoy es conocida como positronio (el nombre positronio fue propuesto en 1945 por Ruark⁽¹⁴⁾ y, posteriormente McGervey y Bennedetti⁽¹⁵⁾ propusieron el símbolo Ps).

Los positrones emitidos como resultado de un decaimiento β^+ , pierden la mayor parte de su energía cinética a través de colisiones con los átomos y moléculas del medio. De este modo, cuando su energía cinética ha disminuido a unos cuantos electrón-volts, pueden combinarse con electrones para formar positronio. Así, los positrones emitidos en un sistema pueden desmaterializarse (o aniquilarse) ya sea libres o siendo parte del positronio.

La probabilidad de formación del positronio, así como su lapso de vida, son altamente dependientes de la microestructura física y química del medio en el que el positrón se forma. Esos parámetros de aniquilación del positrón pueden determinarse a través de la medición del tiempo transcurrido entre la emisión del positrón y su subsecuente aniquilación, por medio de un sistema rápido de coincidencias gamma-gamma.

La alta sensibilidad del positrón hacia la estructura del microambiente que lo rodea, ha conducido a la utilización de técnicas basadas en la aniquilación del positrón para la investigación y caracterización de sistemas poliméricos.

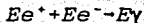
De esta forma, la Técnica de Lapsos de Vida del Positrón (PAL), se ha utilizado en la investigación de transiciones de fase, por medio de la variación de los parámetros de aniquilación (lapsos de vida del positronio y probabilidad de formación del mismo)⁽¹⁶⁾.

El estudio de los sólidos moleculares por medio de la Técnica de Lapsos de vida del Positrón (PAL), es un tema interesante y amplio. Varios autores han descrito investigaciones acerca de los diferentes tipos de sólidos moleculares tales como: polímeros, cristales líquidos, cristales plásticos y cristales vítreos⁽¹⁷⁾. Estas investigaciones han sido enfocadas al estudio de los efectos que ejercen determinados campos externos, o bien los cambios en las variables termodinámicas sobre dichos sólidos, a través de las mediciones de los parámetros de aniquilación del positrón. También, ha tenido gran relevancia el estudio de los efectos causados por la irradiación de sólidos moleculares con rayos gamma o bien con partículas, tales como electrones y neutrones.

1.2. INTERACCION DEL POSITRON CON LA MATERIA

En la materia, un positrón, con energía inicial del orden de KeV, pierde la mayor parte de ésta en ionizaciones y excitaciones de las moléculas del medio, hasta convertirse en un positrón casi termalizado con energías de solo algunos eV. Es entonces cuando puede interaccionar con un electrón del medio, transformándose la masa y la energía de ambas

partículas en energía electromagnética. Este proceso es conocido como aniquilación y se ilustra como sigue:



Durante la desmaterialización, se emite un número determinado de fotones gamma, dependiendo de la orientación relativa de los espines del positrón y del electrón: un número par de fotones (dos es lo más probable), cuando los espines son antiparalelos (estado singlete), y un número impar de fotones (tres el más probable), cuando los espines son paralelos (estado triplete). En el primer caso, los dos fotones son emitidos en direcciones opuestas, cada uno con una energía de 0.511 MeV. En el otro caso, los tres fotones son coplanares y la suma de sus energías es de 1.022 MeV.

El proceso de desmaterialización del positrón puede estar precedido por la formación de un estado enlazado positrón-electrón, denominado Positronio (Ps). La probabilidad de formación de Ps depende principalmente de la estructura física y química del medio en que se encuentre el positrón⁽¹⁸⁾.

1.3. POSITRONIO

El positronio existe en dos estados base, dependiendo de la orientación relativa de los espines del positrón y del electrón que lo constituyen: el para-Positronio (estado singlete), cuyo símbolo es *p-Ps*, cuando los espines son antiparalelos, y el orto-Positronio (estado triplete), con símbolo *o-Ps*, cuando los espines son paralelos.

El lapso de vida del Positronio en el espacio libre es finito y de la misma manera que el positrón, su desmaterialización es regida por las leyes de la conservación de la física (energía, momento, etc.). Las características de los estados base del Positronio se resumen en la tabla 1.1.

CARACTERISTICAS	<i>para-Positronio</i>	<i>orto-Positronio</i>
<i>Símbolo</i>	<i>p-Ps</i>	<i>o-Ps</i>
<i>Orientación relativa del espín</i>	<i>antiparalela</i>	<i>paralela</i>
<i>Probabilidad relativa de formación</i>	<i>1/4</i>	<i>3/4</i>
<i>Lapso de vida intrínseco</i>	<i>0.125 ns</i>	<i>140 ns</i>
<i>Modo de aniquilación más probable</i>	<i>2 fotones</i>	<i>3 fotones</i>

Tabla 1.1. Características de los estados base del positronio⁽²³⁾.

Como se observa en la tabla 1.1., las propiedades del o-Ps, principalmente su lapso de vida, en relación con las del p-Ps, lo convierten en la especie más adecuada para la interpretación de las características físicas y químicas del medio en que ocurra la aniquilación. Así, en materia condensada y como resultado de diversas interacciones, el lapso de vida del o-Ps se ve reducido a algunos nanosegundos. Este hecho constituye el fundamento de la técnica de

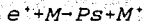
lapsos de vida del positrón, dentro de la Espectroscopía por Aniquilación del Positrón.

J.3.1. MODELOS DE FORMACION DEL POSITRONIO

Entre los principales retos que se han presentado durante el desarrollo del estudio de la fisicoquímica del Ps, se encuentra el de explicar satisfactoriamente el mecanismo de su formación. Este reto se ha hecho más patente en el estado sólido. Si bien existe cierta controversia entre los modelos hasta ahora propuestos, los que a continuación se presentan son los más aceptados.

a) MODELO DE ORE

Ore propone que la formación de Ps ocurre cuando el positrón "captura" directamente un electrón de las moléculas del medio, dentro del intervalo de energía definido, al que se denomina "intervalo de Ore"⁽²⁶⁾. Este proceso puede representarse como:



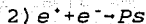
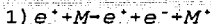
Los límites del intervalo de Ore dependen de la energía de ionización y excitación de las moléculas del medio (V_i), y de la energía de ionización (energía de enlace) del Ps. El límite superior está dado por V_i : $E_{\max} = V_i$, y el límite inferior es $E_{\min} = (V_i - 6.8) \text{ eV}$, donde el valor 6.8 eV es la energía de enlace del Ps. La probabilidad de formación del Ps es mayor para

aquellos positrones cuya energía cinética se encuentra dentro de los límites del intervalo de Ore. El resto de los positrones solamente producirán ionización y excitación en las moléculas del medio, aniquilándose sin formar Ps, es decir libres (figura 1.3.1.).

La validez de este modelo se limita casi exclusivamente a gases monoatómicos. En materia condensada intervienen factores como las energías de disociación y las fuerzas intermoleculares que requieren de otro tipo de tratamiento para determinar el intervalo de Ore para la formación de Ps⁽²¹⁾.

b) **MODELO DE "SPUR" (CONGLOMERADO)**

Mogensen⁽²²⁾, en 1974, propuso un modelo alternativo al de Ore, considerando el hecho de que un positrón, en su trayectoria a través del medio, es capaz de producir un "spur" (conglomerado; grupo de especies reactivas intermediarias), al ionizar las moléculas que encuentra a su paso (Figura 1.3.2.). De acuerdo con este modelo, el Ps se forma en la parte terminal del "conglomerado", entre uno de los electrones creados en éste y el positrón incidente, como se ilustra a continuación:



La reacción de formación de Ps compite con todas aquellas reacciones que ocurren entre especies iónicas o radicales con los electrones o positrones dentro del "spur", siempre y cuando

el valor de la energía cinética del positrón sea superior a $(V_i - 6.8 \text{ eV}^{(23)})$, el límite inferior del intervalo de Ore.

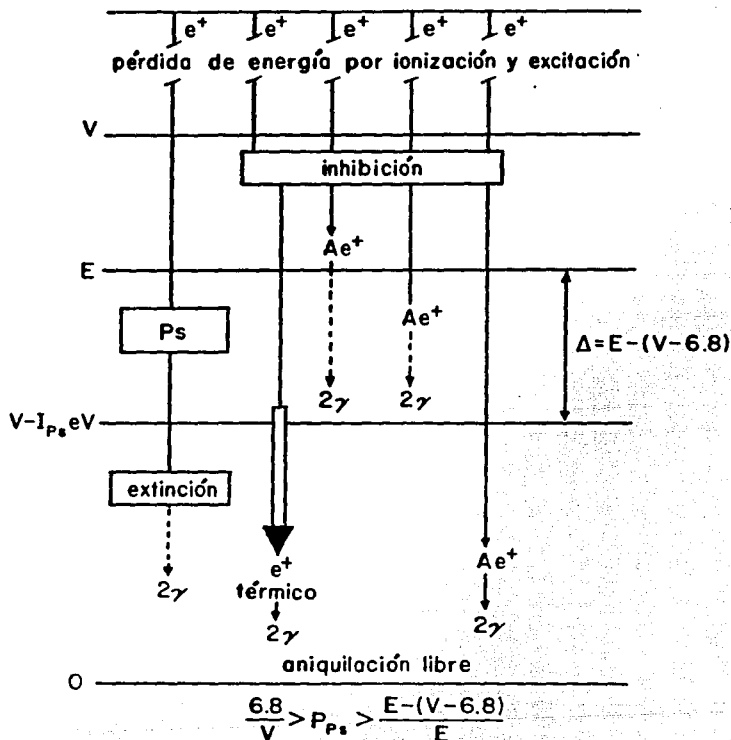


Figura 1.3.1. Representación esquemática de los procesos de formación y extinción del Ps , que ilustra el modelo de Ore y sus posibles desviaciones.

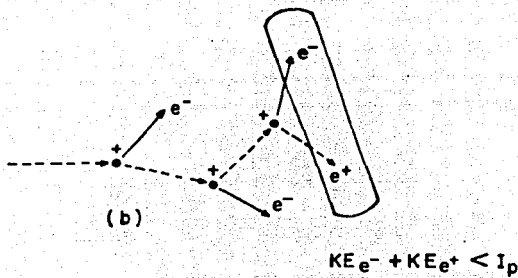
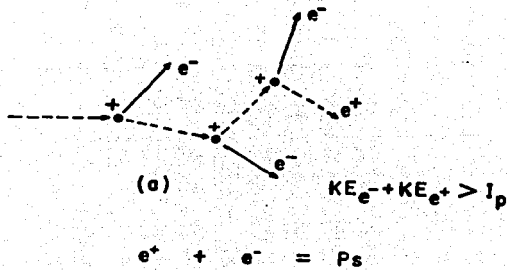


Figura 1.3.2. Representación esquemática que muestra el "spur" (conglomerado), producido durante el último proceso de ionización del positrón⁽²³⁾, a) La energía cinética combinada de cualquier par electrón-positrón es mayor que la fuerza coulombica atractiva (no se forma positronio). b) La energía cinética de un par electrón positrón es menor que la fuerza coulombica atractiva (se forma positronio). (E_e^- y E_e^+), son las energías totales del electrón y del positrón, I_p es el potencial de ionización del positronio.

Este modelo es capaz de explicar los resultados experimentales obtenidos en fase líquida. Sin embargo, no excluye la validez del modelo de Ore. Así, se dice que el Ps se forma dentro del "spur" siempre y cuando el valor de la energía cinética sea superior a $(V_i - 6.8) eV^{(23)}$, el límite inferior del intervalo de Ore.

El proceso de formación del Ps es tan complejo, especialmente en sólidos, que ninguno de los modelos anteriores ha podido explicar satisfactoriamente y en forma cuantitativa, muchos de los resultados experimentales obtenidos.

La interacción entre el positrón (o positronio) y la materia, puede ser investigada a través de dos fenómenos fundamentales: la inhibición de la formación del o-Ps y la extinción del o-Ps formado.

1.3.2. INHIBICION DE LA FORMACION DE POSITRONIO

La inhibición de la formación de Ps, es decir, la disminución de su intensidad de formación, puede ser tratada en base a los modelos expuestos. Ya sea que se tome como base el modelo de Ore o el del "spur", la inhibición será entendida como una disminución de la energía del positrón hasta por debajo del límite inferior del intervalo de Ore, o bien, como un efecto de la captura de los precursores del Ps (e^+ y e^-) dentro del "spur".

Como se mencionó anteriormente, el modelo de Ore implica que todos los positrones que tengan energía cinética dentro del intervalo de Ore, producen Ps. Es decir, en la práctica el proceso de formación de Ps, debe competir con otros procesos que pueden causar la moderación del positronio, a energías abajo del límite inferior del intervalo de Ore. Los más importantes

son las colisiones elásticas e inelásticas con las moléculas del medio. El proceso de inhibición de la formación del Ps incluye también la captura de positrones cuando éstos se adicionan al sustrato de una molécula AB:



Si la formación del compuesto ocurre arriba o dentro del intervalo de Ore, los positrones capturados no están disponibles para la formación de Ps, disminuyendo así su rendimiento (Figura 1.3.1.).

1.3.3. INTERACCION DEL POSITRONIO CON LA MATERIA

En un medio condensado, el mecanismo de aniquilación del Ps y su lapso de vida, se ven ampliamente modificados como resultado de diversas interacciones con el mismo. De esta forma, el lapso de vida del o-Ps pasa de 140 ns, en el espacio libre, a unos cuantos nanosegundos en la materia. Los procesos responsables de este fenómeno se conocen como procesos de extinción y dependen principalmente de las características físicas y químicas del medio. Los procesos de extinción son:

- 1.- Extinción por secuestro (pick-off).
- 2.- Extinción por conversión de espín.
- 3.- Extinción por reacciones químicas.

El más común de estos procesos es el de extinción por secuestro, el cual se lleva a cabo en todas las sustancias independientemente de su naturaleza o propiedades.

El proceso por conversión de espín y el de reacciones químicas, ocurren solamente en cierto tipo de sustancias, por ejemplo: sustancias oxidantes, paramagnéticas y otras ⁽²⁴⁾. Estos procesos constituyen propiamente la Química del Positronio.

1.3.3.1. EXTINCIÓN POR SECUESTRO

Como ya se mencionó, el lapso de vida del Ps se ve sensiblemente disminuido al interactuar éste con la materia. Este proceso se conoce como extinción por secuestro del Ps, y consiste en que el positrón que forma al Ps, se aniquila con un electrón (de espín contrario), de la nube electrónica del medio, y no con aquél al que está asociado. Esto trae como consecuencia que la aniquilación del o-Ps sea vía la emisión de dos fotones gamma solamente, y que su lapso de vida se reduzca. El p-Ps tiene un lapso de vida demasiado corto (0.125 ns) para verse afectado por este proceso.

El grado de aniquilación por secuestro, λ_p , está dado por la siguiente relación⁽²⁵⁾:

$$\lambda_p = 1/\tau_p = \pi r_0^2 c N_e f$$

donde: $N_e f$, es el número efectivo de electrones por unidad de volumen; τ_p , el lapso de vida del o-Ps en el medio; r_0 , el radio clásico del electrón o positrón; c , la velocidad de la luz.

Como puede verse el grado de aniquilación por secuestro está en función de las propiedades electrónicas del medio. Se ha comprobado que, en este tipo de extinción, el positronio interactúa con la nube electrónica molecular del medio:

$$\lambda_p = 1/\tau_p = N_A/M \rho v \sigma_p$$

donde: N_A , es el número de Avogadro; M , el peso molecular del medio; ρ , la densidad del medio; v , la velocidad del positrón en ese medio; σ_p , la sección eficaz de la aniquilación por secuestro.

Sin embargo, algunos de estos parámetros, como v y σ_p , no se pueden calcular directamente. Por lo que, se han hecho numerosos intentos para llegar a establecer una relación entre el grado de aniquilación por secuestro, λ_p , y las características del material en el que ocurre la desmaterialización.

A mediados de los años cincuenta, se pensó que para los sólidos moleculares tenía que existir una relación entre el grado de aniquilación por secuestro y los cambios en la densidad del material, por la variación de la temperatura o de la presión. Se propuso que, en un sólido molecular, el positronio se encuentra localizado en los intersticios moleculares de tal manera que los átomos que lo circundan ejercen sobre él una fuerza de repulsión. Así, el lapso de vida del Ps depende del espacio libre que tiene disponible para evitar esta repulsión⁽²⁶⁾.

1.4. POSITRONIO EN SÓLIDOS MOLECULARES

La formación de positronio en sólidos moleculares no se ha estudiado tanto como lo ha sido en líquidos. En un sólido la formación de Ps parece depender al igual que para un líquido, de la estructura química de ese sólido. Sin embargo, para un sólido, la cantidad de espacio libre entre las moléculas parece jugar un papel importante. Así, el Ps será formado con una mayor intensidad en una estructura de menor densidad que en una estructura densa⁽²⁷⁾. El espacio vacío

entre las moléculas tiene un papel muy importante en la variación de lapso de vida del Ps. Entre más espacio esté disponible para el Ps, éste "sentirá" menos los electrones moleculares. Así por ejemplo, para explicar la variación del lapso de vida del o-Ps, τ_2 , con la presión, Wilson⁽²⁸⁾ propuso un modelo según el cual, el Ps se localiza siempre en regiones de baja densidad en el material y relaciona a τ_2 con el cambio de densidad. Por otro lado, se ha estudiado la influencia de defectos sobre el lapso de vida del Ps.

El positronio tendrá una tendencia a ser atrapado en defectos del material bajo estudio, los cuales proporcionan mayor espacio en el material aún cuando estén en concentraciones del orden de ppm. En cristales moleculares no densos, el Ps puede, tal vez, cavar su propio agujero en la estructura del mismo, tal y como lo hace, probablemente en un líquido.

Un ejemplo claro del atrapamiento de Ps en cavidades de la estructura, se ha encontrado para el caso del hielo⁽²⁷⁾. A temperatura abajo de -100°C , el Ps se aniquila rápidamente. Sin embargo, cuando se inducen cavidades en el hielo, calentándolo a más de -100 a -50°C o mediante la adición de una solución de HF, algunos de los Ps llegan a ser atrapados en ellas antes de su aniquilación. Aparentemente el atrapamiento sucede a bajas concentraciones de defectos, del orden de ppm, como se mencionó anteriormente. En la mayoría de los cristales moleculares, las concentraciones de los defectos son mucho mayores que de niveles de ppm, por lo que debe esperarse que el Ps sea atrapado en tales cristales antes de aniquilarse. Sin embargo, se desconoce si el Ps es atrapado completamente en tales defectos o si puede moverse en el cristal a través de, por ejemplo, un túnel de cavidad a cavidad.

1.5. MODELO DEL VOLUMEN LIBRE

Las observaciones de diferentes autores acerca de la relación entre el lapso de vida del o-Ps y la estructura molecular del medio, realizadas en los años cincuenta⁽²⁶⁾, quedaron establecidas en un modelo propuesto por Brandt, Berko y Walker⁽²⁹⁾, el modelo del volumen libre. Este modelo correlaciona el lapso de vida del o-Ps (τ_2), con el volumen libre disponible en la red cristalina del material, para la formación y extinción del o-Ps. Es decir, el lapso de vida del o-Ps aumenta con el volumen libre. Un aumento del volumen libre en el sistema significa un menor traslape de las funciones de onda del positrón (que forma al o-Ps) y de los electrones del medio.

Para entender el concepto de volumen libre, se puede definir una unidad de volumen como:

$$\text{Unidad de volumen} = \text{volumen libre (Vf)} + \text{volumen excluido (Vexc)}$$

donde el volumen excluido es la región de alta densidad electrónica dentro de la unidad de volumen y que por lo tanto, no se encuentra disponible para ser ocupado por el positrón o Ps. Entonces, el volumen libre puede escribirse como:

$$\text{Vf} = \text{Unidad de volumen} - \text{Vexc}$$

En una extensión de su modelo original, Brandt y col.⁽³⁰⁾ establecieron una dependencia de la intensidad de formación de Ps con el volumen libre. De acuerdo a este modelo, la probabilidad de formación de Ps es mayor en aquellas sustancias que tengan un volumen libre mayor a un cierto valor crítico.

I.6. ANIQUILACION DEL POSITRON EN POLIMEROS

El estudio de la aniquilación del positrón en los polímeros ha tenido gran atención en los últimos años.^(2,31-39) Este hecho está condicionado por dos circunstancias principalmente: los polímeros son un buen sistema modelo para la investigación del átomo de Positronio en sólidos. Por otra parte, los estudios con positrón pueden llegar a ser una herramienta útil para el análisis de la microestructura de los materiales poliméricos.

La Espectroscopía por Aniquilación del Positrón ha sido utilizada en estudios de diversos sistemas fisicoquímicos, entre los cuales se incluyen los materiales poliméricos. Como resultado de estas investigaciones, se ha demostrado que las características de la aniquilación del orto-Positronio son sensibles al volumen libre presente en los polímeros. El volumen libre puede entenderse como el volumen dentro de una estructura polimérica que no está ocupado por moléculas y que tiene una influencia importante en las propiedades físicas de los polímeros⁽⁴⁰⁾. En consecuencia, como la caracterización del volumen libre está relacionada con la historia mecánica y térmica del polímero, su investigación presenta un interés considerable. El uso de la Espectroscopía por Aniquilación del Positrón en la caracterización del volumen libre es única,

ya que no es una técnica activante ni destructiva, que es sensible al volumen libre a un nivel molecular. Cuando esta técnica se combina con otras mediciones convencionales, puede proporcionar una información bastante útil con respecto a la relación estructura/propiedades de los polímeros⁽⁵⁰⁾.

El uso de los polímeros en aplicaciones industriales requiere de un entendimiento básico de sus propiedades. Un problema clave en este sentido es la relación entre las propiedades mecánicas macroscópicas (fuerza al impacto, módulo elástico) de los polímeros y los agujeros del volumen libre presentes en los mismos a una escala atómica de unos cuantos angstroms⁽⁵¹⁾. La existencia de volumen libre en los polímeros ha sido postulada por más de tres décadas⁽⁴⁹⁾. La explicación de propiedades viscoelásticas en los materiales poliméricos ha estado basada en la teoría del volumen libre⁽⁵²⁾, la cual describe el comportamiento cinético y dinámico de las moléculas poliméricas y los agujeros del volumen libre en la matriz.

No obstante el gran esfuerzo de investigación, realizado en la década pasada, para entender las propiedades fisicoquímicas del volumen libre, se logró obtener información limitada acerca del tamaño del agujero, la concentración y la forma del mismo. De hecho, no existen reportes de la observación experimental directa de estos parámetros. Entre las técnicas que han sido utilizadas en este tipo de micro-análisis están: la Espectroscopía por Aniquilación del Positrón^(44,45), espectroscopía fotocromática y fluorescente^(46,47) y difracción de rayos-X⁽⁴⁸⁾. El método de difracción se complica cuando existen tamaños de agujero menores a 10 Å, mientras que los métodos fotocromático y fluorescente inducen perturbaciones adicionales, por lo que, la información obtenida puede ser sólo considerada como valores aproximados. La Espectroscopía por Aniquilación del Positrón es capaz de obtener las propiedades más importantes de los

agujeros del volumen libre en los materiales poliméricos directamente⁽⁴⁰⁾.

A diferencia de la mayoría de las pruebas analíticas, las cuales son inyectadas al sistema bajo estudio de manera externa, el Positronio es, por naturaleza, difundido internamente en los agujeros después de que se ha termalizado en un material polimérico. Debido a esta característica, la espectroscopía por aniquilación del positrón es catalogada como una técnica analítica *in situ*. Esta naturaleza de la técnica tiene la ventaja de una gran sensibilidad especialmente en la determinación de los agujeros del volumen libre en los polímeros y en las superficies de sólidos. En la Figura 1.6.1. se representa la característica *in situ* de la espectroscopía por aniquilación del positrón en un material polimérico.

Los polímeros son en su mayoría amorfos, de tal forma que los positrones presentan la tendencia de formar Ps en ese tipo de materiales. Los especialistas en polímeros han utilizado la interacción del Ps con el micromedio de un material polimérico, como base para las mediciones de volumen libre, temperaturas de transición vítrea, efectos de iones metálicos en la arquitectura química y los efectos de los aditivos químicos en las propiedades físicas de los polímeros⁽⁵⁰⁾.

LOCALIZACION DEL Ps EN LOS SITIOS DE
VOLUMEN LIBRE DE LOS POLIMEROS

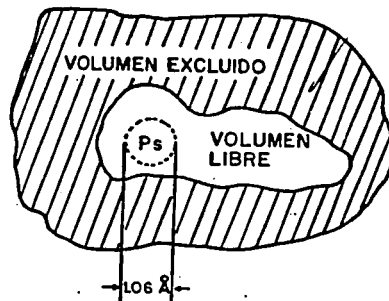


Figura 1.6.1. Esquema de la localización del Ps en los agujeros del volumen libre de un polímero antes de su aniquilación.

CAPITULO II

QUIMICA DE RADIACIONES EN POLIMEROS

II.1. RADIATIVIDAD, UNIDADES Y TIPOS DE REACCIONES.

La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares, o radiación electromagnética característica, sin carga, teniendo lugar un intercambio de energía al mismo tiempo.

El proceso de desintegración por el cual los núcleos emiten partículas o rayos, convirtiéndose en algún otro elemento en el primer caso o en el mismo elemento en otro estado de energía en el segundo, es conocido como decaimiento radiactivo. Entre las unidades más usadas para la medición de la radiación tenemos: El roentgen (R), usado para expresar dosis de radiación; el rad (rd), antiguamente usado para medir dosis absorbida y se refiere a la energía de las radiaciones ionizantes que interactúa con la materia. Actualmente la unidad en uso para medir dosis absorbidas es el gray (Gy) el cual es equivalente a 100 rad. El rem y el Sievert (Sv) son unidades que se utilizan para contar con una relación definida entre la dosis absorbida y el efecto biológico que produce. El curie (Ci) y el Becquerel (Bq) son utilizados para medir la razón de desintegración del elemento en consideración y se refiere a desintegraciones por segundo que sufre el material.

Las radiaciones emitidas por un núcleo atómico son de 4 tipos principales:

II.1.1. Rayos X y γ

Los rayos γ son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos-X, pero de una longitud de onda mucho más corta y en consecuencia con mucho mayor energía. Los rayos γ , al igual que los rayos-X, tienen energías bien definidas ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo, pero mientras los rayos γ son emitidos por el núcleo, los rayos-X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo. Entre los isótopos radiactivos productores de radiación γ , el cobalto 60 (Figura II.1.1.) es por mucho uno de los más usados para estudios químicos en investigación⁽⁵¹⁾.

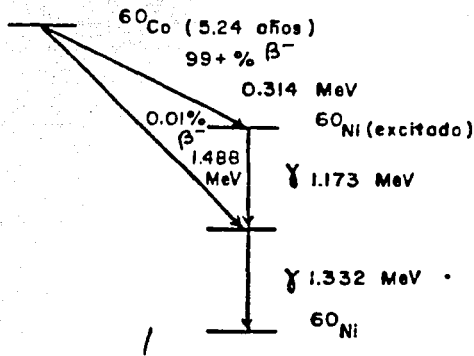


Figura II.1.1. Decaimiento del cobalto 60.

II.1.2. Partículas β

Las radiaciones β son partículas de masa 0.000549 una que presentan carga negativa o positiva. La partícula β^- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta una unidad su carga positiva, al transformar un neutrón en un protón. La partícula β^+ o positrón, es emitida cuando un protón del núcleo se transforma en un neutrón o también cuando es emitida por el núcleo y esta tiene la misma masa que el electrón pero con carga positiva.

Las partículas β son pequeñas y ligeras y por lo tanto se mueven más rápidamente que las partículas α . En consecuencia causan ionización específica menor y su trayectoria resulta ser más larga. Una partícula β puede tener una energía desde casi cero hasta un valor máximo determinado por la cantidad de energía disponible en la transformación nuclear. Por tanto, las partículas β^- emitidas por un núclido radiactivo específico, tienen su máximo de energía característico, es decir, que sólo las más energéticas podrán atravesar los mayores espesores de materia, mientras que, las más débiles son absorbidas por él.

II.1.3. Partículas α

Las partículas α consisten de 2 neutrones asociados con 2 protones y pueden ser consideradas como núcleos de átomos de helio. Si un núcleo atómico es radiactivo y emite una partícula α , pierde 2 unidades de carga y 4 unidades de masa.

Ya que todas las partículas α emitidas por un radioisótopo tienen la misma energía, serán detenidas como un todo por un determinado espesor de materia y su espectro o

distribución de energía, mostrará una señal característica correspondiente a la misma.

II.1.4. Neutrones

Los neutrones son liberados en varios procesos nucleares inducidos por rayos gamma (γ , n) o por iones pesados acelerados. Sin embargo, la mayor producción de neutrones ocurre en reactores nucleares, donde los neutrones son emitidos por cualquier reacción de fisión de núcleos de uranio, los cuales son controlados por un moderador⁽⁵²⁾. Los neutrones son partículas sin carga teniendo una masa de aproximadamente 1 una. Por lo tanto, los núcleos que pierden neutrones no cambian su número atómico, pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido.

II.2. INTERACCION DE LA RADIACION ELECTROMAGNETICA CON LA MATERIA.

Los intervalos de energía de los rayos γ abarcan de KeV (kiloeléctronvolts) a MeV (Megaelectrónvolts), en tanto que aquella de los rayos-X va desde valores próximos a cero hasta 50 KeV. El modo de interacción de los rayos-X y γ con la materia es el mismo en esencia, difiriendo solamente en la cantidad de energía que disipan en la materia al ser absorbidos. Los tres mecanismos de interacción de la radiación electromagnética con la materia son⁽⁵³⁾:

1) EFECTO FOTOELECTRICO.

El fotón interacciona con el absorbedor como un paquete de energía que es completamente capturado. Este efecto se lleva a cabo en las capas internas del átomo (con la condición de que la energía del rayo γ exceda la energía de enlace del electrón). Así, el 80 % de la absorción fotoeléctrica, toma lugar en la capa "K" de los átomos. En este proceso toda la energía del fotón incidente se transfiere a uno de los electrones de la sustancia irradiada. Con este efecto, el electrón adquiere tal energía que sale despedido de su órbita y es capaz de liberar a otros electrones de sus órbitas.

2) EFECTO COMPTON

Este efecto ocurre con la radiación del tipo rayos-X y γ , de menor energía (1 MeV) y se presenta cuando el fotón interacciona con un electrón débilmente ligado, el cual abandonará el átomo con parte de la energía del fotón. En este caso, la trayectoria del fotón se desvía para continuarla con menor energía, mayor longitud de onda y en consecuencia con una menor frecuencia, sufriendo de ésta forma, varias colisiones antes de ser absorbido por efecto fotoeléctrico.

3) PRODUCCION DE PARES

Este efecto resulta de radiaciones electromagnéticas con energías cuánticas arriba de $2mc^2$ (1.02 MeV), en el cual, la energía es absorbida por la producción de un par de partículas β . En este proceso, el fotón es cambiado a un negatrón más un positrón, los cuales comparten la energía cinética disponible a partes iguales.

El positrón y el electrón formados como resultado del proceso, gastan su energía en colisiones con las moléculas de la sustancia irradiada. Después de la moderación, el positrón se aniquila con un electrón libre, formando 2 cuantos γ con energías de 0.511 MeV cada uno. Este proceso, conocido como aniquilación, puede ser considerado hasta cierto punto como el inverso de la producción de pares.

II.3. CAMBIOS QUIMICOS OCURRIDOS EN LOS POLIMEROS

II.3.1. Entrecruzamiento y radicales atrapados.

Una de las observaciones más notables en el estudio del efecto de las radiaciones en los polímeros lineales, es el hecho de que los polímeros se entrecruzan o se degradan dependiendo de su estructura química. Este hecho fue reportado casi simultáneamente por Charlesby⁽⁵⁴⁾, por Lawton y colaboradores⁽⁵⁵⁾ y por Karpov⁽⁵⁶⁾ y confirmado por la mayoría de los investigadores en este campo.

El efecto más notable del entrecruzamiento, es el constante aumento en el peso molecular, afectado por un incremento en la dosis de radiación, conduciendo así, a la formación de cadenas ramificadas hasta la formación de una malla tridimensional. En contraste, tenemos la degradación, en la cual las cadenas sufren escisiones al azar debido al aumento de dosis de radiación y se caracteriza por un constante decremento en el peso molecular. En algunos casos el producto de este efecto es un líquido de peso molecular bajo.

Se han postulado varias teorías con el fin de tomar en cuenta el hecho de que los

polímeros se degradan o entrecruzan, sin embargo, ninguna de ellas es completamente satisfactoria. Una regla empírica general se puede derivar cuando se examina la estructura de los siguientes polímeros:

$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}'\text{R}')-$ Se degradan

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-$ Forman enlaces cruzados

De aquí se deduce que cuando el polímero presenta una estructura tal que los carbonos de la cadena principal están unidos a átomos de hidrógeno, el polímero, al ser irradiado, tenderá a entrecruzarse. Contrario a lo anterior, cuando el átomo de carbono tiene unidos otros sustituyentes, como por ejemplo grupos alilo o alquilo, el polímero tenderá a degradarse.

Se ha establecido que la reactividad de los radicales libres se reduce si los radicales libres se encuentran inmersos en un medio viscoso. En algunos casos, los radicales permanecen atrapados por largos periodos que van de varios minutos, días o incluso meses. Un ejemplo típico de tal conducta es encontrado en sistemas que polimerizan en medios viscosos o en fases heterogéneas. Los radicales creados en polímeros irradiados, pueden quedar fijos más rígidamente cuando la sustancia se conserva a una temperatura inferior al punto de su transición vítrea.

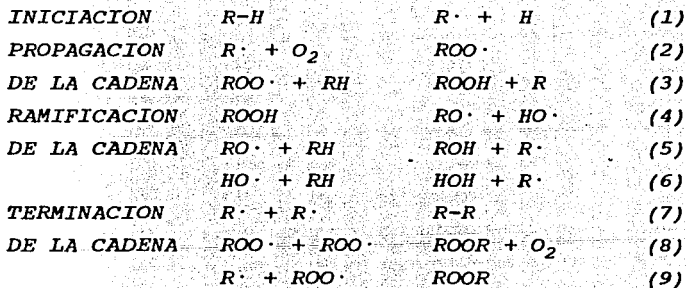
Si el polímero irradiado es parcialmente cristalino, los radicales libres formados son atrapados más firmemente, ya que los segmentos poliméricos casi no se mueven si se encuentran organizados estructuralmente. Este efecto se ha estudiado particularmente para el polietileno, donde los radicales libres formados en la región amorfa, se pueden usar en una gran variedad de procesos químicos, tales como entrecruzamiento o injerto, mientras que aquellos radicales

localizados en la región cristalina, sólo reaccionan a temperaturas elevadas cuando la mayoría de los cristales se han fundido. Sin embargo, el oxígeno y el etileno pueden difundirse en las regiones cristalinas y reaccionar con los radicales atrapados^(57,58).

II.3.2. Influencia del Oxígeno

La presencia de oxígeno durante el proceso de irradiación del material polimérico constituye un factor importante, ésto debido principalmente a la interacción que presentan las entidades generadas durante el proceso, las cuales pueden reaccionar directamente con el polímero, formando entidades del tipo: hidroperóxido, peróxido, etc.

Estos compuestos son fácilmente identificados mediante técnicas como espectrofotometría de infrarrojo. Un posible mecanismo que explica la formación de éstas entidades es el siguiente:



Reacciones similares ocurren con polímeros del grupo que se degradan acentuando el proceso de degradación.

II.4. DEFINICION Y TIPOS DE COPOLIMEROS SEGUN SU FORMACION

Un copolímero es un polímero que consiste de dos o más tipos de unidades químicas monoméricas⁽⁵⁹⁾. La copolimerización se lleva a cabo de tal forma que a los copolímeros se les puede clasificar en tres grupos principales:

- 1.- Copolímeros al azar**
- 2.- Copolímeros de bloque**
- 3.- Copolímeros de injerto**

En un copolímero al azar las unidades monoméricas se distribuyen fortuitamente a lo largo de la cadena. Así, la estructura de un copolímero al azar se puede representar como:



Los copolímeros de bloque son el resultado de la unión de los radicales terminales de dos macromoléculas distintas sometidas a irradiación, por lo cual se obtiene un tipo de copolímero de la manera siguiente:



Los copolímeros de injerto son polímeros cuyas moléculas se componen de dos o más partes poliméricas diferentes. De acuerdo a ésta definición, pareciera que los copolímeros de injerto se pueden considerar como el resultado de la combinación química de dos macromoléculas químicamente diferentes y se representan como sigue:

-A-A-A-A-A-A-A-

|
B-B-B-B-B-B-B-

El hecho de que los copolímeros de injerto contengan secuencias largas de dos diferentes unidades monoméricas les confiere propiedades únicas a este tipo de macromoléculas. Así, los copolímeros de injerto combinan algunas de las propiedades características de ambos polímeros, en cambio, los copolímeros al azar generalmente exhiben propiedades intermedias de los dos homopolímeros básicos. Dado que la combinación de las dos partes poliméricas puede conducir a una estructura deseada, esto nos lleva por principio a la obtención de ciertos polímeros con propiedades altamente específicas las cuales, se pueden ajustar para optimizar su aplicación.

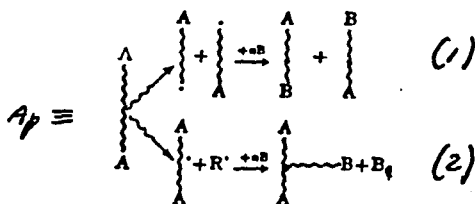
II.5. METODOS DE INJERTO POR RADIACION

Debido a que los copolímeros son el resultado de la combinación química de dos moléculas de diferente naturaleza y que las radiaciones son creadoras de sitios activos en los polímeros, esto nos conduce a que numerosos procesos de química de radiaciones en macromoléculas, dan por resultado copolímeros de injerto. Algunos ejemplos son:

- 1.- Irradiación directa**
- 2.- Irradiación en polímeros peroxidados**
- 3.- Método de preirradiación (iniciado por radicales atrapados)**
- 4.- Formación de entrecruzamiento en cadenas poliméricas diferentes**

11.5.1. Injerto por radiación directa

Se ha demostrado que la polimerización por radiación ionizante procede vía radicales libres y que éstos provienen del sustrato polimérico⁽⁶⁰⁾. Cuando esta irradiación se lleva a cabo en presencia de un monómero, los productos resultantes pueden ser copolímeros de injerto o de bloque, y esto se efectúa como se muestra a continuación⁽⁶¹⁻⁶⁴⁾:



La reacción (1) se espera que ocurra si A_p es un polímero del tipo degradable. En este caso, el producto es un copolímero de bloque. Ahora bien, si el polímero A_p entrecruza al aplicársele radiación, entonces ocurre la reacción (2) y se da la formación de un número igual de moléculas injertadas y de moléculas de homopolímero. Este último producto no es problema disminuirlo, ya que se conocen diferentes formas para ello como son: disminución de concentración de monómero⁽⁶⁵⁾; adición de sustancias inhibitoras de la homopolimerización⁽⁶⁶⁾; etc.

II.5.2. Irradiación en polímeros peroxidados

Este método de injerto se deriva de la observación de que, cuando un polímero es irradiado en presencia de oxígeno, ocurre la formación de polímeros peroxidados. Tales productos pueden ser usados en reacciones subsecuentes para la iniciación de copolimerización con un monómero, conduciendo así a la formación de copolímeros de injerto^(62,63,66).

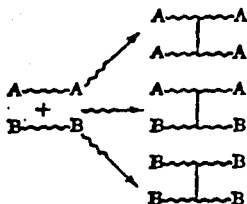
II.5.3. Método de preirradiación (iniciación por radicales atrapados)

La presencia de radicales atrapados se ha detectado en muchos polímeros irradiados. Estos radicales, de los cuales la mayoría son presumiblemente poliméricos, se pueden usar a fin de iniciar una copolimerización por injerto⁽⁶⁷⁻⁷¹⁾. Para este propósito, el polímero irradiado se pone en contacto con el monómero el cual se puede difundir en el polímero y de esta manera, llegar a los lugares donde están los radicales atrapados.

Idealmente este método conduce a un máximo de injerto y a un mínimo de homopolimerización. Sin embargo, el rendimiento se ve afectado por diversos factores de tipo técnico, los cuales disminuyen el porcentaje de injerto, como por ejemplo: la temperatura, la presencia de oxígeno y el tiempo de permanencia del monómero con el polímero irradiado.

II.5.4. Formación de entrecruzamiento en cadenas poliméricas diferentes

Este método de injerto por irradiación, se basa en la reacción de una mezcla de dos polímeros. Ambos polímeros deben presentar estructuras que permitan reacciones de entrecruzamiento y de ésta forma, se espera que produzcan los siguientes tipos de productos:



Como podemos observar, las reacciones conducen necesariamente a estructuras entrecruzadas, pero además, la posible combinación de radicales A y B puede dar en principio cualquiera de las entidades que se observan en el esquema anterior, por lo cual, no se espera que la eficiencia exceda un 30 %.

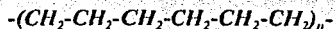
CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

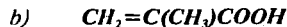
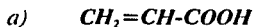
En el presente trabajo se prepararon copolímeros de injerto de los sistemas polietileno de baja densidad (PEBD) injertado con ácido acrílico (PEBD/AA) y polietileno de baja densidad injertado con ácido metacrílico (PEBD/MAA) en película. Para tal efecto se empleó radiación ionizante γ y, se utilizó el método indirecto para el injerto. Se estudiaron las transiciones de fase que ocurren en estos sistemas mediante el uso de la Espectroscopía por Aniquilación del Positrón, empleando la técnica de Lapsos de vida del Positrón (PAL).

III.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Para la realización de los experimentos se empleó el polietileno de baja densidad (PEBD), obtenido de la Industria ABA S.A., los monómeros ácido acrílico y metacrílico, y la sal de Mohr (sulfato ferroso de amonio) se adquirieron de Aldrich Chemical Company Inc. y se emplearon sin previa purificación. El agua empleada fue agua destilada. Las estructuras químicas del polietileno, de los monómeros y de la sal de Mohr empleados, se muestran a continuación:



-Estructura química del polietileno



-Estructura química de los monómeros a) ácido acrílico y b) ácido metacrílico.



-Estructura química del sulfato ferroso de amonio (sal de Mohr).

El trabajo experimental llevado a cabo comprendió dos etapas principales. La selección del método de injerto incluyendo sus condiciones experimentales y la determinación de las temperaturas de transición que ocurren en los diferentes copolímeros de injerto bajo estudio, durante su tratamiento térmico, en un intervalo de temperatura que abarcó de 80 a 135°C. Lo anterior se fundamentó en el estudio de la variación de los parámetros de aniquilación del positrón: lapso de vida del *o*-Ps, τ_3 , e intensidad de formación del mismo, I_3 .

Una diferencia en el sustrato polimérico empleado, fue el espesor de la película, en un caso fue de 0.05 mm y en el otro de 0.20 mm. La temperatura de transición vítrea (T_g) publicada para el PEBD es de -121°C, y una temperatura de fusión (T_m) que va de 105 a 120°C⁽⁷²⁾, con una densidad de 0.920 g/c.c. y un índice de fluidez de 2. Para los monómeros, se publican una T_g de 106°C, con una densidad de 1.051 g/ml para el AA y de 228°C, con una densidad de 1.015 g/ml para el MAA. La temperatura de fusión de ambos no se publica dado el carácter amorfo de estos⁽⁷²⁾.

Los equipos empleados para el desarrollo del presente trabajo fueron los siguientes:

1.- Espectroscopía de Aniquilación del Positrón (PAS).

- 1.1.- *Técnica de Lapsos de vida del Positrón (PAL).*
- 2.- *Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), Perkin Elmer DSC-7.*
- 3.- *Espectrofotómetro de Infrarrojo marca Nicolet 510 FT-IR.*
- 4.- *Gammacell-220 con fuente sellada de cobalto 60.*
- 5.- *Microscopio Electrónico (SEM), modelo JSM-T20 de Jeol Co. Ltd.*

III.2. PREPARACION DE MUESTRAS DE POLIMEROS

La preparación del polímero seleccionado fue como película para todos los experimentos realizados. Estas se cortaron en diferentes dimensiones: de 1 cm x 0.6 cm para las pruebas con PAL y de 2 x 2 cm para los experimentos de absorción. En el primer caso, preparadas las muestras, se procedió a colocarlas una sobre de la otra hasta obtener un espesor mínimo de 2.5 mm con el objeto de asegurar que los positrones interaccionen efectivamente con el material.

III.3. EXPERIMENTOS DE ABSORCION

El PEBD original (Industria ABA) en forma de película de dos diferentes espesores (0.05 y 0.20 mm), se cortó en pequeñas laminillas de 2 x 2 cm, las cuales se introdujeron por separado en viales que cada uno contenía 10 ml de un disolvente (n-hexano, benceno, cloroformo, agua y acetato de etilo) con el objeto de estudiar su grado de absorción. De igual manera, se determinó el porcentaje de absorción de cada uno de los monómeros puros y en solución (1:1) con el fin de establecer las condiciones más apropiadas para llevar a cabo los

experimentos de injerto.

Todas las muestras fueron lavadas previamente con etanol con el fin de eliminar las impurezas que pudieran estar presentes en la superficie del material, posteriormente, se colocaron en la estufa a una temperatura de 60°C durante 30 minutos, para llevarlas a sequedad total y finalmente se colocaron en un desecador al vacío por 24 h. Una vez transcurrida esta operación, se determinaron a temperatura ambiente los pesos iniciales de cada una de las películas a emplear y se colocaron en viales de vidrio a los que se les adicionó la solución de AA o MAA cuyas concentraciones variaban desde 100% del ácido puro, al 0% en intervalos de diez unidades. A continuación se dejaron interaccionar a diferentes tiempos de contacto, los cuales fueron de: 1 a 12, 24, 48, 72, 96 y 120 horas; ésto se llevo a cabo en ausencia de luz con el objeto de evitar la homopolimerización del monómero. Cumplido el tiempo de contacto establecido, las muestras se retiraron del vial y fueron secadas con un papel absorbente y pesadas inmediatamente. Para las muestras con el disolvente puro se siguió el mismo procedimiento.

El porcentaje de absorción se determinó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\%A = \frac{P_f - P_i}{P_i} \times 100$$

en donde: %A = porcentaje de absorción.

P_f = peso final de la muestra.

P_i = peso inicial de la muestra.

III.4. EXPERIMENTOS DE INJERTO

El método utilizado para la reacción de copolimerización fue el método indirecto o de preirradiación, el cual, en investigaciones previas⁽⁷³⁾ demostró ser el que proporcionaba los porcentajes de injerto, dentro del intervalo de interés para nuestro estudio y ofrece ventajas técnicas superiores al método directo.

La irradiación de las muestras se llevó a cabo en un Gammacell-220 construido por la Atomic Energy of Canada Limited, con una actividad nominal de 11840 Ci de ⁶⁰Co al 21 de septiembre de 1974. En la figura III.4. se muestran sus características exteriores. El Gammacell-220 es una unidad para irradiación γ de Cobalto 60, el cual consta básicamente de una fuente cilíndrica encerrada permanentemente dentro de un blindaje de plomo, un recipiente cilíndrico y un mecanismo para mover el recipiente cilíndrico hacia arriba o abajo en el centro de la fuente. El recipiente tiene una cámara de 20 cm de altura por 15 cm de diámetro en la cual se colocan las muestras desde afuera de la fuente.

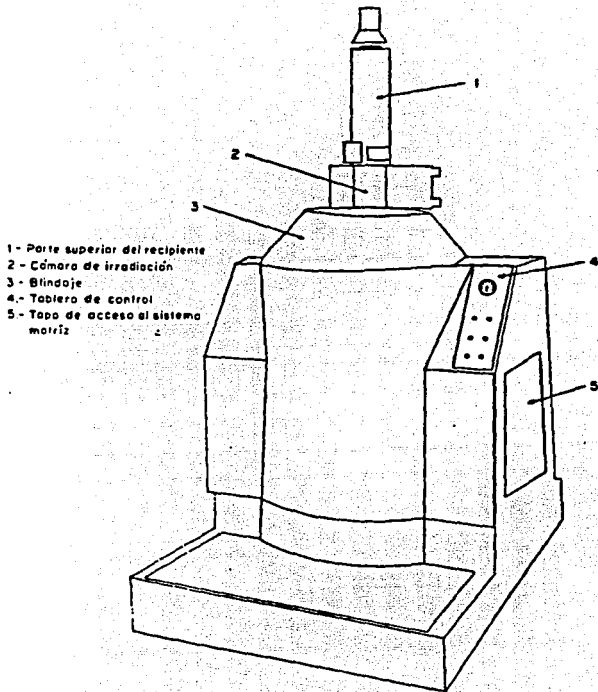


Figura III.4. Esquema general del Gammacell-220.

La preparación de las muestras se efectuó de la manera siguiente: en tubos de ensayo se colocaron 5 laminillas previamente pesadas de cada uno de los espesores de polietileno en forma de una pequeña probeta de aproximadamente 6 cm de largo por 1 cm de ancho. Las ampollitas fueron degasificadas y selladas al vacío para posteriormente ser irradiadas. La irradiación se realizó a temperatura ambiente a una razón de dosis de 1.05679 KGy/h (Kilogray por hora), y una dosis de 30 KGy para todas las muestras.

Posteriormente, al momento de cumplirse en tiempo de irradiación, las muestras se almacenaron por un lapso de 72 h en nitrógeno líquido antes de proceder a efectuar la reacción de injerto. Las ampollitas se abrieron congeladas en una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno con el objeto de evitar el contacto del sustrato polimérico irradiado con el oxígeno del medio, y que los radicales libres formados reaccionaran con éste formando peróxidos.

Una vez abiertas las muestras, se les adicionó la solución del ácido que de acuerdo a los experimentos de absorción resultó ser la más adecuada, la cual estaba compuesta de un 50% de monómero, un 50% de agua y adicionalmente 0.25 g de la sal de Mohr, preparada en fresco y con burbujeo de nitrógeno. La sal se agregó con el propósito de eliminar la homopolimerización, una reacción indeseable originada durante el proceso de injerto. Se sellaron nuevamente las ampollitas antes de introducirse a un baño de agua caliente a temperatura constante, la cual fue de 80°C. Concluidos los tiempos de contacto para cada muestra, se retiraban de las ampollitas las muestras y se colocaron por separado en vasos de precipitado de 250 ml, lavándose con agua destilada abundante. A continuación, se colocaron en agua destilada y se calentó a ebullición por un lapso de 8 horas aproximadamente y finalmente se le efectuaron extracciones Soxhlet con acetato de etilo; ambos tratamientos se realizaron con el fin de eliminar

el exceso de monómero u homopolímero que pudieran tener las muestras. Posteriormente las muestras se secaron en la estufa a una temperatura de 60°C, y por último se introdujeron en un desecador al vacío por 24 h. Una vez concluida esta operación, las muestras se pesaron y se les determinó su porcentaje de injerto por medio de la siguiente fórmula:

$$\%I = \frac{P_f - P_i}{P_i} \times 100$$

en donde: %I = porcentaje de absorción.

P_f = peso final de la muestra.

P_i = peso inicial de la muestra.

III.5. OBTENCION DE ESPECTROS DE LAPROS DE VIDA DE ANIQUILACION DEL POSITRON

La determinación de las variaciones en los parámetros de aniquilación en los sistemas PEBD-i-AA y PEBD-i-MAA, durante un determinado intervalo de temperaturas, permitió estudiar y establecer las transiciones de cada uno de los sistemas de copolímeros en estudio.

Los espectros de aniquilación del positron con una altura del pico de alrededor de 25,000 cuentas, fueron obtenidos en intervalos de temperatura de 5°C, a lo largo de un intervalo de temperaturas adecuado para localizar principalmente las transiciones de cada uno de los sistemas de copolímeros bajo estudio, realizándose por lo menos 3 espectros para cada temperatura.

III.6. FUENTE DE POSITRONES

La fuente de positrones empleada en la técnica de lapsos de vida del positrón, es el ^{22}Na , cuyo esquema de decaimiento se muestra en la figura III.6.

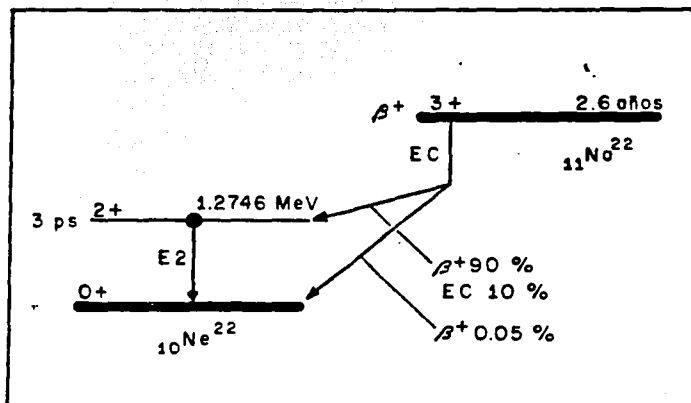


Figura III.6. Esquema del decaimiento radiactivo del ^{22}Na .

En este trabajo se utilizó como soporte de la fuente de positrones, una delgada laminilla de Níquel, a la cual se le colocó en la superficie una gota de solución de $^{22}\text{NaCl}$, libre de portador (marca Amersham), siendo evaporada sobre la laminilla. La actividad de la fuente empleada fue de aproximadamente $25\mu\text{Ci}$.

III.7. SISTEMA RAPIDO DE COINCIDENCIAS GAMMA-GAMMA

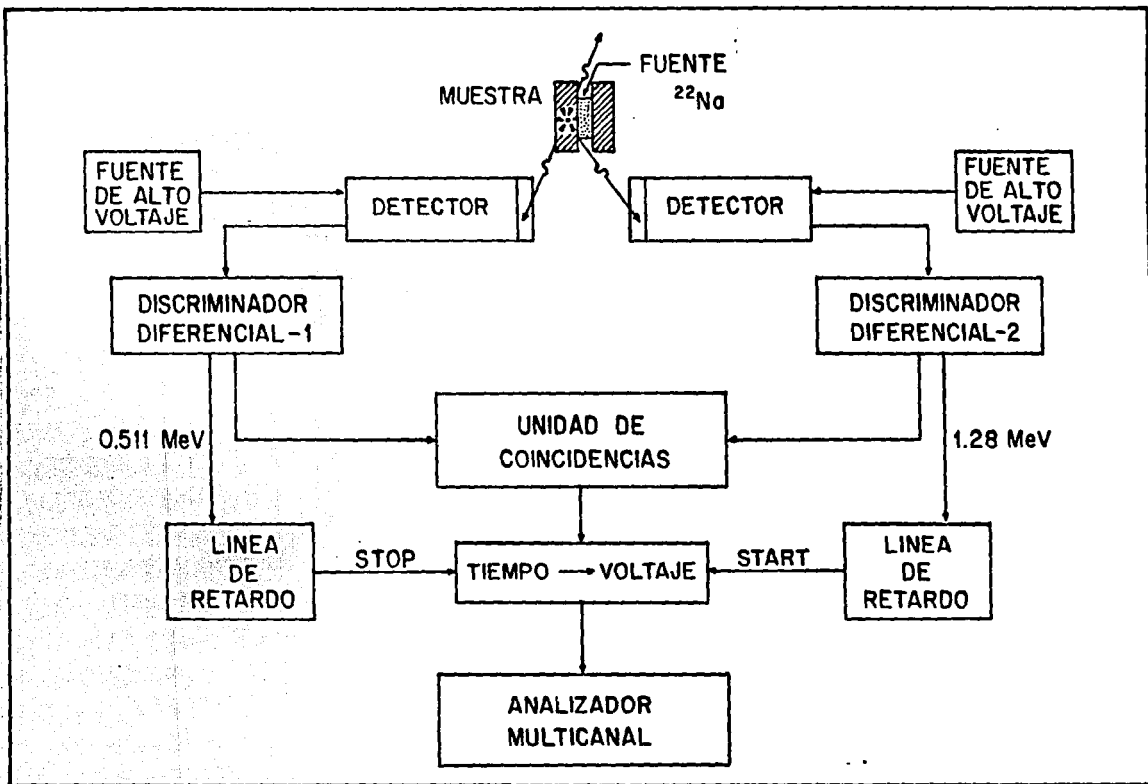
La obtención de los espectros de lapsos de vida de aniquilación del positrón, se llevó a cabo empleando un sistema rápido de coincidencias gamma-gamma, cuya resolución (FWHM) fue de 0.3712 pseg., y su calibración en tiempo fue de 0.0547 ns/canal. Este equipo, así como las condiciones de la resolución y la calibración, ya han sido descritos con detalle en trabajos previos^(74,75), por lo que en el presente trabajo solo se dará una breve descripción del mismo.

En la figura III.7., se presenta un diagrama de bloques del sistema rápido de coincidencias gamma-gamma. El sistema consta de dos detectores plásticos de centelleo (Naton 135), los cuales reciben los fotones gamma de 1.28 y 0.511 MeV provenientes del decaimiento radiactivo del ^{22}Na y de la aniquilación del positrón respectivamente. Conectados a los detectores, se encuentran dos discriminadores de fracción constante (DDFC), los cuales seleccionan los fotones en base a sus energías, así, los fotones de 1.28 MeV pasan a través del DDFC-2, cuya abertura permite el paso de pulsos con energías de 0.8 a 1.3 MeV, y el DDFC-1, con una abertura para energías de 0.3 a 0.52 MeV, permite el paso de los fotones de 0.511 MeV.

Los discriminadores están conectados a una unidad de coincidencias (UC) y a un convertidor de tiempo en altura de pulsos (CTAP). En este último se mide el intervalo de tiempo entre la detección del fotón de 1.28 MeV y el de 0.511 MeV de la aniquilación, y cuando simultáneamente recibe una señal de la unidad de coincidencias, se genera un nuevo pulso con una amplitud proporcional al intervalo de tiempo medido. La distribución de los pulsos de salida del CTAP son almacenados en un analizador multicanal y se registran en su memoria en diferentes canales de acuerdo a su altura, representando así, la distribución de los lapsos de

vida de los positrones.

Figura III. 7. Sistema rápido de coincidencias gamma-gamma



III.8. ESPECTROS DE LAPROS DE VIDA DEL POSITRON

Los espectros de lapsos de vida de aniquilación del positrón obtenidos, se resolvieron en tres componentes mediante el programa de cómputo PATFIT⁽⁷⁶⁾: la componente de vida corta, en la cual se involucran los procesos de aniquilación del para-Positronio (p-Ps), y de los positrones libres; a esta componente se le asocia un lapso de vida, τ_1 (ns), probabilidad de formación, I_1 (%), y su velocidad de aniquilación, $\lambda_1 = 1/\tau_1$ (ns⁻¹). La componente intermedia, que se atribuye a la aniquilación de positrones o positronio en los defectos de la red cristalina de los polímeros⁽⁷⁷⁾, cuyos parámetros son: τ_2 (ns), para su lapso de vida, I_2 (%), para su intensidad de formación y su velocidad de aniquilación, λ_2 (ns⁻¹); y la componente de vida larga, asociada con la formación y extinción del orto-Positronio (o-Ps) en las regiones amorfas del polímero, y se asocia con los parámetros: τ_3 , $\lambda_3 = 1/\tau_3$ e I_3 . Estos últimos parámetros son los más importantes, ya que mediante su análisis es posible determinar las características fisicoquímicas del medio en donde ocurre la aniquilación del positrón.

En la figura III.8. se muestra el espectro de lapso de vida el cual representa la distribución en el tiempo de las coincidencias N , que proviene de todos los procesos de aniquilación del positrón. Matemáticamente el espectro puede analizarse como la suma de más de dos exponenciales de la forma:

$$N = N_1 \exp(-\lambda_1 t) + \text{fondo} \quad (1)$$

y en el caso particular de tres componentes:

$$N = D \exp(-\lambda_1 t) + C \exp(-\lambda_2 t) + B \exp(-\lambda_3 t) + \text{fondo} \quad (2)$$

donde, N es el número de coincidencias acumuladas, D , C y B son las intercepciones de la

pendiente de cada componente con el eje de tiempo cero.

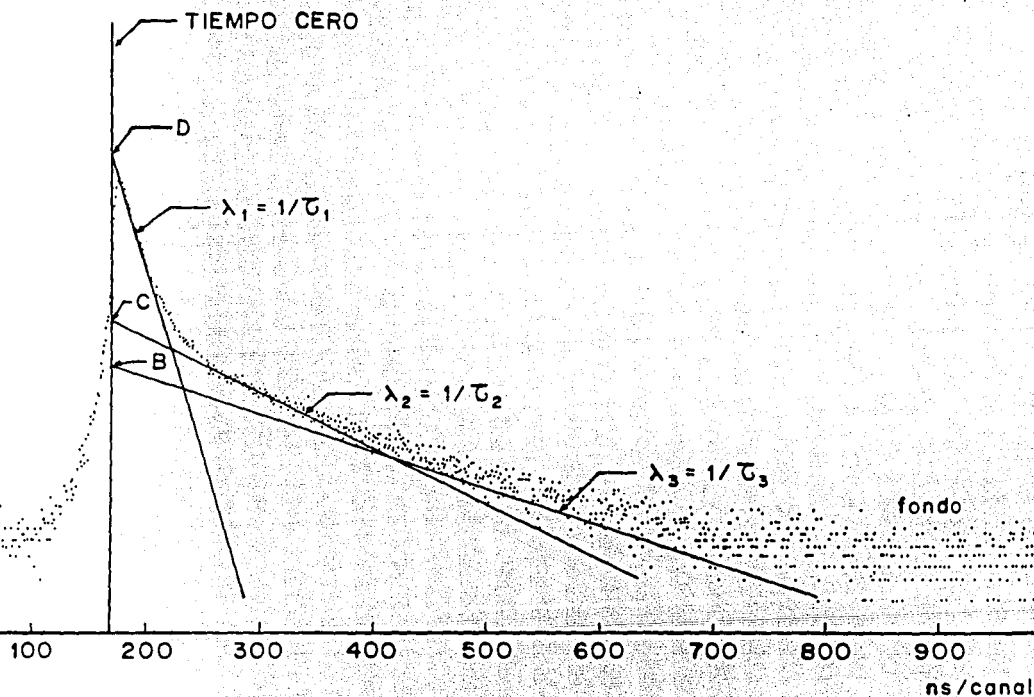


Figura III.8. Espectro de lapso de vida del positrón en el PEBD, en el cual se representan las tres componentes en las que puede resolverse, utilizando el programa de computo PATFIT.

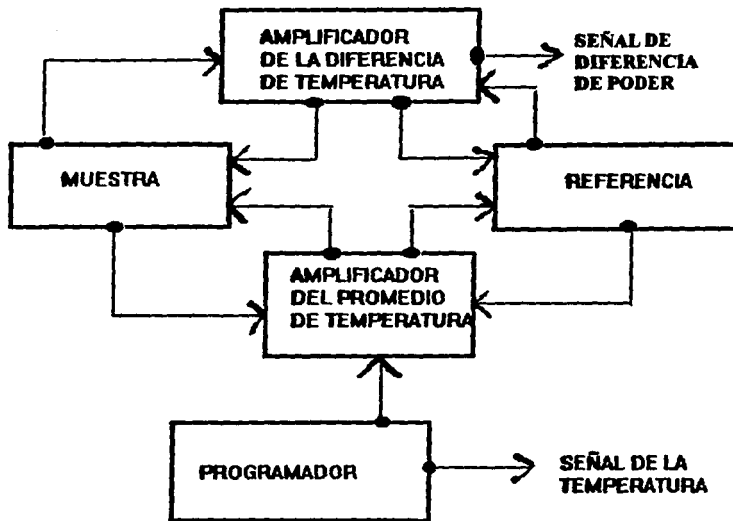
III.9. TECNICAS COMPLEMENTARIAS

Como técnicas complementarias para el presente estudio fueron empleadas la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), la Microscopía Electrónica (SEM), la Espectroscopía de Absorción Infrarroja (IR), Difracción de Rayos X y Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), todas ellas con el fin caracterizar los sistemas copoliméricos bajo estudio.

III.10. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es una técnica en la cual la diferencia de energía que recibe una sustancia determinada y un material de referencia se mide en función de la temperatura, mientras la sustancia y el material de referencia están sujetos a un programa controlado de temperatura. En calorimetría diferencial de barrido, se determina la diferencia de energía suministrada a la muestra y material de referencia (térmicamente inerte). El sistema consiste de dos calentadores separados, los cuales, mantienen la misma temperatura. Los termopares, determinan la temperatura a la que se llevan a cabo las transiciones ⁽⁷⁸⁻⁸¹⁾.

El calorímetro empleado para estas determinaciones fue un Perkin-Elmer DSC-7. El parámetro que interesa es la diferencia de energía suministrada a los calentadores $d\Delta q/dt$. Los instrumentos para DSC pueden analizar muestras de polímeros sólidos o fluidos, siempre y cuando se tenga buen contacto de la base con la muestra para que exista una buena conductividad térmica. Las muestras sólidas pueden ser láminas delgadas, polvos finos, cristales o granulados.



CORTE DE LA CELDA DSC PERKIN ELMER.

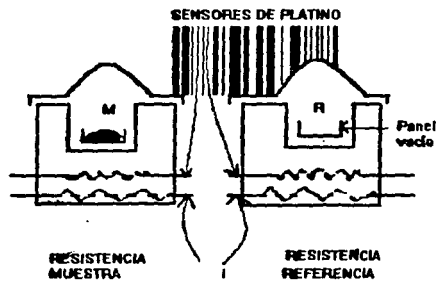


Figura III.10. Esquema general del Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).

Las recomendaciones generales seguidas para la preparación de muestras y su análisis por DSC fueron las siguientes:

- *El tamaño de la muestra debe ser de 0.3 a 0.8 mg.*
- *El calentamiento de 10 °C/min.*
- *La sensibilidad de 15 mw/cm.*
- *La atmósfera de nitrógeno con flujos de 50 ml/min.*
- *La calibración del equipo previo a su uso.*
- *Encapsulado de las muestras en sistemas cerrados.*

El intervalo de temperatura de trabajo es de 80 a 140°C, dentro del cual se pueden corroborar los resultados obtenidos por la técnica PAL en el mismo intervalo.

III.11. MICROSCOPIA ELECTRONICA (SEM).

Las observaciones microscópicas de las muestras, se hicieron utilizando un microscopio electrónico marca Jeol JSM-T20, del instituto de Materiales de la UNAM. Para el análisis de las películas injertadas y del PEBD puro, se colocaron en pequeños cilindros de aproximadamente 2 mm de diámetro. La muestra se fija en el cilindro aplicándole a éste un pequeño baño de pintura de plata de la marca Air Drying Silver Conductive Paint de alta pureza para microscopio electrónico. Se coloca el baño de pintura con una pequeña brocha en el cilindro soporte de la muestra. Posteriormente, se coloca sobre la pintura la muestra problema y se deja en reposo por un par de minutos. Una vez seca la pintura, se le dio un tratamiento a las muestras con un aparato denominado "Ion Sputter" de la marca Joel (JFC-1100), con el objeto

de darles un tratamiento con iones provenientes de una delgada laminilla de oro. Los cilindros con las muestras se colocaron en un revolver dentro de una cápsula de cristal, se le hizo vacío a dicha cápsula por espacio de 5 min. con el objeto de homogeneizar el sistema, se encendió el alto voltaje a 0.8 KV y el vacío se redujo a 11.5 mA. Concluida esta operación, se dejó ionizar las muestras por 5 min. Finalmente, se deja que el vacío se estabilice y luego de 2 o 3 min. se retira la cápsula de cristal de las muestras quedando estas listas para su análisis por SEM. Las fotografías obtenidas fueron tomadas con una amplificación de 3500 y todas las observaciones se hicieron a temperatura ambiente.

III.12. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION INFRAROJA (I.R.).

Con el fin de corroborar los cambios ocurridos en la estructura del material polimérico luego del proceso de copolimerización, se obtuvieron los espectros correspondientes de infrarrojo en un equipo Nicolet 510 FT-IR, de la Facultad de Química de la U.A.E.M.. Todas las muestras se trabajaron en forma de película por la técnica de ATR (Refractancia Total Atenuada).

III.13. DIFRACCION DE RAYOS X

La cristalinidad relativa de las muestras fue determinada por difracción de rayos-X. Para esto se analizaron películas de polietileno de baja densidad de los copolímeros de AA y MAA. Se uso un difractómetro Siemens D-500, acoplado a un tubo de rayos-X de anticátodo de cobre.

III.14. ANALISIS POR RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA (RPE)

La resonancia paramagnética electrónica (RPE), también llamada resonancia de espín del electrón, esta basada en el hecho de que los átomos, moléculas o fragmentos moleculares que tienen un número impar de electrones, exhiben propiedades magnéticas características, como son el momento magnético y el espín de los electrones impares que se encuentran alrededor del núcleo⁽⁶²⁾ y que estos pueden absorber microondas cuando se colocan dentro de un campo magnético intenso. El objetivo del empleo de esta técnica, fue determinar el tiempo de vida de los radicales libres formados en el PEBD luego de su irradiación, antes de ser sujetos a la reacción de injerto por el método indirecto. Las condiciones experimentales empleadas fueron:

PARAMETRO	UNIDADES
Intervalo de Barrido.	400 G
Campo Centrado.	2000 G
Constante de Tiempo.	3 seg
Tiempo de Barrido	16 min
Amplitud de Modulación.	2×10^0 G
Ganancia Recibida.	VARIABLE
Temperatura.	20°C
Potencia de Microonda.	20 mW
Frecuencia de Microonda.	9.51 GHz

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

En el presente trabajo se empleó la Técnica de Lapsos de Vida por Aniquilación del Positrón para investigar los cambios en la microestructura de las películas de polietileno de baja densidad (PEBD), modificadas con ácido acrílico y metacrílico a diferentes porcentajes de injerto. Esto se lleva a cabo a través del análisis de las variaciones de los parámetros de aniquilación del orto-Positronio: el lapso de vida, τ_3 , y su intensidad de formación I_3 , las cuales pueden ser atribuidas a los cambios en el volumen libre del polímero.

IV.1. EXPERIMENTOS DE ABSORCION

Las figuras IV.1 y IV.2 nos muestran los resultados correspondientes a la absorción de los diferentes monómeros puros AA y MAA en el sustrato polimérico PEBD. Los resultados están en función de los tiempos de contacto empleados en el experimento los cuales fueron: 1-12, 24, 48, 72, 96 y 120 horas. Las figuras IV.3 y IV.4 nos ilustran los resultados de la absorción de una solución 1:1 del monómero en función del tiempo de contacto. De igual manera, las figuras IV.5 y IV.6 nos muestran los porcentajes de absorción de una solución 1:1 con la adición de la sal de Mohr, en función del tiempo de contacto y todas ellas a los mismos tiempos que para los primeros experimentos.

Se puede ver en cada una de las figuras de manera general que al inicio del tiempo de

**% DE ABSORCION DE ACIDO ACRILICO
EN PELICULAS DE POLIETILENO**

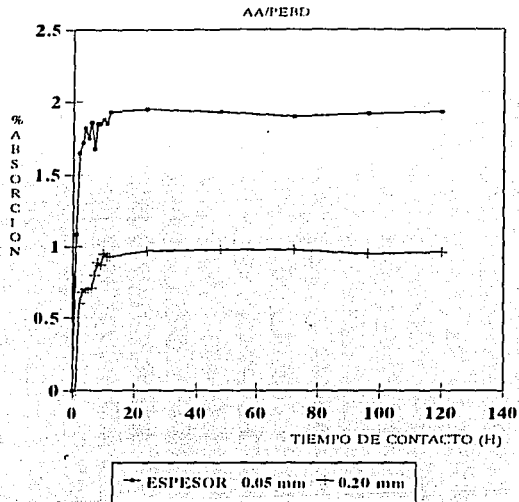


FIGURA IV.1

**% DE ABSORCION DE ACIDO METACRILICO
EN PELICULAS DE POLIETILENO**

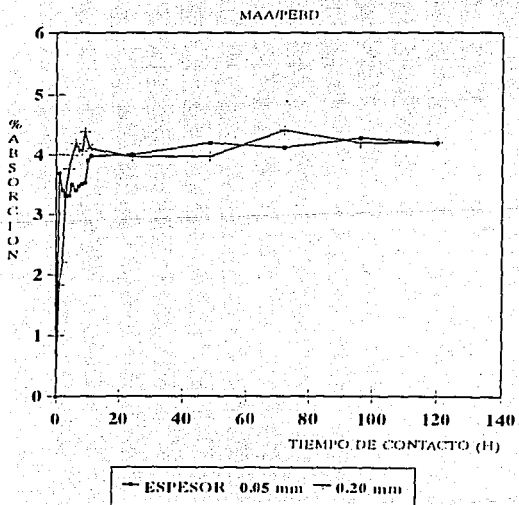


FIGURA IV.2

**% DE ABSORCION DE ACIDO ACRILICO
EN PELICULAS DE POLIETILENO**

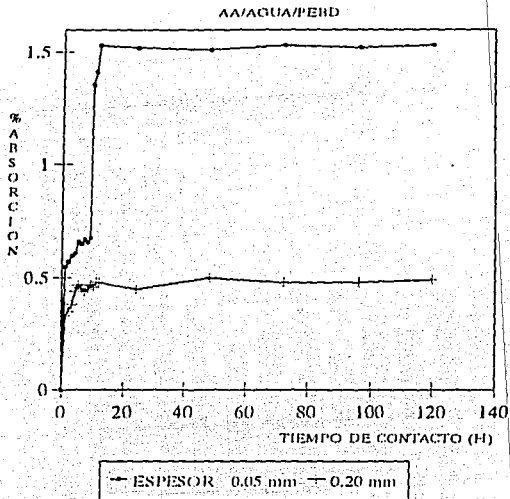


FIGURA IV.3

**% DE ABSORCION DE ACIDO METACRILICO
EN PELICULAS DE POLIETILENO**

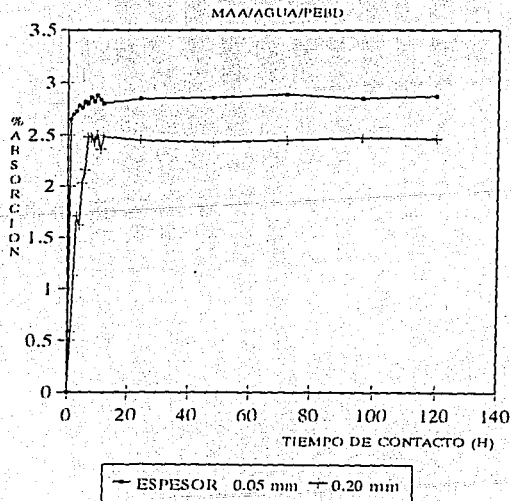


FIGURA IV.4

**% DE ABSORCION DE ACIDO ACRILICO
EN PELICULAS DE POLIETILENO**

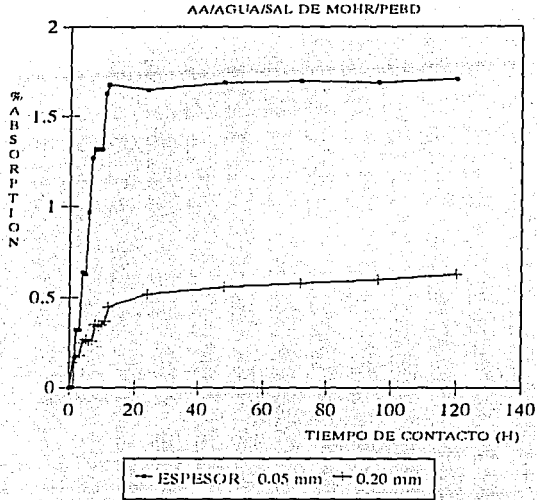


FIGURA IV.5

**% DE ABSORCION DE ACIDO METACRILICO
EN PELICULAS DE POLIETILENO**

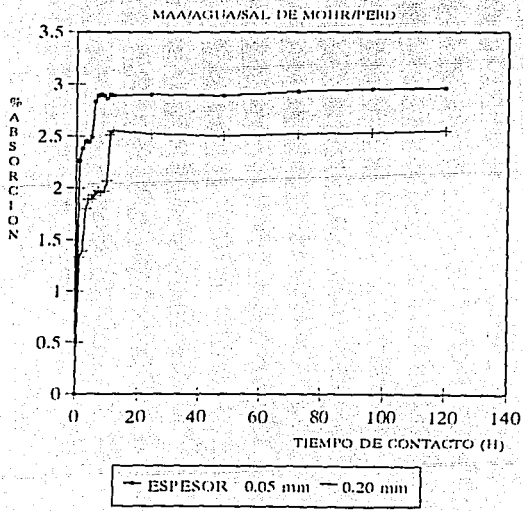


FIGURA IV.6

contacto el material polimérico tiende a absorber la solución correspondiente de manera gradual, y que cuando se llega al tiempo de contacto de 12 h en la mayoría de los casos, se alcanza un máximo en los porcentajes de absorción. De igual manera, se vio que para las películas de 0.05 mm de espesor, la absorción fue mayor en todos los casos independientemente del tipo de monómero. Las películas de espesor 0.20 mm, en todos los experimentos fue menor el porcentaje de absorción. Para el AA puro se obtuvo un resultado máximo de 1.8% para las películas de 0.05 mm y de 0.9% para las de 0.20 mm. Este valor disminuyó a medida que la solución fue diluida. Lo mismo ocurrió para los resultados del MAA, en donde con el monómero puro se obtuvo una absorción del 4% para las películas de 0.05 mm y de 4.3% para las de 0.20 mm. Estos valores también disminuyeron con la adición de agua a la solución. Los experimentos de absorción se realizaron variando en 10 unidades cada una de las soluciones empleadas partiendo del monómero puro (100%). Se observó que los mejores resultados fueron los obtenidos con soluciones 1:1 independientemente del tipo de monómero utilizado y, es por ello que estos experimentos son los que aquí se reproducen. Se decidió no emplear el monómero puro, debido a que posteriormente cuando se realizan los experimentos de injerto; la formación del homopolímero es muy elevada, lo cual inhibe la reacción de injerto. A esto se debe la necesidad de emplear la sal del sulfato ferroso de amonio hexa-hidratado conocida como sal de Mohr, dado que reduce de manera considerable la formación de homopolímero durante el proceso de injerto.

De todos estos resultados, se observa claramente una mayor afinidad del monómero MAA con el sustrato que la del AA. En el primer caso se alcanza 2.9% de absorción y para el segundo solamente 1.7% en las películas de espesor 0.05 mm. Un máximo de 2.5% en el caso

de las películas de 0.20 mm con MAA y un 0.4% para las de AA. Probablemente ésto sea el resultado de la presencia de un grupo metilo en el ácido metacrílico, el cual, le confiere mayor volumen a la molécula comparativamente con el volumen que le confiere el hidrógeno del ácido acrílico y es esto lo que le permite tener un mayor número de interacciones por fuerzas electrostáticas del tipo Van der Waals, las cuales tienen una mayor ocurrencia en los compuestos alifáticos. Esto se refleja de manera directa en los parámetros de solubilidad, los cuales de acuerdo con la literatura^[72], son más afines para el caso del sistema PEBD-MAA que para el sistema PEBD-AA.

IV.2. DETERMINACION DEL TIEMPO DE VIDA DE LOS RADICALES LIBRES EN PEBD, MEDIANTE EL EMPLEO DE LA RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA

En las figuras IV.7 y IV.8, se ilustra el decaimiento de los radicales libres formados en la película de polietileno, luego de su irradiación. En la primera figura, observamos que a medida que transcurre el tiempo en una muestra abierta de PEBD (de espesor 0.20 mm), presenta un decaimiento promedio de 5.29 %/día, en la segunda figura, cuando la película fue irradiada luego de ser degasificada y sellada la ampollera, nos muestra un decaimiento de 0.59 %/día. Los resultados obtenidos nos muestran claramente dos aspectos importantes para el proceso de injerto, el primero de ellos es que la presencia de oxígeno en las muestras nos produce (figura IV.7), una recombinación de los radicales libres formados en el material polimérico dando como resultado la formación de peróxidos en nuestro sistema, así como,

**RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA
RADICALES LIBRES DEL PEBD**

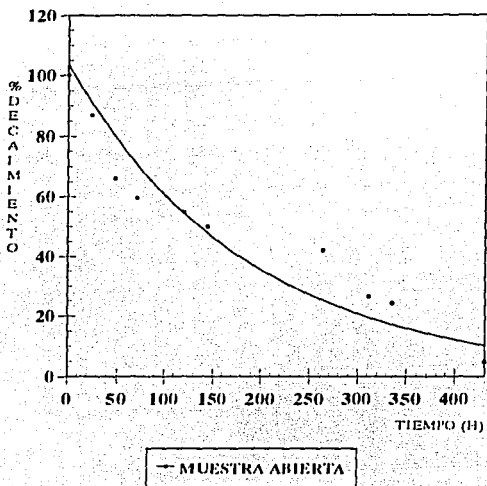


FIGURA IV.7

**RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA
RADICALES LIBRES DEL PEBD**

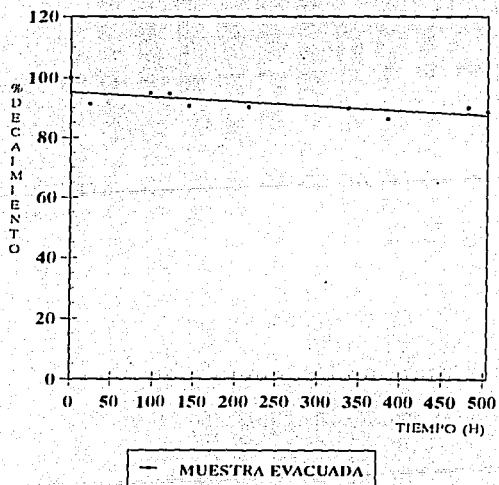


FIGURA IV.8

provocando un decaimiento rápido que no contribuye a la obtención de los porcentajes deseados de injerto. Por otro lado, esto concuerda con los resultados obtenidos mediante el empleo de la técnica PAL, en donde la presencia de oxígeno en las muestras trae como resultado una interacción del o-Ps con el oxígeno presente, produciendo esto variaciones importantes en las determinaciones experimentales y por consecuencia, cambios en los parámetros de aniquilación.

IV.3. INJERTO

Las figuras IV.9 y IV.10 nos muestran los resultados correspondientes a los experimentos realizados para el injerto del sustrato polimérico polietileno con los monómeros de ácido acrílico y metacrílico a una dosis única de 30 KGy. De los resultados obtenidos para ambos sistemas podemos observar de manera general la presencia del injerto a tiempos de contacto bajos, lo que nos indica resultados aceptables, y como se puede ver en cada una de estas gráficas existe una marcada diferencia entre los porcentajes de injerto del MAA y los obtenidos para el AA. Este efecto que se esperaba que ocurriera de acuerdo a los resultados obtenidos en los experimentos de absorción.

Un aspecto interesante, fue el observar las diferencias en los porcentajes de injerto para ambos sistemas dentro de los cuales se pudo comprobar en el caso del sistema PEBD/MAA, un rápido incremento en los porcentajes de injerto a bajos tiempos de contacto, comportamiento que difiere del sistema PEBD/AA. Se puede ver también, que para cada sistema, el comportamiento entre las dos presentaciones del polímero empleadas resultan ser diferentes, es decir, a tiempos de contacto entre 1 y 6 h, para el ácido metacrílico se alcanza un máximo de 17.62%

**% DE INJERTO DE ACIDO ACRILICO
EN PELICULAS DE POLIETILENO**

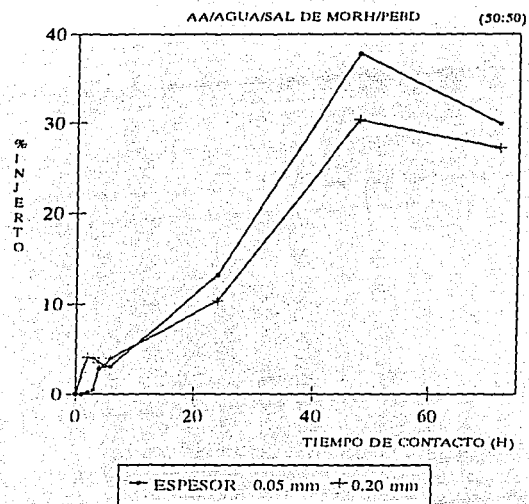


FIGURA IV.9

**% DE INJERTO DE ACIDO METACRILICO
EN PELICULAS DE POLIETILENO**

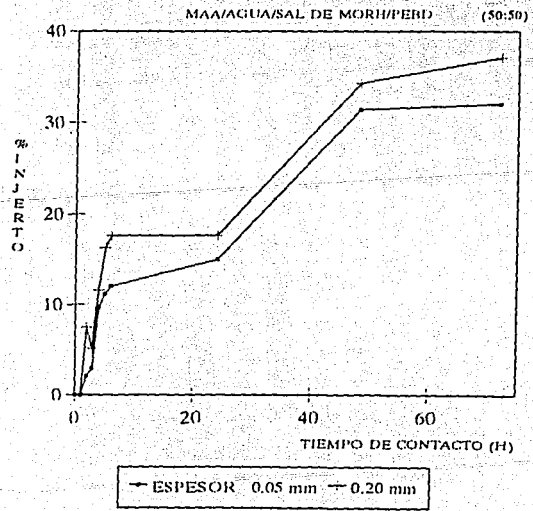


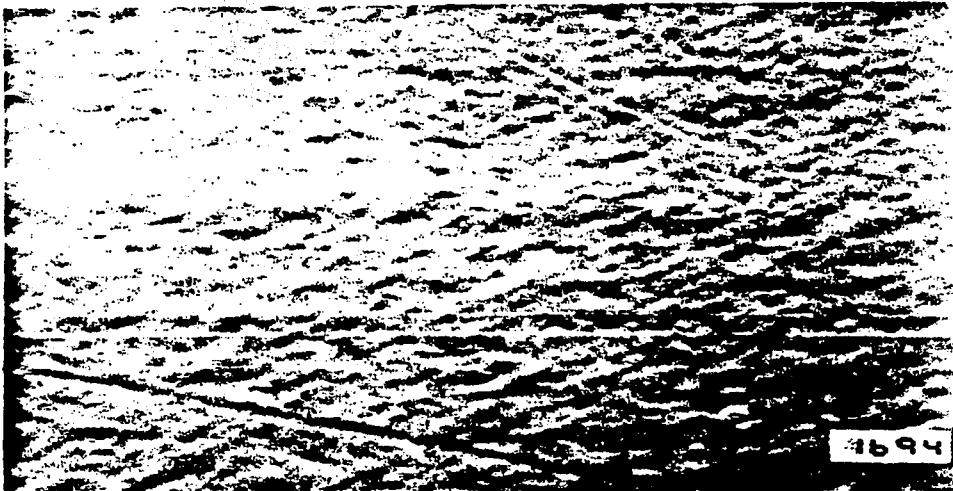
FIGURA IV.10

para la película de 0.20 mm y de 12.05 % para la de 0.05 mm, posteriormente, a tiempos de 48 h de contacto se observó un mayor porcentaje de injerto para las películas de 0.20 mm de 34.27% y de 31.41 % para las de 0.05 mm. Finalmente a 72 h, se alcanzó un 37.78% para 0.20 mm y 32.01 para 0.05 mm en este sistema. En el caso del AA, se observa que a los mismos tiempos de contacto de 1 a 6 h, se obtienen porcentajes de injerto de 3.95% para un espesor de 0.20 mm y 3.21 para el de 0.05 mm, a 48 h el mayor porcentaje de injerto correspondió a la película de 0.05 mm obteniéndose un máximo de 37.81 % y de 30.39% para la de 0.20 mm. Posteriormente, a las 72 h de contacto el porcentaje de injerto muestra un decremento para ambos espesores quedando en 29.98% para la película de 0.05 mm y 27.22% para la de 0.20 mm.

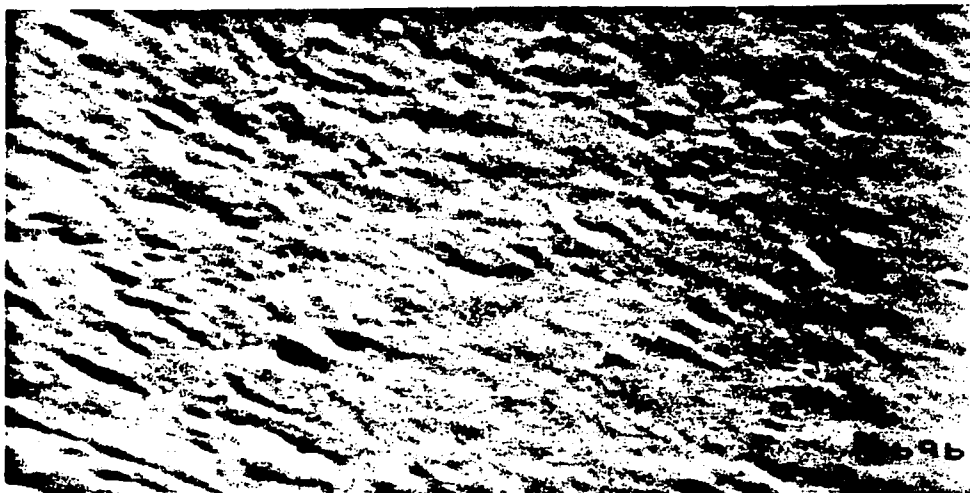
Una posible explicación para este comportamiento puede ser, el mayor poder de penetración en el sustrato polimérico por parte del monómero MAA, además de la formación de un radical libre terciario en el monómero de MAA el cual se forma más fácilmente que el radical libre secundario formado en el AA. Aunado a la facilidad de formación, el radical libre terciario es más estable y esto le permite tener un mayor tiempo de vida lo cual se traduce en una mayor interacción monómero-polímero, generando así, más sitios activos que dan origen a la creación de un mayor número de cadenas injertadas.

IV.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA

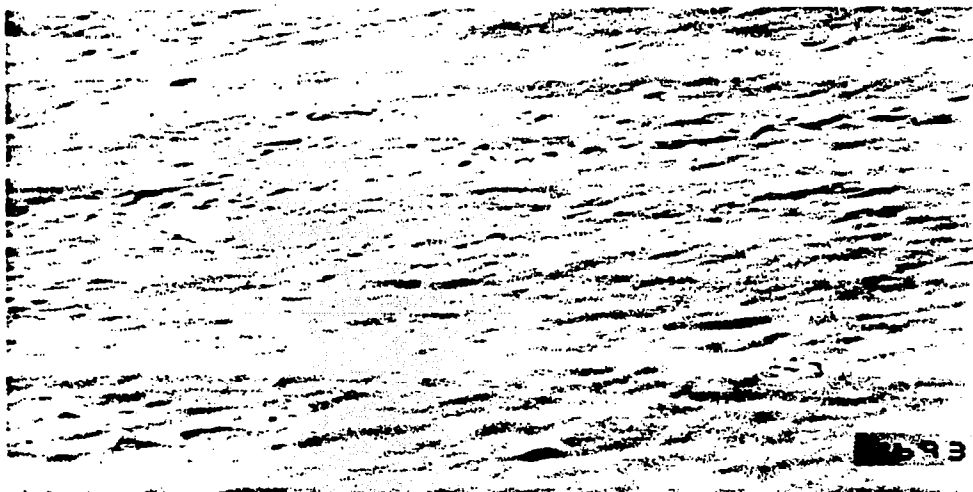
Una vez realizadas las reacciones de injerto sobre las películas de PEBD con los monómeros AA y MAA, se obtuvieron las fotomicrografías correspondientes de los copolímeros



Fotomicrografia 1 (3500) : Polietileno de baja densidad puro, 0.05 mm.



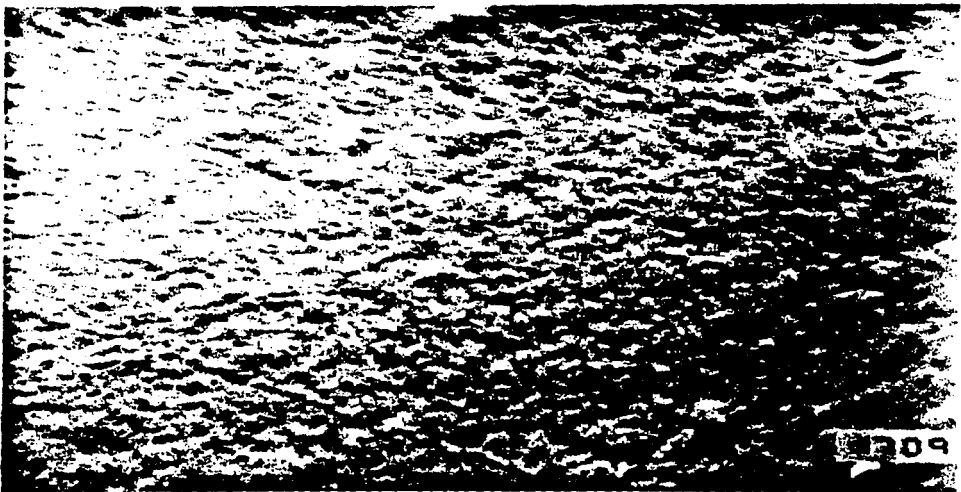
Fotomicrografia 2 (3500) : PEBD-i-AA 4.09 %, 0.20 mm.



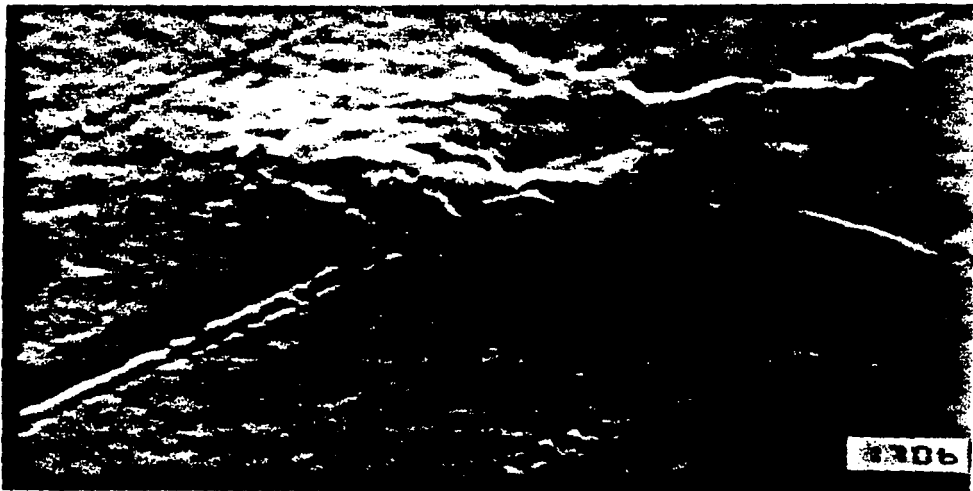
Fotomicrografia 3 (3500) : PEBD-i-AA 10.40 %, 0.20 mm.



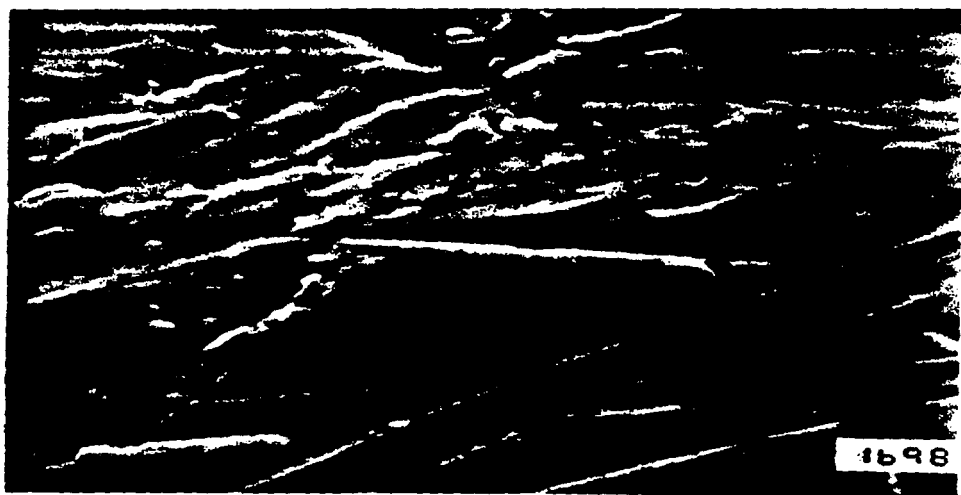
Fotomicrografia 4 (3500) : PEBD-i-AA 39.7 %, 0.05 mm.



Fotomicrografia 5 (3500) : PEBD-i-MAA 4.96 %, 0.05 mm.



Fotomicrografia 6 (3500) : PEBD-i-MAA 17.62 %, 0.20 mm.



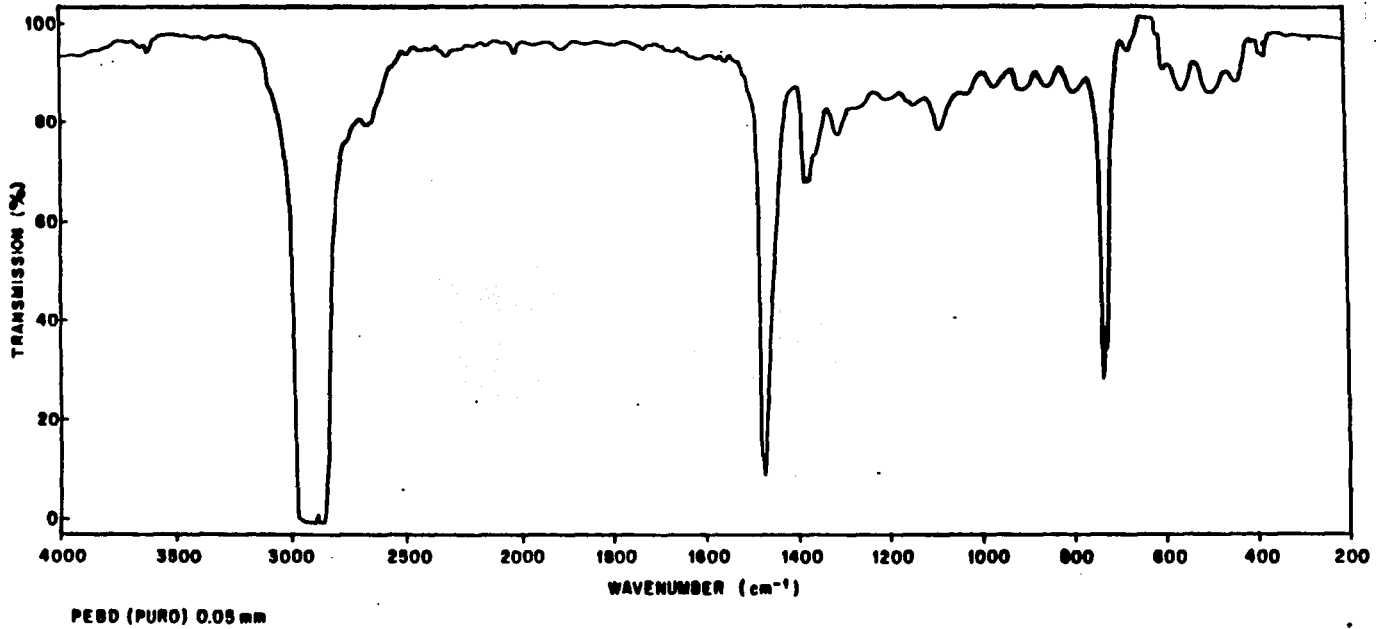
Fotomicrografia 7 (3500) : PEBD-i-MAA 37.81 %, 0.05 mm.

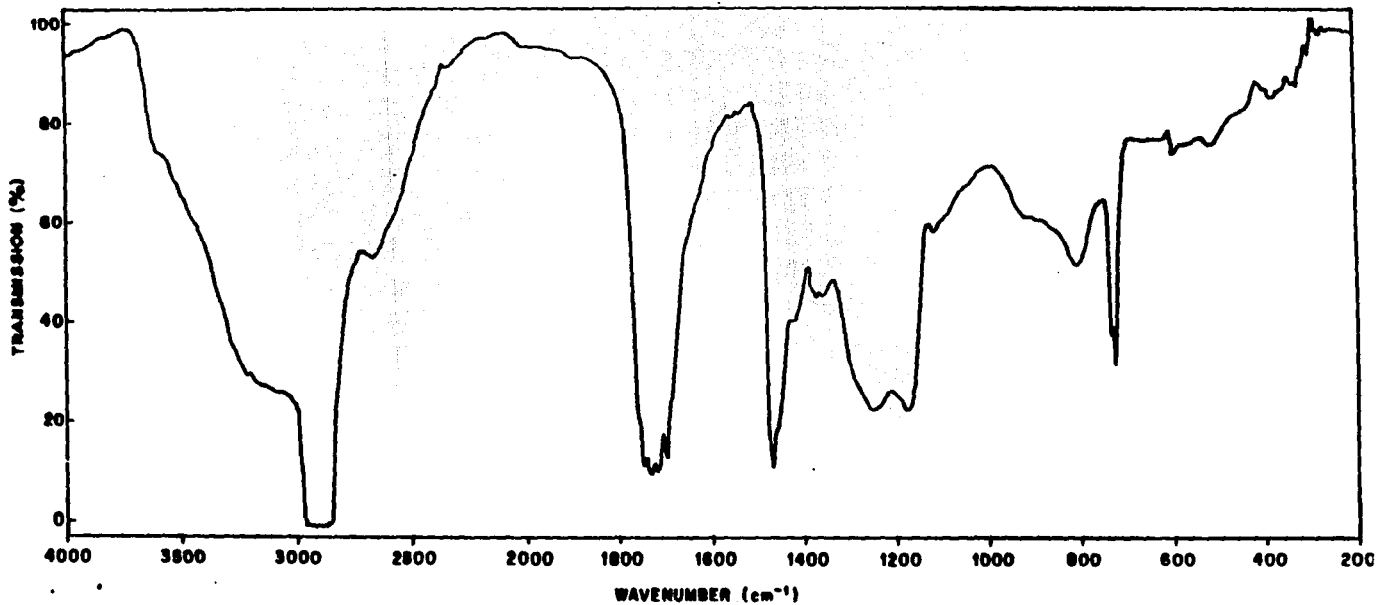
formados. En la fotomicrografía 1, se puede apreciar la textura del PEBD puro. Las siguientes 3 fotomicrografías (2,3 y 4) corresponden a los copolímeros de AA con 4.09, 10.4 y 39.7 % de injerto respectivamente y se pudo observar, que a medida que la película presenta un mayor porcentaje de injerto, existe un cambio significativo en la textura.

Por otro lado, las fotomicrografías 5,6 y 7, corresponden a los injertos con MAA de 4.96, 17.62 y 37.81 % respectivamente. En ellas, al igual que en las anteriores, se aprecia claramente un cambio en la textura del sustrato polimérico que confirma que efectivamente se modificó la película de PEBD por efecto de la reacción de injerto, aún después del tratamiento respectivo para eliminar el homopolímero formado en la superficie del material.

IV.5. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

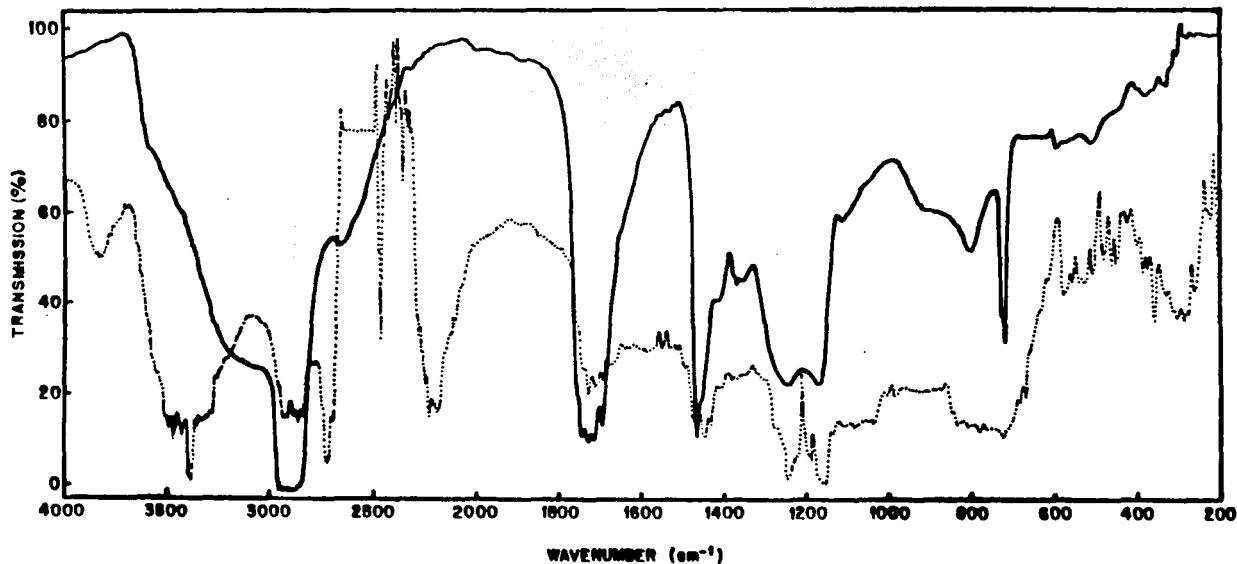
La espectroscopía de absorción infrarroja, se empleó para verificar la presencia del injerto en el sustrato polimérico. El espectro 1 corresponde al polietileno de baja densidad puro, el cual muestra las bandas características de este polímero. En la región de los $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ aparece la banda correspondiente a los movimientos simétricos y asimétricos de la ligadura C-H de los metilenos. En aproximadamente 1470 cm^{-1} , está la banda correspondiente a los movimientos de tijera de los metilenos y en 720 cm^{-1} aparece una banda característica que se presenta cuando hay más de 4 metilenos unidos. El espectro 2, corresponde al copolímero de injerto PEBD/AA con un 14.79% de injerto, que la banda característica del sustrato polimérico se ve afectada por la aparición de bandas gruesas y anchas características de ácidos carboxílicos, las cuales se presentan en: $3000-2500\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al grupo carboxilo; $1700-1690\text{ cm}^{-1}$





70

Espectro 2.- Copolímero de injerto PEBD/AA (14.79 %).



Espectro 3.- Copolímero de injerto PEBD/AA (14.79 %), tratado con deuterio.

correspondientes al grupo carbonilo; 1420 y 1300 a 1200 cm^{-1} correspondientes a un acoplamiento de flexión del grupo OH. El espectro 3 nos muestra una evidencia adicional de la presencia del injerto, en el cual el copolímero de injerto fue tratado con agua deuterada, dado que el intercambio isotópico con deuterio en el enlace, normalmente decrementa todas las frecuencias debido al efecto de masa. El intento para asignar los valores de frecuencia de la molécula que se examina, se ha obtenido estudiando el espectro de la especie en la cual uno o más átomos son reemplazados por el isótopo. Este procedimiento no altera la fuerza de enlace de los átomos individuales; sin embargo, debido a la diferencia de masa de la especie isotópica, cambian las frecuencias de vibración en el espectro resultante. Los grupos hidroxilos se intercambian rápidamente con el D_2O para producir grupos deuteróxilos que generan bandas de absorción a frecuencias que se desplazan a valores más bajos que sus correspondientes OH.

De todo lo anterior, podemos confirmar la presencia del injerto en las películas para ambos sistemas copoliméricos y los cambios en la estructura del PEBD no sólo se deben a reacciones de entrecruzamiento en el material polimérico originadas por el proceso de irradiación.

IV.6. DENSIDAD, TEMPERATURA DE FUSION Y ENTALPIA

La densidad de las películas fue determinada mediante la técnica de gradiente de densidad, conforme a la norma ASTM-D1505^(78,80,81). El método está basado en la observación del nivel al cual una muestra se sumerge en una columna de líquido que tiene cierto gradiente de densidad, comparándola con estándares de densidad conocida. La precisión del método es

mayor al 0.05%. Las películas injertadas con los diferentes ácidos fueron preparadas para la determinación de su densidad. Las figuras IV.11 y IV.12 nos muestran los resultados obtenidos para el sistema injertado con AA y para la serie correspondiente al espesor 0.05 mm. La densidad determinada para este tipo de película fue de 0.92 a 0.95 g/ml. Para las películas de 0.20 mm de espesor, fue de 0.92 a 0.93 g/ml. En ambos casos se observó que la densidad aumenta conforme se incrementa la cantidad de AA en la película. Del mismo modo para el sistema de MAA (figuras IV.13 y IV.14), en ambos espesores se observa la misma tendencia, un aumento que va de 0.92 a 0.94 g/ml para el espesor de 0.05 mm y de 0.92 a 0.93 para el de 0.20 mm, de igual manera que para el sistema de AA, este también aumenta con la cantidad de MAA presente en la película. De lo anterior, podemos concluir que la presencia de moléculas de ácido incrementa la densidad de las películas de manera proporcional al porcentaje de injerto de las mismas.

La determinación de la temperatura de fusión de las películas injertadas que se muestra en las figuras IV.15 a IV.18, se obtuvo mediante el empleo de un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC), 1-B Perkin Elmer. Esta se determinó con el objeto de verificar los cambios en la fusión del material polimérico provocados por la presencia del injerto. El calentamiento del equipo para estas determinaciones fue de 10°C/min y el intervalo de temperatura estudiado fue de 293 a 393°K. Como se observa en estas figuras, la variación en ambos sistemas PEBD/AA y PEBD/MAA no fue drástica, en el primer caso para las películas de espesor 0.05 mm a medida que se incrementó el porcentaje de injerto se observa una pequeña disminución en los valores correspondientes a la fusión (T_m), dado que originalmente se registró un valor de 378°K para el PEBD puro y con un 29% de injerto de AA se tiene una T_m de 377.5°K, lo

**DENSIDAD DE PELICULAS DE
PEBD INJERTADAS CON AA**

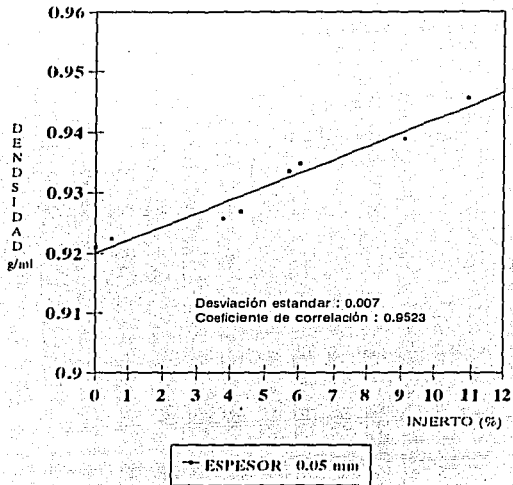


FIGURA IV.11

**DENSIDAD DE PELICULAS DE
PEBD INJERTADAS CON AA**

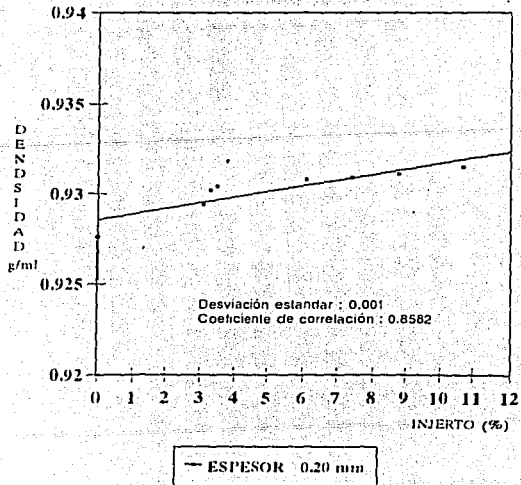


FIGURA IV.12

DENSIDAD DE PELICULAS DE PEBD INJERTADAS CON MAA

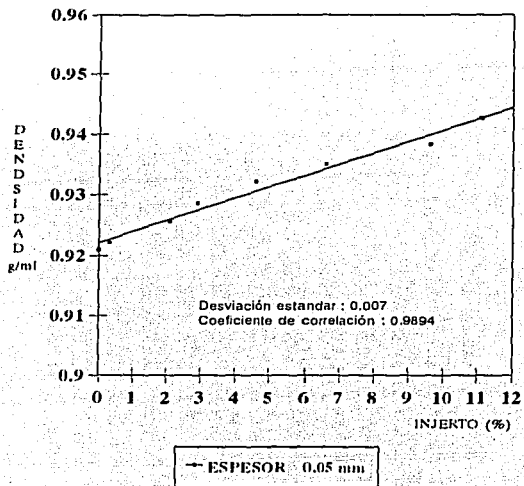


FIGURA IV.13

DENSIDAD DE PELICULAS DE PEBD INJERTADAS CON MAA

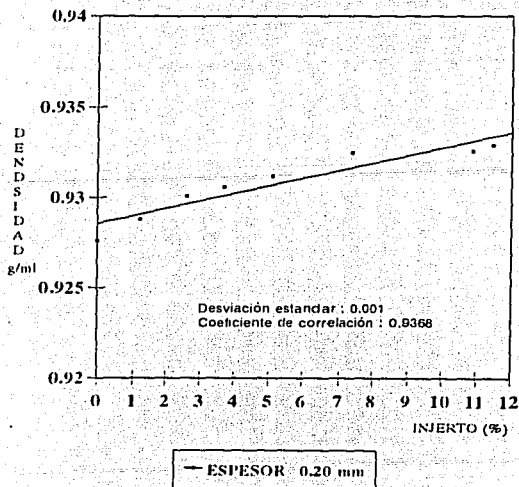


FIGURA IV.14

**TEMPERATURA DE FUSION DE
PELICULAS DE AA/PEBD**

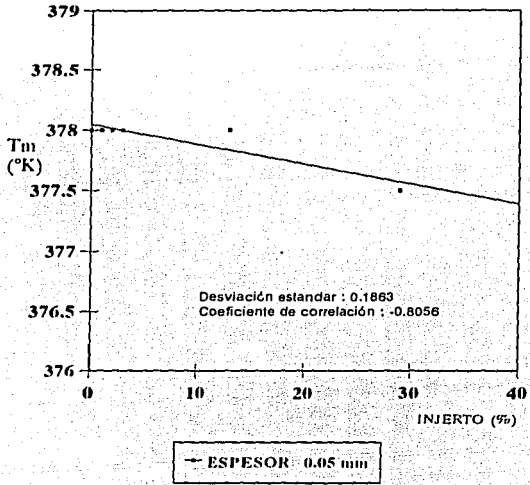


FIGURA IV.15

**TEMPERATURA DE FUSION DE
PELICULAS DE AA/PEBD**

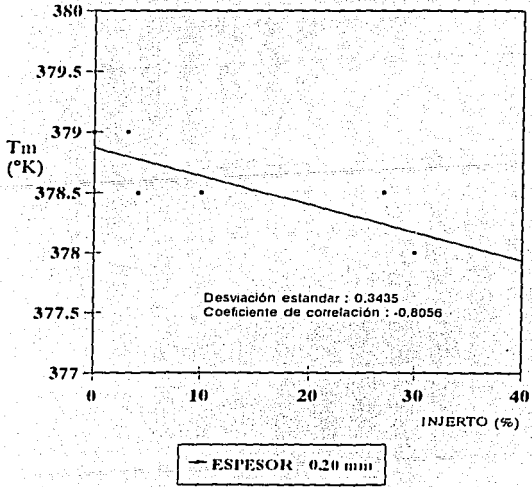


FIGURA IV.16

TEMPERATURA DE FUSION DE PELICULAS DE MAA/PEBD

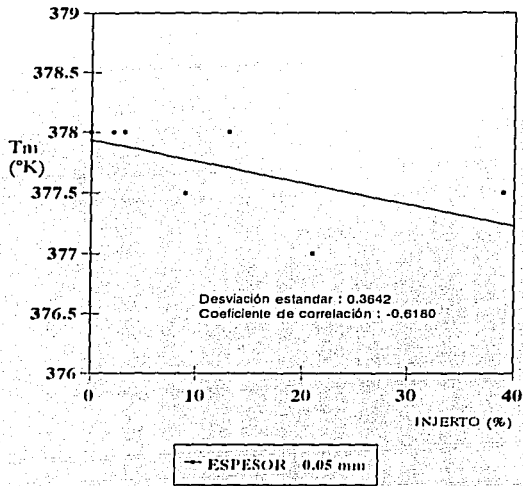


FIGURA IV.17

TEMPERATURA DE FUSION DE PELICULAS DE MAA/PEBD

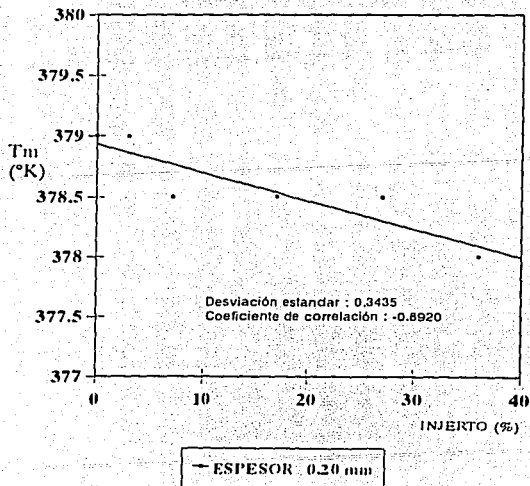


FIGURA IV.18

que representa tan sólo 0.5°K de diferencia. Para las películas de espesor 0.20 mm, la variación fue de 379°K para el PEBD puro y 378°K con un 30% de injerto de AA, lo que representa 1°K entre ambas. De la misma manera se determinaron las temperaturas de fusión para las películas injertadas con MAA, y el resultado fue muy similar, para las de espesor 0.05 mm de 378°K disminuyó a 377.5°K con un 30% de injerto, para las de 0.20 mm de espesor, de 379°K disminuyó a 378°K con un porcentaje de 36% de MAA. De lo anterior, podemos decir que lo que se pretendió en una primera instancia, era el verificar la presencia de los injertos de AA ó MAA en el sustrato polimérico mediante la variación en la T_m de las películas injertadas. De igual manera, en las figuras IV.19 a IV.22 se muestran los resultados correspondientes a los valores de la entalpía de fusión de las películas con diferentes grados de injerto. Estos valores fueron calculados mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_f \times A_1 \times P_{ref}}{A_2 \times P_m}$$

en donde

- ΔH_f = calor de fusión de la referencia, Indio
- A_1 = área calculada con planimetro del PEBD
- P_{ref} = peso de la referencia, Indio
- A_2 = área (Indio)
- P_m = peso de la muestra, PEBD

De los resultados obtenidos, se aprecia en las figuras una pequeña disminución en los valores de la entalpía. Para el caso de AA injertado en las películas de 0.05 mm, tenemos que en el sustrato polimérico puro, su valor en cal/g fue de 12.5 y este decreció ligeramente a

**ENTALPIA DE FUSION DE PELICULAS
INJERTADAS CON AA/PEBD**

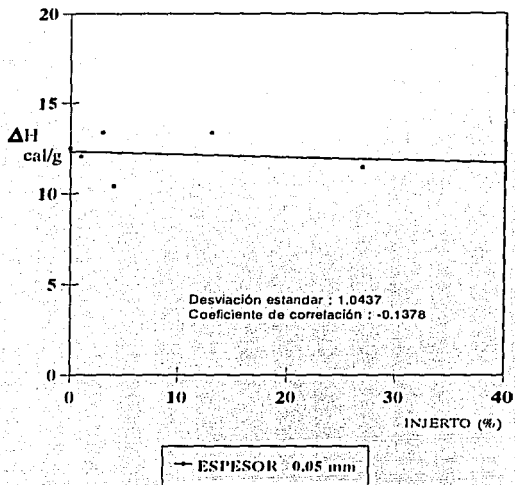


FIGURA IV.19

**ENTALPIA DE FUSION DE PELICULAS
INJERTADAS CON AA/PEBD**

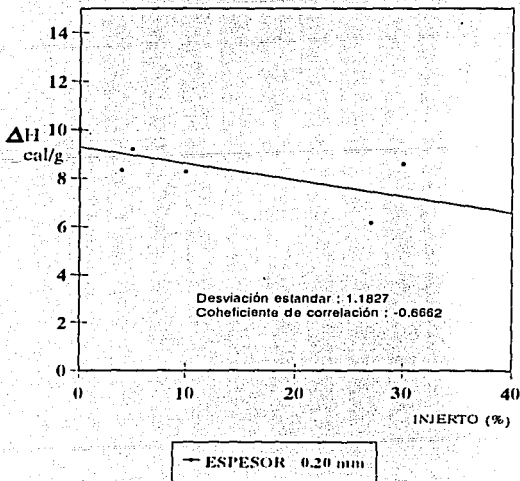


FIGURA IV.20

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

**ENTALPIA DE FUSION DE PELICULAS
INJERTADAS CON MAA/PEBD**

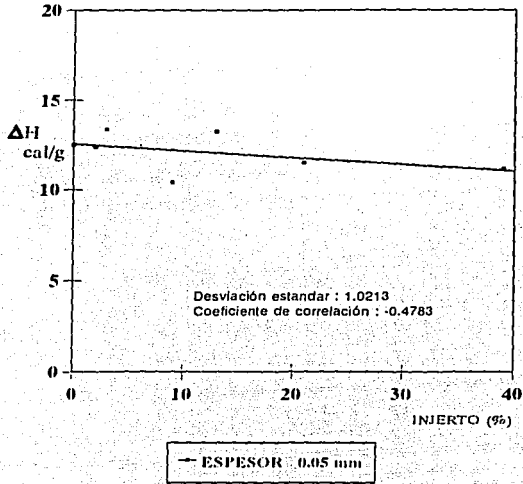


FIGURA IV.21

**ENTALPIA DE FUSION DE PELICULAS
INJERTADAS CON MAA/PEBD**

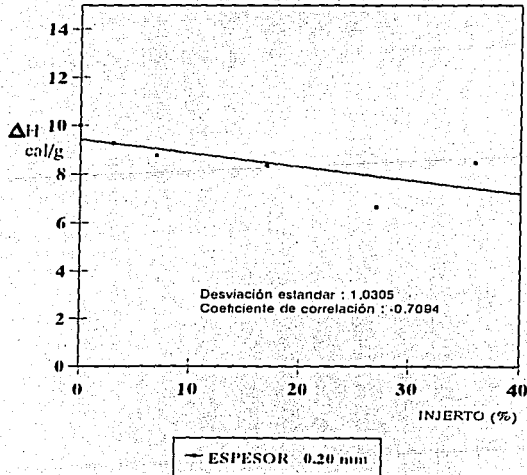


FIGURA IV.22

medida que se incrementó el porcentaje de injerto, obteniéndose un valor de 11.46 cal/g para 27% de injerto. De igual manera para el espesor 0.20 mm el valor original para el PEBD fue de 10.02 cal/g y cuando se alcanzó un 30% de injerto, este disminuyó hasta 8.59 cal/g.

De la misma forma, los resultados obtenidos para el sistema PEBD/MAA nos muestran un decremento en los valores de la entalpía: a medida que aumenta el % de injerto, para las películas de 0.05 mm los valores decrecieron de 12.5 cal/g para el PEBD puro, a 11.15 para un injerto de 39%. Igualmente para las películas de 0.20 mm se observó la misma tendencia, inició con un valor de 10.02 cal/g para el PEBD y con un 36% de injerto se obtuvo un valor de 8.47 cal/g. De todo lo anterior podemos decir que efectivamente las películas de PEBD se modificaron con la presencia de los ácidos acrílico y metacrílico, lo cual se comprueba directamente con los resultados obtenidos por DSC como se mostró en estas figuras en donde la T_m como ΔH muestran variaciones importantes que confirman la presencia del injerto.

IV.7. ESPECTROSCOPIA POR ANIQUILACION DEL POSITRON

Como se mencionó en la parte experimental, para cada una de las películas estudiadas se obtuvieron los espectros de lapsos de vida del positrón, en el intervalo de temperatura de 80 a 140°C. El intervalo de temperatura se seleccionó en función de las transiciones de fase T_g y/o T_m que se presentan en el PEBD y las de los monómeros⁽⁷⁴⁾. Se seleccionó un intervalo de temperatura en donde ocurre la fusión del polietileno (T_m ; 105 = 125°C). Los espectros se obtuvieron por triplicado con el objeto de obtener resultados más confiables (0.5 % de error), en cuanto a las transiciones que se determinaron en los mismos. A continuación se presentan

los espectros más representativos de una serie de experimentos, en donde se tiene toda una variedad de películas modificadas con los diferentes monómeros empleados en este trabajo con intervalos de porcentajes de injerto que van desde un 1 % hasta 40 %, aproximadamente.

En el análisis de los espectros de Aniquilación del positrón realizado para tres componentes, se observó que los lapsos de vida y las intensidades de formación de las dos primeras exponenciales no cambian apreciablemente en función de la temperatura, para ninguna de las películas estudiadas. Sin embargo, los parámetros asociados con la componente de vida larga τ_3 e I_3 exhibieron cambios significativos con la temperatura, por lo que son la base de la presentación de los resultados y de la discusión.

Las figuras IV.23 y IV.25 nos muestran la variación del lapso de vida del o-Ps, τ_3 en función de la temperatura, para el análisis realizado a intervalos de 5°C para ambos espesores de las películas de PEBD. En ambas figuras se puede apreciar que los valores de τ_3 desde su inicio aumentan conforme se incrementa la temperatura. Cuando se alcanza una temperatura de 105°C se observa claramente el inicio de una transición que termina a los 110°C y que se atribuye a la temperatura de fusión (T_m) del PEBD. Posteriormente, a medida que se incrementa la temperatura hasta alcanzar los 140°C, se observa que τ_3 continúa aumentando, lo que nos indica que luego de la fusión la microestructura del PEBD pierde completamente su cristalinidad.

Las figuras IV.24 y IV.26 muestran que los valores de I_3 en general, exhiben un ligero incremento en el intervalo de temperatura de 80 a 105°C, punto en donde cambia drásticamente de un 32.2 % hasta un valor de 35.6 % a una temperatura de 120°C. A partir de esta temperatura los resultados muestran un ligero incremento hasta el final del intervalo a 140°C.

TRANSICIONES DE FASE DE PEBD

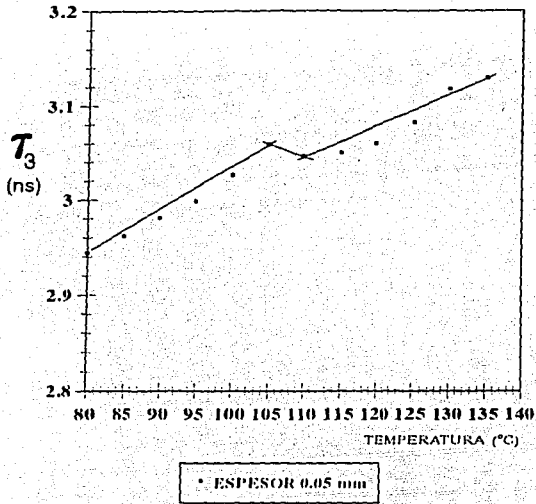


FIGURA IV.23

TRANSICIONES DE FASE DE PEBD

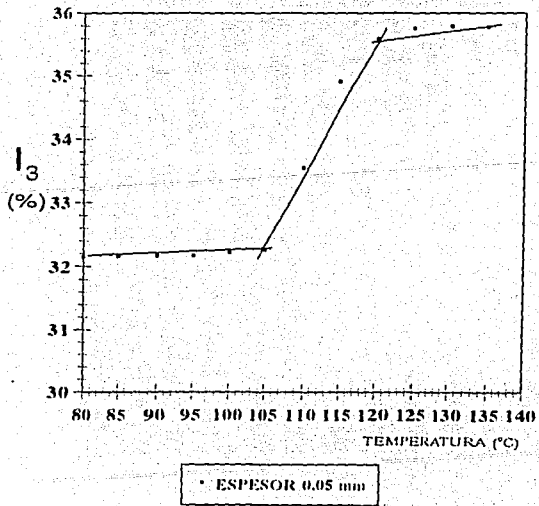


FIGURA IV.24

TRANSICIONES DE FASE DE PEBD

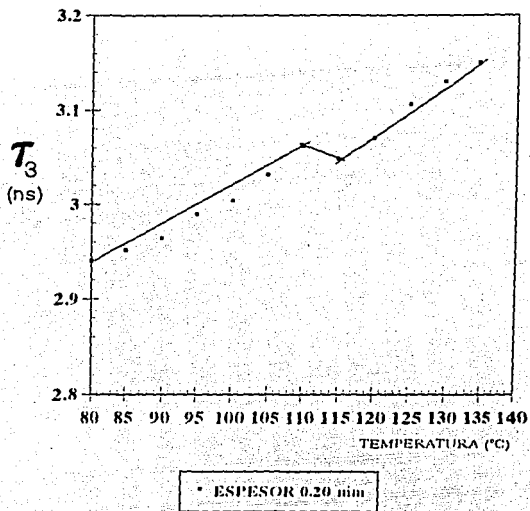


FIGURA IV.25

TRANSICIONES DE FASE DE PEBD

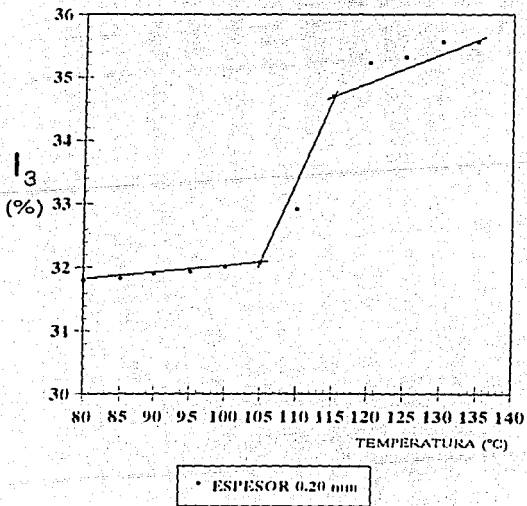


FIGURA IV.26

Estos resultados son la base para las determinaciones de las transiciones presentes en los copolímeros PEBD-i-AA y PEBD-i-MAA dado que, las transiciones obtenidas nos reflejan un cambio en la estructura del material en estudio.

En el análisis térmico realizado a las películas de PEBD injertadas con AA, cada 5°C en un intervalo de temperatura de 80 a 135°C, dos transiciones fueron obtenidas, las cuales se registran en ambos parámetros de aniquilación en función de la temperatura. Para τ_3 e I_3 los resultados se muestran de las figuras IV.27 a la IV.44. De manera general se observa que para los valores de τ_3 vs. temperatura, la primera transición se presenta a los 95°C, temperatura a la que la pendiente de la línea cambia hasta un valor de 100°C y en este punto nuevamente se ve un incremento en los valores de τ_3 hasta alcanzar una temperatura de 110~115°C, temperatura en la cual se presenta una segunda transición de fase. A partir de este momento, el incremento en este parámetro es ligeramente marcado, ya que como se sabe el material polimérico sufre un desorden continuo en su estructura por arriba de su temperatura de fusión.

El comportamiento del parámetro I_3 en función de la temperatura nos muestra una primera transición entre 90~95°C y posteriormente conforme aumenta la temperatura, se presenta una segunda transición en la temperatura de 110°C. A partir de ese momento el valor de I_3 se mantiene con poca variación.

Estas variaciones reflejadas en los parámetros de aniquilación τ_3 e I_3 , en todas las películas de PEBD-i-AA independientemente de los % de injerto (1.77, 4.09, 10.40, 12.74, 14.79, 22.27, 29.48, 30.39 y 39.70%), nos representan los cambios en la microestructura del material polimérico bajo estudio, no importando el espesor de la película.

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 1.77%**

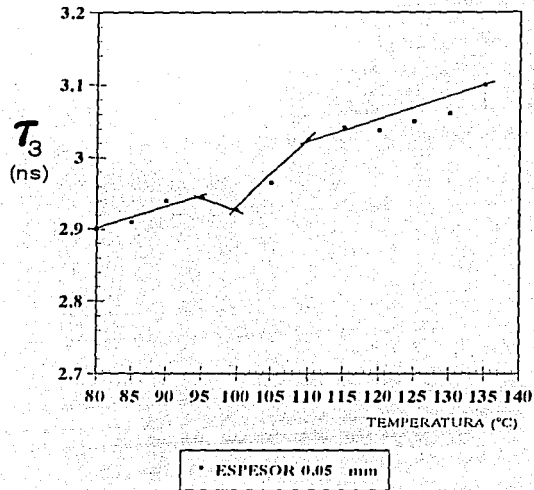


FIGURA IV.27

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 1.77%**

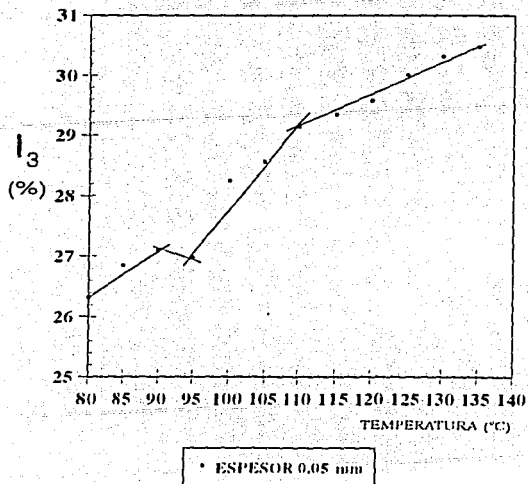


FIGURA IV.28

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 4.09%**

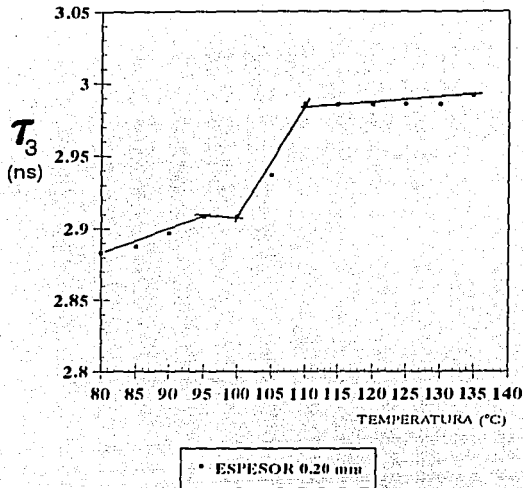


FIGURA IV.29

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 4.09%**

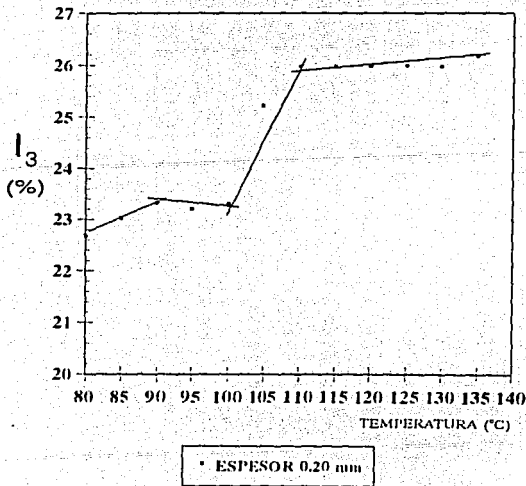
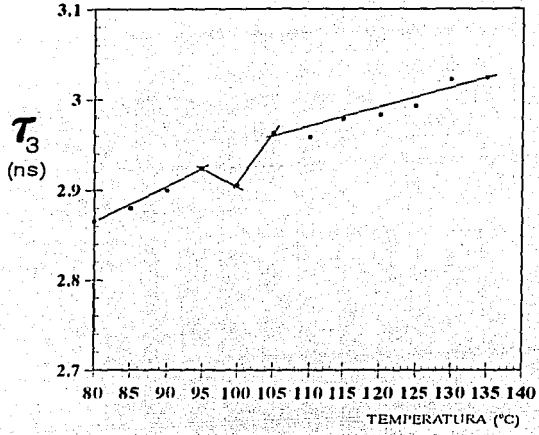


FIGURA IV.30

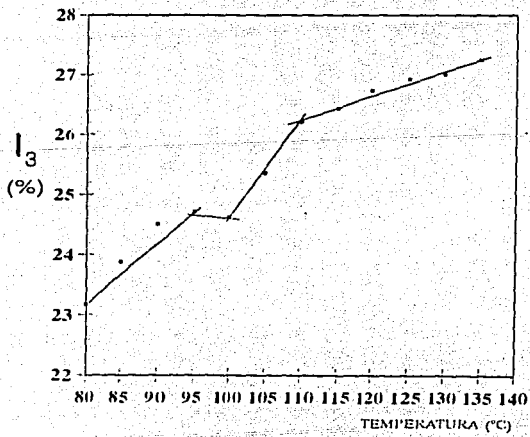
**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 10.40%**



• ESPESOR 0.20 mm

FIGURA IV.31

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 10.40%**



• ESPESOR 0.20 mm

FIGURA IV.32

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 12.74%**

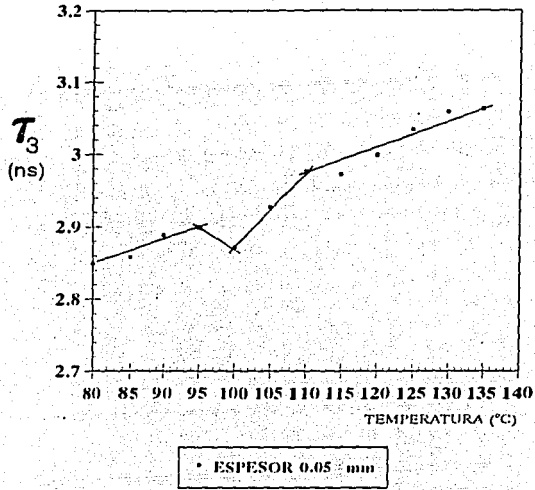


FIGURA IV.33

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 12.74%**

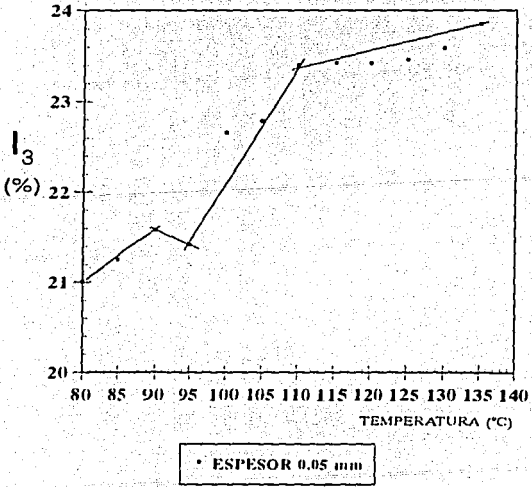
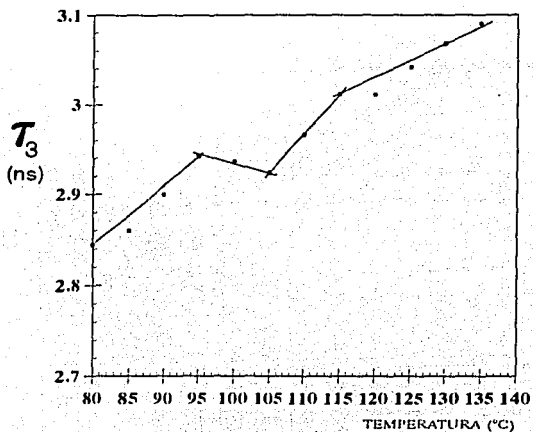


FIGURA IV.34

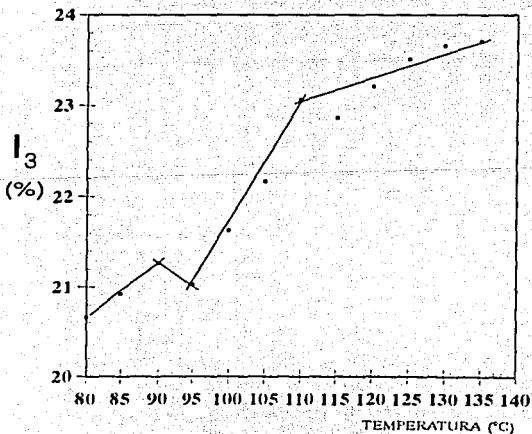
**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 14.79%**



• ESPESOR 0.05 mm

FIGURA IV.35

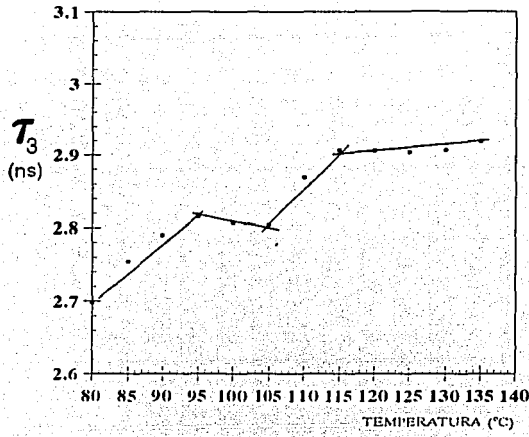
**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 14.79%**



• ESPESOR 0.05 mm

FIGURA IV.36

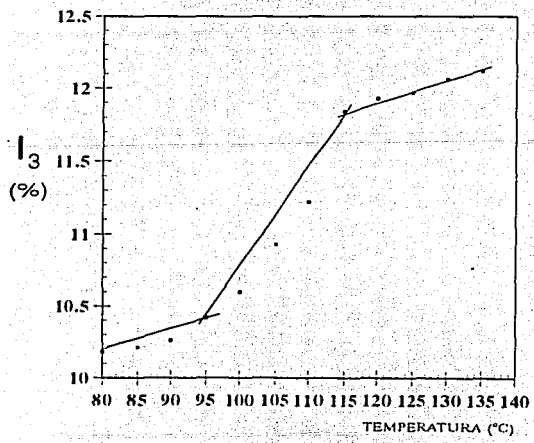
**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 22.27%**



• ESPESOR 0.20 mm

FIGURA IV.37

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 22.27%**



• ESPESOR 0.20 mm

FIGURA IV.38

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 29.48%**

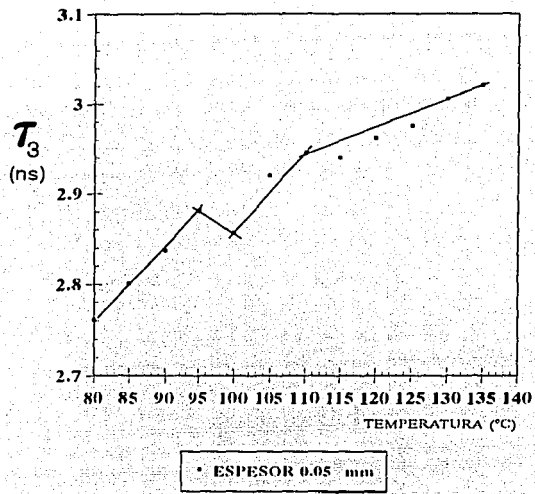


FIGURA IV.39

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 29.48%**

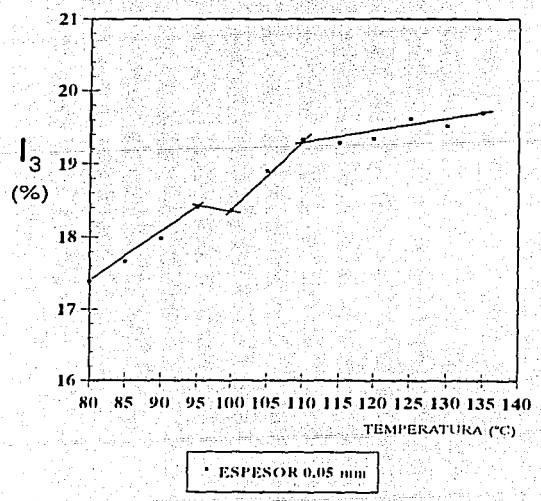


FIGURA IV.40

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 30.39%**

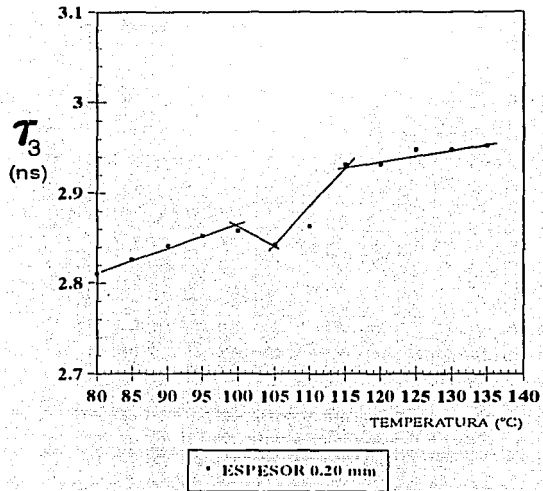


FIGURA IV.41

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 30.39%**

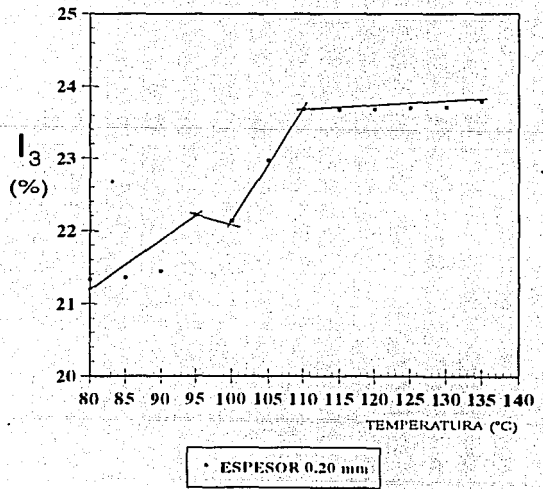
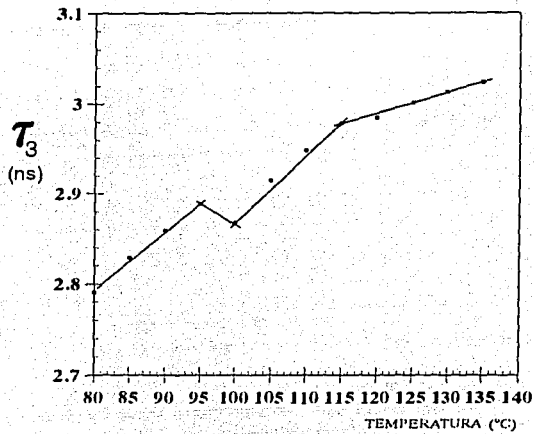


FIGURA IV.42

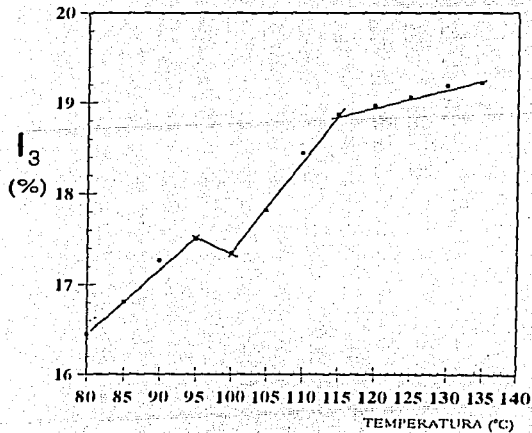
**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 39.70%**



• ESPESOR 0.05 mm

FIGURA IV.43

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-AA 39.70%**



• ESPESOR 0.05 mm

FIGURA IV.44

Por otro lado, se seleccionaron al azar solamente algunos de los sistemas copoliméricos más representativos tanto en el sistema PEBD/AA como PEBD/MAA, reproduciendo los resultados para cada uno de ellos al menos en 3 ocasiones, lo que nos aporta un alto grado de confiabilidad en nuestros resultados.

Para el caso del sistema copolimérico PEBD-i-MAA, en las figuras IV.45 a IV.62 se muestran los resultados obtenidos para el análisis correspondiente a la espectroscopía por aniquilación del positrón. Durante el tratamiento térmico bajo el cual se analizó este sistema en intervalos de 5°C, dos diferentes transiciones de fase fueron detectadas en las películas de ambos espesores, a través de la variación en el lapso de vida del o-Ps, τ_3 en función de la temperatura. En todas las figuras correspondientes a este parámetro, dos transiciones pueden observarse, la primera de ellas a la temperatura de 90 ≈ 95°C y la segunda alrededor de los 110 ≈ 115°C. De igual manera, para el parámetro I_3 se detectan claramente dos transiciones de fase, la primera a los 90°C y la segunda a los 105°C, para todos los diferentes porcentajes de injerto; 2.69, 5.10, 6.20, 6.95, 10.07, 11.57, 17.62, 17.69 y 34.27%. Estos resultados concuerdan fielmente con los del sistema AA, lo que nos lleva a una discusión en el análisis de los resultados.

Este estudio fue determinante para desechar la hipótesis previamente aceptada acerca de los resultados del parámetro lapsos de vida del o-Ps, τ_3 para el sistema PEBD-i-AA. De los reportes descritos en la literatura⁽⁷²⁾, se sabe que la Tg del PAA es de 105°C aproximadamente y la Tm del PEBD varía entre los 110 y los 125°C. En este sentido, se pensó que las dos transiciones de fase detectadas por esta técnica correspondían en una primera instancia a cada una de estas transiciones (Tg y Tm), y que debido a la sensibilidad de la técnica y las

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 2.69%**

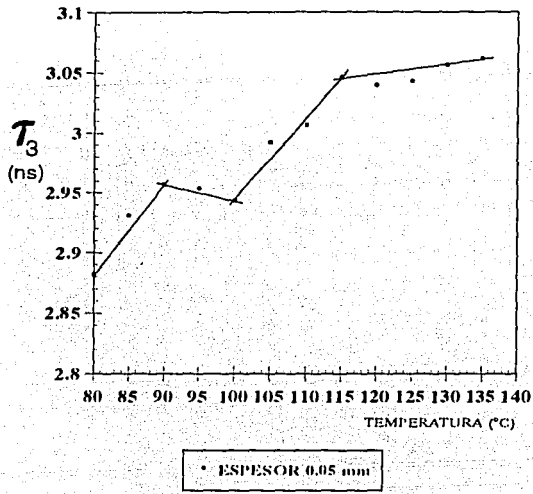


FIGURA IV.45

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 2.69%**

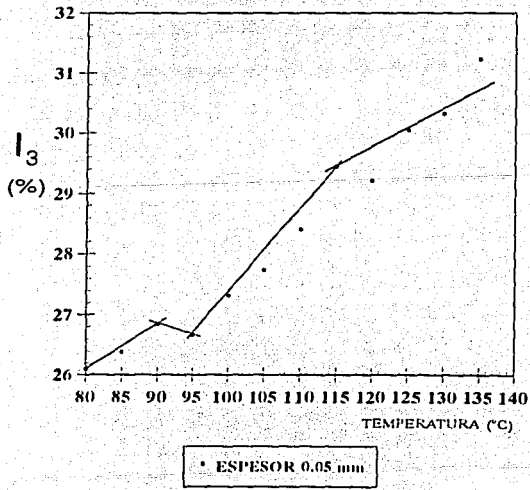
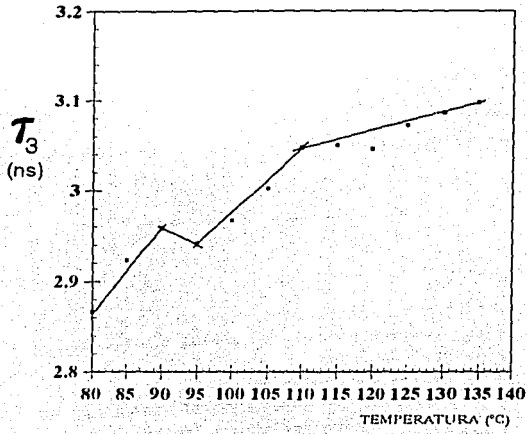


FIGURA IV.46

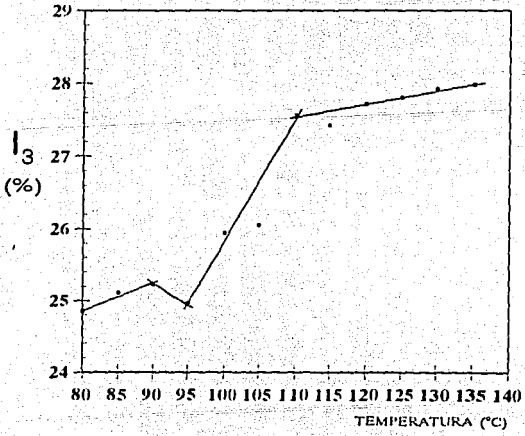
**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 5.10%**



• ESPESOR 0.020 mm

FIGURA IV.47

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 5.10%**



• ESPESOR 0.20 mm

FIGURA IV.48

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 6.20%**

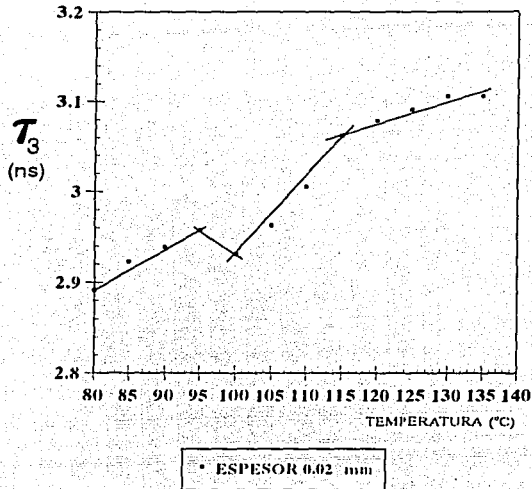


FIGURA IV.49

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 6.20%**

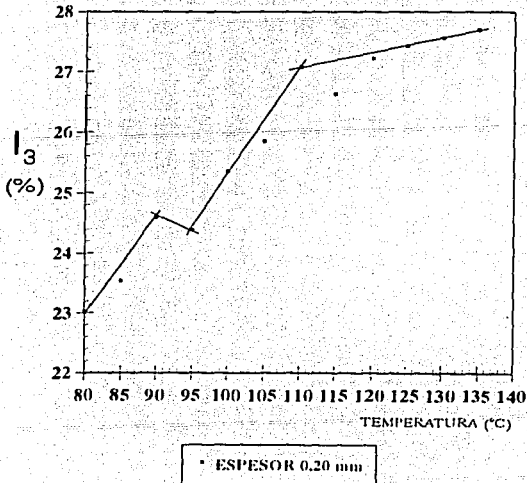


FIGURA IV.50

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 6.95%**

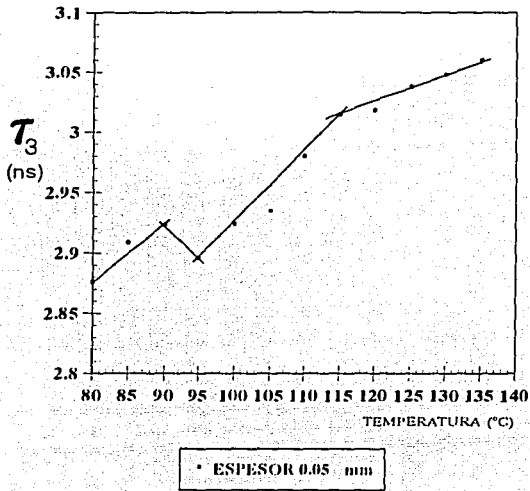


FIGURA IV.51

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 6.95%**

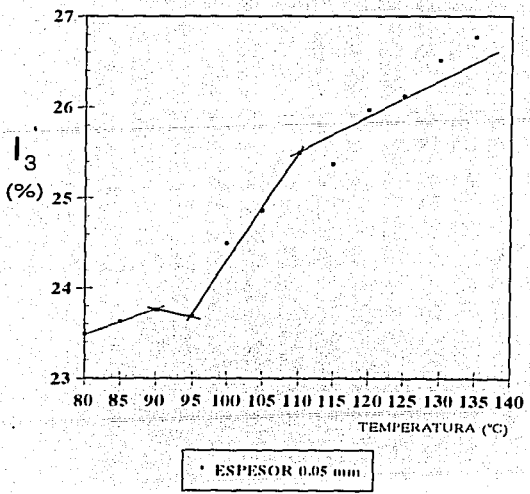
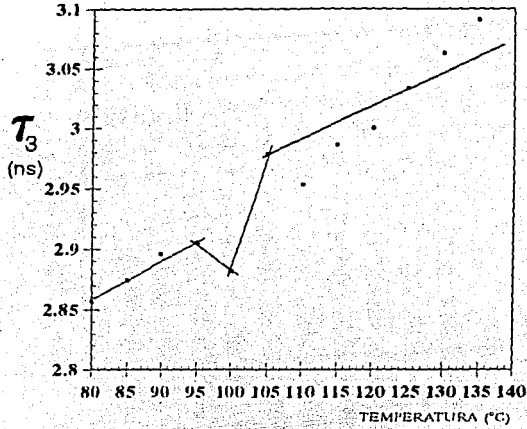


FIGURA IV.52

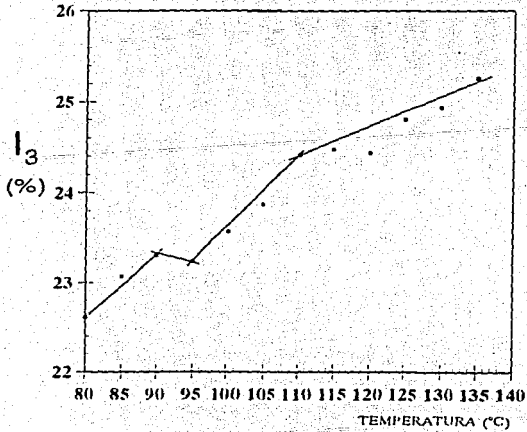
**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 10.07%**



• ESPESOR 0.05 mm

FIGURA IV.53

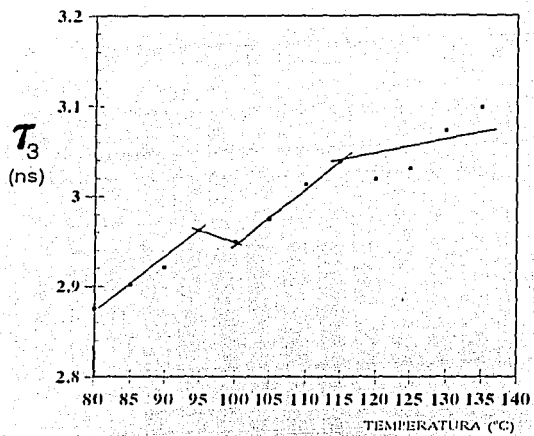
**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 10.07%**



• ESPESOR 0.05 mm

FIGURA IV.54

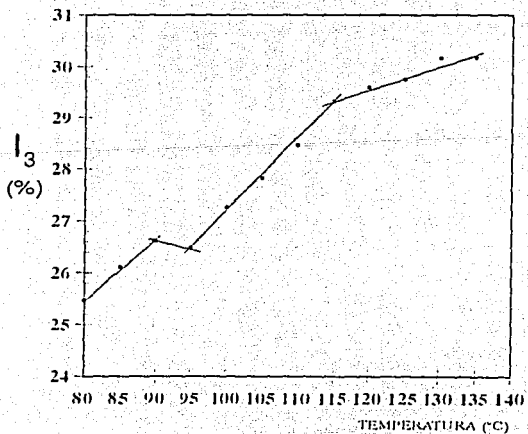
**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 11.57%**



• ESPESOR 0.02 mm

FIGURA IV.55

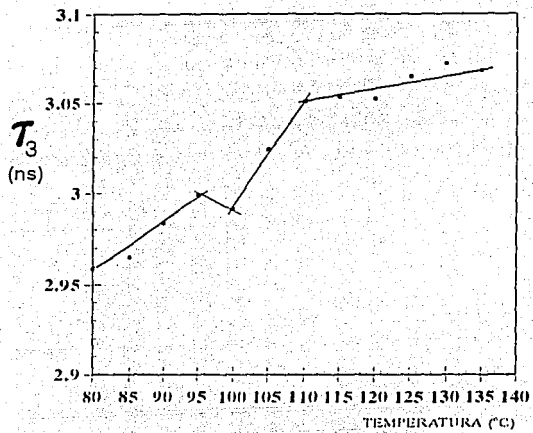
**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 11.57%**



• ESPESOR 0.20 mm

FIGURA IV.56

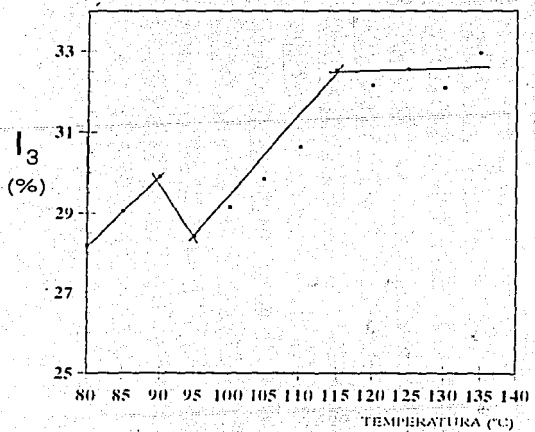
**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 17.62%**



• ESPESOR 0.02 mm

FIGURA IV.57

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 17.62%**



• ESPESOR 0.20 mm

FIGURA IV.58

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 17.69%**

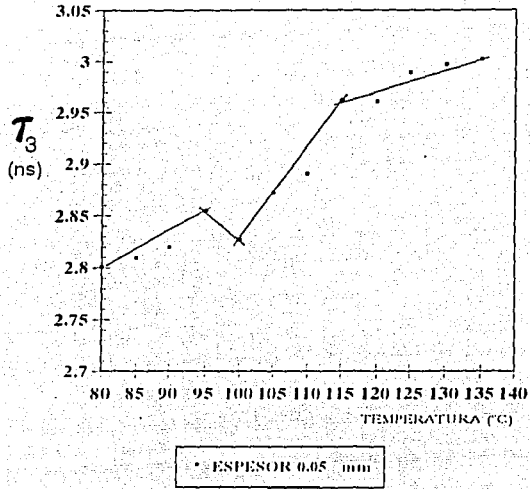


FIGURA IV.59

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-NAA 17.69%**

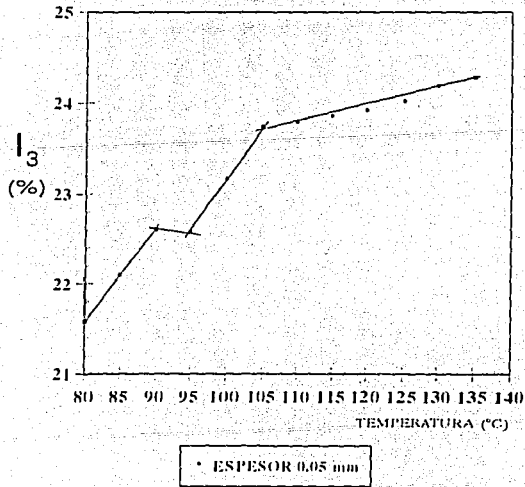
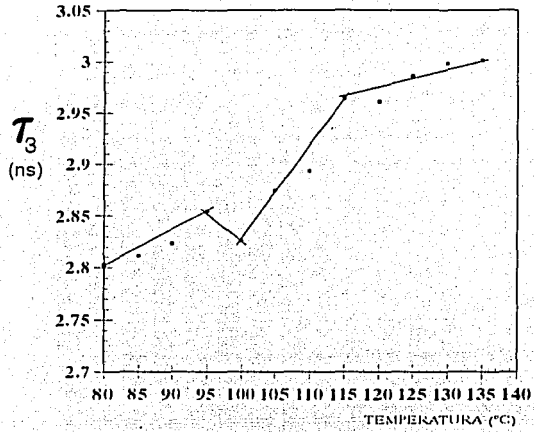


FIGURA IV.60

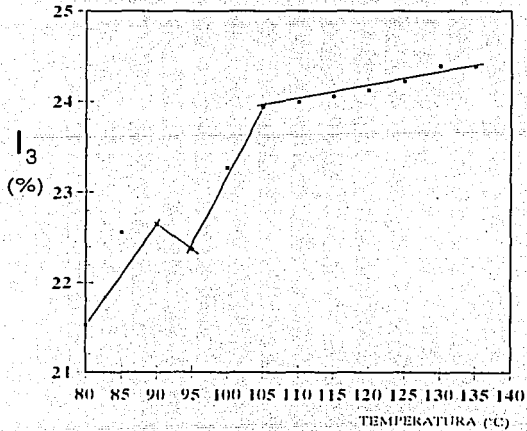
**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 34.27%**



• ESPESOR 0.05 mm

FIGURA IV.61

**TRANSICIONES DE FASE
PEBD-g-MAA 34.27%**



• ESPESOR 0.05 mm

FIGURA IV.62

variaciones en las propiedades de los copolímeros preparados, se presentaban corrimientos en los intervalos de temperatura detectados. Sin embargo, cuando se confirmó el valor de la T_g para el PMAA de 228°C, fue obvio que este se encontraba muy por arriba del intervalo de temperatura estudiado, lo que nos lleva a proponer que la Espectroscopía por Aniquilación del Positrón detecta todas las transiciones de fase posibles en este intervalo de estudio y que la diferencia en la estructura química del monómero, no marca una desigualdad significativa en los resultados ya que para ambos sistemas PEBD-i-AA y PEBD-i-MAA se detectan las mismas transiciones de fase a las mismas temperaturas.

Cuando una reacción de injerto se lleva a cabo en un polímero base que contenga regiones cristalinas y amorfas como el PEBD, pueden ocurrir varios eventos en dichos sistemas: el grado de injerto es mayor en las regiones amorfas debido a la movilidad de los radicales libres poliméricos y a una mejor difusión del monómero. A medida que el grado de injerto aumenta, el volumen libre total que existe en la región amorfa del polímero se va reduciendo gradualmente, causando una variación en el lapso de vida del o-Ps. Por otro lado, en las regiones cristalinas del polímero llamadas "cristalitos", τ_3 debe ser pequeña debido a que existe un mayor traslape entre las funciones de onda del positrón que forma al o-Ps y las de los electrones del medio circundante por lo que, el o-Ps se aniquila más rápido.

Lo contrario puede ocurrir en regiones amorfas del polímero en donde existen vacantes y espacios libres en los cuales el o-Ps perdura más tiempo⁽⁶²⁾. Estos cambios en las regiones amorfas de los polímeros, pueden ser detectados por las variaciones en los parámetros de aniquilación ya que van asociados con las diferentes transiciones.

La sensibilidad del proceso de aniquilación del positrón puede ser utilizada para detectar

con mucha precisión transiciones en distintos sistemas fisicoquímicos⁽⁶⁴⁾. Por lo tanto, algunas de las modificaciones que ocurren en los sistemas poliméricos de injerto, pueden ser atribuidas a las transiciones en la morfología de dichos sistemas.

Una vez formado, el Ps tiende a localizarse en regiones de densidad electrónica reducida tales como los sitios del volumen libre en los polímeros amorfos. Cuando el Ps es atrapado en esos sitios, su lapso de vida está determinado primordialmente por la densidad electrónica que lo rodea, y por lo tanto por el tamaño de la cavidad del volumen libre. De esta manera, se ha observado que el lapso de vida del *o*-Ps aumenta con la temperatura y con el contenido de volumen libre. Este parámetro generalmente refleja los cambios en fenómenos que son sensibles al volumen libre, tales como las transiciones vítreas y los puntos de fusión⁽⁶⁵⁾.

Conforme la temperatura se incrementa por arriba de la temperatura de transición vítreas, los polímeros comienzan a relajarse de tal manera que el comportamiento del lapso de vida exhibido por este material comienza a ser similar al que se observa en los líquidos orgánicos. Bajo estas condiciones, la tensión superficial del material llega a ser lo suficientemente pequeña para permitir que las fuerzas repulsivas que ocurren entre el Ps y las moléculas circundantes, formen una "burbuja" alrededor del átomo de Ps. Si la temperatura se incrementa, el efecto de la tensión superficial decrece hasta que el tamaño de la burbuja es determinado únicamente por la acción repulsiva del Ps. Así, arriba de cierta temperatura, la burbuja deja de expandirse debido a que sus dimensiones han alcanzado un nivel de equilibrio. Este tipo de comportamiento es evidente en los valores constantes que muestran algunos materiales poliméricos a temperaturas elevadas.

La intensidad relativa de una componente exponencial del lapso de vida sirve como un

indicativo de la frecuencia con la cual ese tipo de evento ocurre (asumiendo que la componente de lapso de vida surge solamente de un tipo de mecanismo de aniquilación). En el caso de la componente de vida larga observada en el polímero, la intensidad proporciona la probabilidad de formación de o-Ps y la densidad relativa de paquetes de volumen libre, que sirven como sitios para los eventos de aniquilación por secuestro del o-Ps. Las evidencias para este comportamiento son más notorias a temperaturas en donde ocurren las transiciones de estructuras ya sean cristalinas o amorfas (T_m), ya que dichas transiciones son acompañadas por incrementos repentinos y grandes en el número de cavidades de volumen libre. Además, la intensidad de o-Ps refleja, frecuentemente, el aumento en el volumen libre observado a temperaturas por arriba de la transición vítrea en ciertos polímeros.

En cada una de las curvas obtenidas para los diferentes copolímeros de injerto, no se detecta la temperatura de transición vítrea, T_g , la cual, dada las características de la técnica PAL, puede ser determinada como el inicio de un movimiento cooperativo de grandes segmentos de moléculas (movimiento micro-Browniano) en la región amorfa^(66,87).

Si el lapso de vida del o-Ps, τ_3 , refleja el tamaño promedio de las cavidades de volumen libre, la inclinación de las rectas obtenidas en los trazos de τ_3 vs. temperatura, sugiere el crecimiento de las cavidades del volumen libre cuando la temperatura aumenta. Este incremento en la expansión de los sitios de volumen libre es congruente con el aumento macroscópico en la expansión volumétrica la cual acompaña a las transiciones y es apoyada por la respuesta del lapso de vida del o-Ps hacia las transiciones presentes en los sistemas: PEBD-i-AA (figuras IV.27 a IV.44) y PEBD-i-MAA (figuras IV.45 a IV.62).

Se conoce que por encima de la temperatura de transición vítrea, las cadenas poliméricas

ubicadas en las regiones amorfas del polímero, son más flexibles, ya que el polímero adquiere un estado elástico. Así, como consecuencia de la fuerte expansión de las regiones amorfas, la pendiente de la curva tiende a ser más pronunciada. Debido a la gran flexibilidad de las moléculas del polímero en las regiones amorfas y a la pequeña expansión térmica que ocurre en las regiones cristalinas, aparece cierto tipo de tensión en la interfase, lo que provoca un aumento en los sitios de volumen libre correspondientes, lo cual conduce principalmente a un incremento en el lapso de vida del o-Ps, τ_3 . Esta explicación está acorde con los resultados obtenidos para ambos sistemas copoliméricos estudiados, independientemente del grado de injerto y del espesor de la película.

Como se mencionó, las variaciones de τ_3 obtenidas como intersecciones de líneas rectas o bien como intervalos en las curvas de τ_3 vs. temperatura, para los sistemas poliméricos estudiados (figuras IV.27 a IV.62), son atribuidas a dos transiciones presentes en los sistemas bajo estudio. Del análisis de los dos sistemas, se descartó completamente la posibilidad de tratarse de una Tg del PAA, dado que el PMAA no presenta en el intervalo de temperatura bajo estudio, ninguna transición de ese tipo.

Una mayor información acerca del comportamiento de la microestructura de los polímeros durante el análisis de sus transiciones, puede ser obtenida de la respuesta de la intensidad de formación del o-Ps, I_3 , con respecto al incremento de la temperatura en los sistemas poliméricos estudiados. Si se considera la hipótesis de que el volumen libre está relacionado con las partes terminales de las cadenas poliméricas, a temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea⁽⁶⁵⁾, se espera que la densidad de las cavidades del volumen libre son relativamente constantes en ese intervalo de temperatura. Asumiendo que la inclinación de

las curvas de intensidad vs. temperatura depende del número de sitios de volumen libre existentes en el polímero y que estos son generados cuando se produce algún cambio notable de temperatura. Esta situación ocurrió efectivamente en los plásticos estudiados en el presente trabajo. En las figuras correspondientes a este parámetro de intensidad de formación, (I_3), se aprecia que este tiende a aumentar conforme se incrementa la temperatura. Parece ser, que la dependencia del lapso de vida del *o*-Ps y la intensidad de formación del mismo con la temperatura, son resultado de un incremento en la movilidad segmental, lo cual provoca un aumento tanto en el tamaño promedio de la cavidad, como en la densidad de los sitios de volumen libre. Así, como consecuencia de la fuerte expansión de las regiones amorfas, I_3 tiende a aumentar como se muestra en las figuras IV.28, IV.30, IV.32, etc., de 2 en 2 hasta la IV.63. La pendiente de la curva de τ_3 se hace más pronunciada como se muestra en las figuras correspondientes a este parámetro, IV.29, IV.31, IV.33, etc., de 2 en 2 hasta la IV.61.

Las posibles variaciones en las temperaturas de fusión detectadas en los copolímeros estudiados en el presente trabajo, con respecto a las temperaturas reportadas en la literatura⁽⁷²⁾, son probablemente una indicación de las diferencias en las escalas de tiempo de las técnicas que se utilicen para el análisis, así como de las diferencias en la muestra polimérica.

Debido a la dependencia de la cinética de la transición en los materiales macromoleculares con respecto a la relación tiempo-temperatura, los métodos experimentales que requieren mayores escalas de tiempo registran las transiciones a temperaturas más bajas que aquellos métodos con escalas de tiempo más cortas⁽⁸⁹⁾. Además, las transiciones de fase detectadas mediante los parámetros de aniquilación, son asociadas a cambios en la cristalinidad de polímero, lo que explica también el corrimiento en la T_m de las películas injertadas.

IV.8. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) y

DIFRACCION DE RAYOS-X

Como una medida adicional que nos permitió fortalecer los resultados obtenidos mediante la técnica PAL, se emplearon como técnicas complementarias Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y difracción de rayos-X.

Se determinó la T_m de las películas de PEBD puras (0.05 y 0.20 mm), así como, de 4 muestras representativas de los copolímeros estudiados: para el sistema PEBD-i-AA con % de injerto de 10.1 % y 64.3 %; para el sistema PEBD-i-MAA con % de injerto de 12.5 % y 62.7 %. En la figura IV.63 se muestra el termograma correspondiente a las películas injertadas con AA y se puede apreciar que dentro del intervalo de temperatura estudiado, para la película de PEBD, solamente se observa la fusión a una temperatura de 109.23°C. En esa misma figura, se nota que los copolímeros, independientemente de su % de injerto, presentan claramente dos picos de fusión; el primero a 95°C y el segundo a 106.9°C para el injerto de 10.1% y, dos picos para el injerto de 64.3%, el primero a 95°C y el segundo a 106.45°C.

En la figura IV.64 se muestran los termogramas obtenidos para el PEBD de espesor 0.20 mm, así como el de las películas injertadas del sistema PEBD-i-MAA. Se aprecia nuevamente una similitud en el comportamiento general al presentado por en sistema de PEBD-i-AA, en donde para el PEBD puro solamente se observa la fusión del sustrato polimérico a una temperatura de 108.99°C. Para los injertos, se tiene que para la película con 12.5% de injerto, presentó un pico de fusión a 95°C y el otro a 107.83°C. Al incrementarse el % de injerto el termograma presentó nuevamente dos picos de fusión, el primero a 95°C y el segundo a

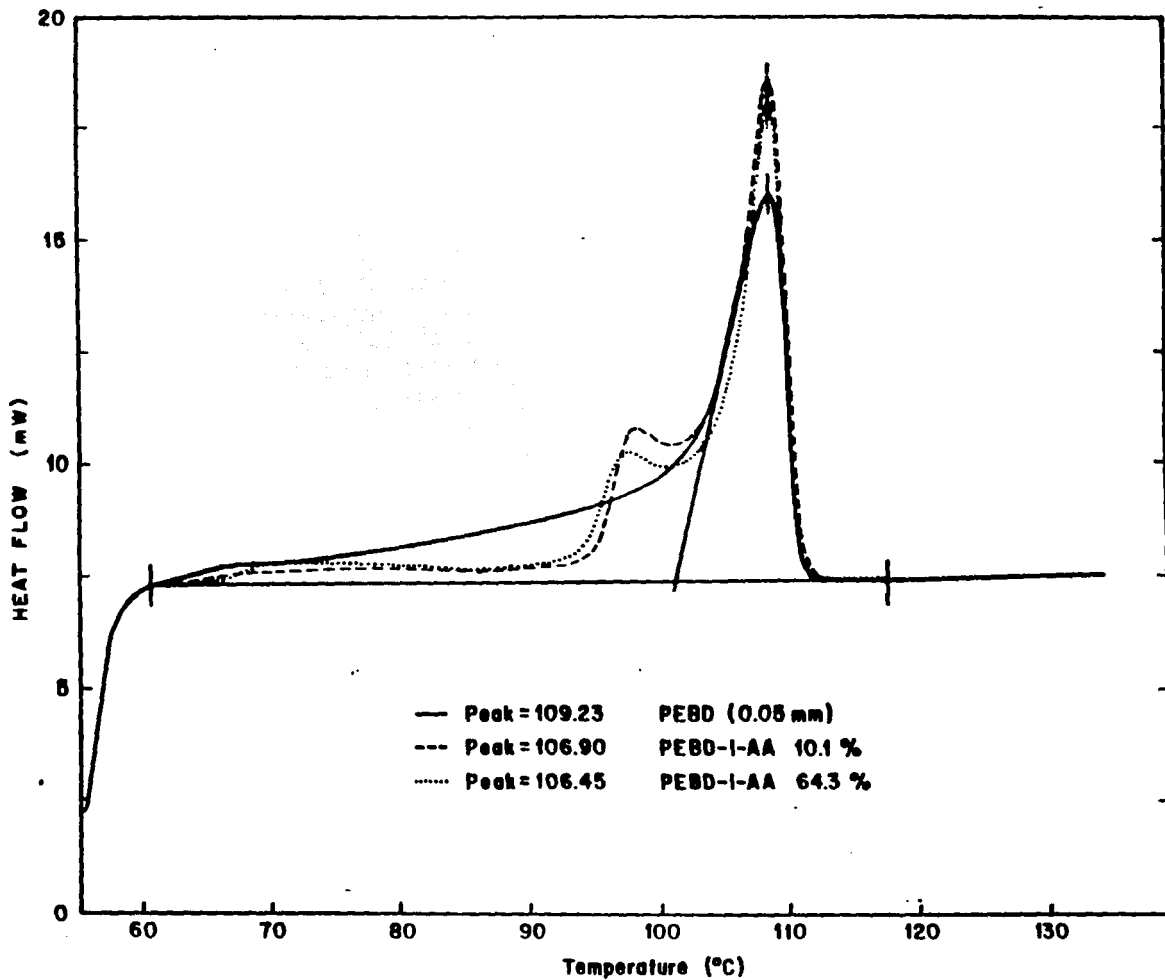


Figura IV.63.- Termogramas de: PEBD y copolímeros PEBD-i-AA 10.1 y 64.3 %.

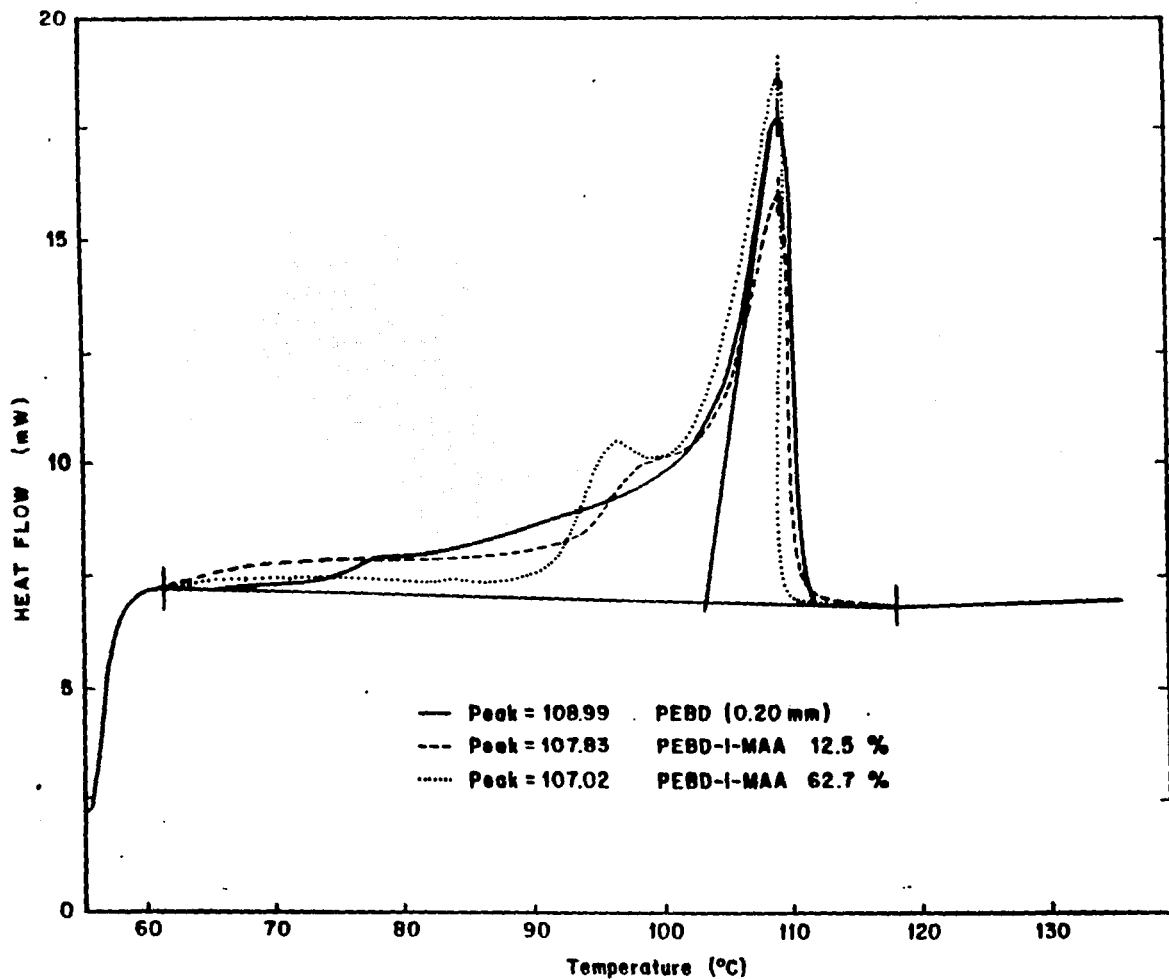


Figura IV.64.- Termogramas de: PEBD y copolímeros PEBD-i-MAA 12.5 y 62.7 %.

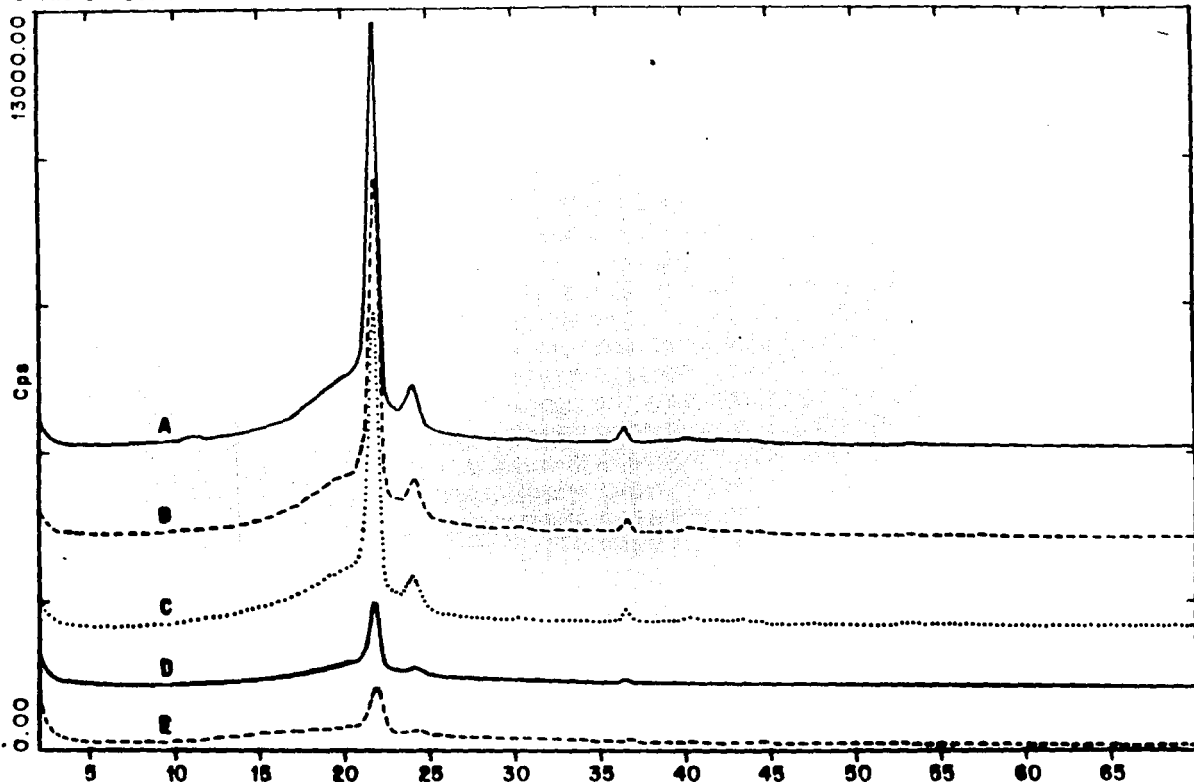
107.02°C. De estos resultados se deduce que las transiciones detectadas por la espectroscopía de aniquilación del positrón mediante la técnica de lapsos de vida del positrón son correctas y que los corrimientos en los picos de fusión para los sistemas de copolímeros estudiados, son debidos a un cambio en la cristalinidad del material.

Por otro lado, las mismas películas que fueron usadas en los estudios de DSC, se utilizaron para la difracción de rayos-X, con el objeto de determinar los porcentajes en la cristalinidad de las películas en estudio. En la figura IV.65 se muestran los difractogramas correspondientes al testigo PEBD y las películas injertadas con AA (10.1 y 64.3%) y MAA (12.5 y 62.7%).

Comparando los 5 espectros se puede observar que en el de PEBD puro, el pico es muy grande en relación a los de los copolímeros y muestra claramente una diferencia en la cristalinidad. Por lo tanto se puede asumir que hay una reacción química ente el PEBD y el monómero. Los valores calculados para cada uno de los difractogramas son:

MUESTRA	CRISTALINO	AMORFO
PEBD	34.60%	65.4%
PERD-i-AA (10.1%)	30.83%	69.17
PEBD-i-AA (64.3%)	22.43%	77.57%
PEBD-i-MAA (12.5%)	29.75%	70.25%
PEBD-i-MAA (62.7%)	22.24%	77.76%

Con los resultados obtenidos por esta técnica, comprobamos inequívocamente que la cristalinidad de nuestras muestras varió a medida que se incrementa el injerto en el sustrato polimérico y que efectivamente las transiciones de fase detectadas mediante la técnica PAL, son atribuidas a cambios en la microestructura de los materiales bajo estudio. Nuestras determina-



A:\WD.RAW (CT 0.5s, SS:0.010dg, WL:1.5406Ao, TC: Room)

	Testigo	PEBD	CRISTALINO	34.60 %	AMORFO	65.40 %
B	PEBD-I-AA	10.1 %	"	30.83 %	"	69.17 %
C	PEBD-I-MAA	12.5 %	"	29.75 %	"	70.25 %
D	PEBD-I-AA	64.3 %	"	22.43 %	"	77.57 %
E	PEBD-I-MAA	62.7 %	"	22.24 %	"	77.76 %

Figura IV.65 Difractogramas del PEBD y copolímeros PEBD-I-AA y PEBD-I-MAA.

ciones fueron confirmadas por estas técnicas alternativas.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se aplicó la Espectroscopía por Aniquilación del Positrón al estudio de los cambios que ocurren en la microestructura de películas de polietileno de baja densidad (PEBD) cuando estas se modifican por el injerto con ácido acrílico (AA) o ácido metacrílico (MAA).

Se desarrolló la metodología adecuada para la preparación de copolímeros de injerto de PEBD con los monómeros AA o MAA (PEBD/AA y PEBD/MAA), mediante el método de preirradiación o indirecto, empleando una fuente emisora de radiación γ .

La concentración más adecuada para llevar a cabo el proceso de injerto fue de 50 % monómero y 50 % agua con una solución de 0.25 % de sal de Mohr para ambos monómeros.

Se empleó al PEBD en forma de película de dos diferentes espesores 0.05 mm y 0.20 mm, encontrándose que la dosis más adecuada para la reacción de injerto fue de 30 KGy y una temperatura de 80°C. El intervalo de temperatura de estudio por PAL fue de 80 a 140°C.

Se determinó una mayor afinidad del MAA por el sustrato polimérico en los experimentos de absorción y por consiguiente en los de injerto, comprobándose por espectroscopía de infrarrojo (I.R.) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Se determinó por resonancia paramagnética electrónica (EPR), el tiempo de vida de los radicales libres generados en el sustrato polimérico, en un sistema abierto y en uno cerrado, encontrándose que la recombinación que estos sufren con el oxígeno del medio, disminuye su tiempo de vida media y, da origen a subproductos indeseables en la reacción de injerto (peróxidos e hidroperóxidos).

Se determinó por primera ocasión la transición (T_m) que ocurre en el PEBD mediante el empleo de la Espectroscopía por Aniquilación del Positrón.

El comportamiento de las transiciones presentes en los sistemas bajo estudio, fue detectado por las variaciones en el lapso de vida del orto-Positronio (τ_3) y la intensidad de formación del o-Ps, I_3 . El incremento en la pendiente de las curvas de los parámetros de aniquilación vs. temperatura, sugiere que existe una expansión de la cavidad del volumen libre conforme la temperatura se incrementa.

Se obtuvieron dos transiciones perfectamente definidas en cada uno de los sistemas bajo estudio (PEBD/AA y PEBD/MAA) mediante el análisis de los parámetros de aniquilación τ_3 e I_3 , lo que nos permitió establecer la elevada sensibilidad a nivel molecular de la técnica PAL.

Cambios estructurales en las región cristalina y amorfa del polímero base, fueron detectados por la medición de τ_3 como una transición de fase en estos sistemas poliméricos.

Empleando la técnica de lapsos de vida por aniquilación del positrón, fue posible detectar 2 transiciones para todos los diferentes sistemas de copolímeros estudiados. Este hecho tiene gran relevancia, ya que por otras técnicas que se emplean de manera más convencional para el estudio de las transiciones o relajaciones en polímeros semicristalinos, como DSC, en ocasiones resulta difícil la detección precisa de estas transiciones.

Debido a que el conocimiento de las temperaturas de las transiciones que presentan los polímeros, tiene una gran repercusión en diversas aplicaciones tecnológicas de los mismos, el uso de la técnica PAL, la cual tiene una sensibilidad a nivel molecular, proporciona una nueva forma de estudiar a los sistemas poliméricos.

El presente trabajo de tesis sienta las bases en nuestro país para el estudio de las transiciones en polímeros empleando la Espectroscopía por Aniquilación del Positrón. Una mayor información puede ser obtenida extendiendo tanto el límite inferior como el límite superior del intervalo de temperatura analizado para este polímero, lo cual, permitirá la determinación de otras transiciones y/o relajaciones en diversos materiales como elastómeros, fibras y plásticos. Por lo que, se espera que los resultados aquí obtenidos estimulen investigaciones posteriores que utilicen la técnica PAL para analizar las transiciones estructurales en los polímeros.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Dolittle, A.K., *J. Appl. Phys.*, **22**, 471 (1951).
- 2.- Víctor Sánchez, Rafael López, Luz Alicia Fucugauchi y Yasuo Ito., *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 779 (1995).
- 3.- Kindl, P. and Reiter, G., *Phys. Stat. Sol.*, (a) **104**, 707 (1987).
- 4.- Reiter, G. and Kindl, P., *Phys. Stat. Sol.*, (a) **118**, 161 (1990).
- 5.- Stevens, J.R., *Methods Exp. Phys.*, **16A**, 371 (1980).
- 6.- Wilson, J.E., *Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics.*, Marcel Dekker, Inc. New York, 1974.
- 7.- Makhlis, F.A., *Radiation Physics and Chemistry of Polymers.*, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- 8.- Otsuhata, K., Razzak, M.T., Castañares, R.L., Tabata, Y., Ohashi, Y. y Takeuchi, A., *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 537 (1985).
- 9.- *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd. Edition., Wiley- Interscience, New York, 1985.
- 10.- Fucugauchi, L.A., López, R., Millán, S., Alvarez, J.C. y Fendler, J.H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **177**, 101 (1989).
- 11.- Millán, S., Sánchez, V., Fucugauchi, L.A., Ito, Y. y Tabata, Y., in *Positron Annihilation* ed. L. Dorikens-Vanpraet, Dorikens, M. and Segers, D., World Scientific, Publ. Co., Gent, Belgium pág. 555 (1988).
- 12.- Mohorovicic, S., *Astro. Nachr.*, **253**, 95 (1934).
- 13.- Deusch, M., *Phys. Rev.*, **82**, 445 (1951).
- 14.- Ruark, A. E., *Phys. Rev.*, **68**, 278 (1945).
- 15.- McGerber, J., Bennedetti, S. D., *Phys. Rev.*, **114**, 495 (1959).
- 16.- Ache, H. J., *Positronium and Muonium Chemistry. Adv. Chem. Series, ACS, Washington*, **1**, 175 (1979).
- 17.- Eldrup, M., *International School of Physics " Enrico Fermi "*, "Positronium in Molecular

- Solids*", *Varena Italia*, *Julio*, 14-24, 1981.
- 18.- Cheng, K. L., Jean, Y. C., y Luo, X. H., *Anal. Chem. C. R.*, **21**, 209 (1989).
 - 19.- Goldanski, V. I., *Atomic Energy Review. Chem. C.R.*, **6**, 3 (1968).
 - 20.- Ore, A., Powell, J. L., *Phys. Rev.*, **75**, 1696 (1949).
 - 21.- Farrel, R. A., *Phys. Rev.*, **110**, 1353 (1958).
 - 22.- Mogensen, O. E., *J. Chem. Phys.*, **60**, 998 (1974).
 - 23.- Tao, S., *J. Appl. Phys.*, **10**, 67 (1976).
 - 24.- Ache, H. J., *Positronium Chemistry: Present and Future Directions in Positronium and Muonium Chemistry*. Ed. H. J. Ache. *Adv. Chem. Series, ACS*, **175**; Washington D. C., 1979, p.p. 1-49.
 - 25.- Levay, B., *Atomic Energy Review.*, **17**, 413 (1979).
 - 26.- Wallace, P. R., *Phys. Rev.*, **120**, 1289 (1960).
 - 27.- Hamielec, A. E., Eldrup, M., Mogensen, O. y Jansen, P. J., *Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.*, **C9**, 305 (1973).
 - 28.- Wilson, R. K., Johnson, R. y Stump, R., *Phys. Rev.*, **129**, 2091 (1963).
 - 29.- Brandt, W., Berko, S. y Walker, W., *Phys. Rev.*, **120**, 1289 (1960).
 - 30.- Brandt, W. y Spirin, I., *Phys. Rev.*, **142**, 231 (1966).
 - 31.- Y. Ito, R. López, V. Sánchez y L. A. Fucugauchi., *Mat. Sci. Forum.*, **105**, 1597 (1992).
 - 32.- L. A. Fucugauchi, R. López, S. Millán, J. Alvarez y J. H. Fendler., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **177**, 101 (1989).
 - 33.- R. López, V. Sánchez, R. A. Morales, Y. Ito y L. A. Fucugauchi., *Mat. Sci. Forum.*, **105**, 1641 (1992).
 - 34.- Victor Sánchez, Rafael López y Luz Alicia Fucugauchi., *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **36** (3), 117 (1992).
 - 35.- Rafael López, Luz Alicia Fucugauchi y J. H. Fendler., *Mikrochim. Acta.*, **106**, 11 (1992).

- 36.- Sonia Millán, Rafael López y Luz Alicia Fucugauchi., *Rev. Méx. Fís.*, **38**, 249 (1992).
- 37.- V. Sánchez, R. López y Y. Ito., *J. Physique IV, Colloque C4*, **3**, 287 (1993).
- 38.- Yasuo Ito, Víctor Sánchez, Rafael López, Luz Alicia Fucugauchi, Kazuhiro Tanaka y Keuchi Okamoto., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 727 (1993).
- 39.- Cristino Rodríguez, Carlos Morales, Rafael López y Víctor Sánchez., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, (1995) en prensa.
- 40.- Frenkel, Ya. I., *Selected Works, Vol. 3, Izg. Akad. Nauk SSSR*, (1952).
- 41.- Heuter, K. J. y Jones, P. L., *Nucl. Inst. Meth. in Phys. Research*, **B56/57**, 610-614 (1991).
- 42.- Ferry, J. D., "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd. ed. John Wiley & Sons, N.Y. B (1980).
- 43.- Williams, M. L., Landel, R. F. y Ferry, S. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
- 44.- "Positron Solid-State Physics", ed. Brandt, W. y Dispasquier, A., W. Brandt, North Holland Pub. Amsterdam (1983).
- 45.- "Positron and Positronium Chemistry", ed. Schrader D. M. y Jean, Y. C., Elsevier Pub. Amsterdam. (1988).
- 46.- Victor, J. G. y Torkelson, J. M., *Macromolecules*, **21**, 3490 (1988).
- 47.- Yu, W. C. y Sung, C. S. P., *Macromolecules*, **21**, 365 (1988).
- 48.- Tanabe, Y., Muller, N. y Fischer, E. W., *Polym. J.*, **16**, 1445 (1984).
- 49.- Jean, Y. C., *J. Microchem.*, **42**, 72 (1990).
- 50.- Singh, J. J., "Applications of Positron Annihilation Spectroscopy in Material Research", in 33rd. International SAMPE Symposium. March 7-10, U.S.A. (1988).
- 51.- Navarrete, M. y Cabrera, L., "Introducción al Estudio de los Radioisótopos", Ed. CFE. 13-46, México (1979).
- 52.- Chapiro, A., et. al., "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Ed. Interscience Publishers. 2-12. Great Britain (1962).
- 53.- Makhlis, F. et. al., "Radiation Physics & Chemistry of Polymers", Ed. John Wiley & Sons. 30-32 Israel (1975).

- 54.- Charlesby, A., et. al., *Nature*, **171**, 167 (1953).
- 55.- Lawton, E. J., et. al., *Nature*, **172**, 76 (1953).
- 56.- Karpov, V. L., "Sessiya Akad. Nauk S.S.S.R. Po Mirnomu Ispolzovaniyu Atomnoi Energii", *Academy of Sciences of the U.S.S.R., Moscow*, 1 (1955).
- 57.- Lawton, E. J., et. al., *J. Polymer Sci.*, **32**, 257 (1958).
- 58.- Ballantine, D., et. al., *J. Polymer Sci.*, **34**, 419 (1959).
- 59.- *Report on Nomenclature in the field of Macromolecules adopted by the International Union of Pure & Applied Chemistry*, *J. Polymer Sci.*, **8**, 257 (1952).
- 60.- Chapiro, A., "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Ed. Interscience Publishers., 121-334 Great Britain (1962).
- 61.- Chapiro, A., Magat, A. M. y Sebban, J. *French Pat. 1,130,099 (1956) to Centre National de la Recherche Scientifique*.
- 62.- Magat, M., et. al., *J. Chim. Phys.*, **52**, 709 (1955).
- 63.- Bouby, L. A. y Chapiro, M., *Proc. 1st. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1955. United Nations, vol. VII, 526 (1956)*.
- 64.- Ballantine, D. S., et. al., *J. Polymer Sci.*, **19**, 219 (1956).
- 65.- Chapiro, A., et. al., "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Ed. Interscience Publishers. 600-602 Great Britain (1962).
- 66.- Tabaddor, S. y Fazilate, F., *J. Radiation Curing*, **17**, 10 (1978).
- 67.- Wall, L. A., *J. Research Natl. Bur. Standards.*, **57**, 131 (1956).
- 68.- Bevington, J. C., et. al., *Nature*, **178**, 1112 (1956).
- 69.- Ballantine, D. S. y Glines, A., *J. Polymer Sci.*, **34**, 419 (1959).
- 70.- Mita, C., *Thesis, University of Strasbourg, France (1959)*.
- 71.- Chapiro, A., et. al., *J. Chim. Phys.*, **53**, 895 (1956).
- 72.- Brandrup, J., Immergut, E., *Polymer Handbook, Ed. John Wiley & Sons IV-337, IV-343, IV-344, IV-355 (1957)*.

- 73.- Ging, Ho., Hisue y Wen, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1023 (1985).
- 74.- Fucugauchi, L. A., Djermouni, B., Handel, E. Ache, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2841 (1979).
- 75.- Millán, S., Sánchez, V., Fucugauchi, L. A., Ito, Y. y Tabata, Y., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **30**, 1-9 (1992).
- 76.- Kirkegard, N. Pedersen, J. y Eldrup, M., *PATFIT-88, Riso-M-2740 Denmark*.
- 77.- Consolati, G. y Quasso, F., *J. Appl. Phys.*, **A 50**, 43 (1990).
- 78.- An American National Standar. "Density of Plastics by the Density-Gradient Technique", *ASTM Designation D-1505-68, 694 (Reapproved 1979)*.
- 79.- Collings, E. A., Barea, J. y Billmeyer, F. W., "Experiments in Polymer Science", *John Wiley & Sons N.Y.* (1973).
- 80.- Porrilla, M. y West, A. R., *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **21**, 335 (1977).
- 81.- Porrilla, M., *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **28**, 141 (1989).
- 82.- Assenheim, H. M., "Introduction to the E.S.R.", *Ed. Plenum Press., N.Y.* (1967).
- 83.- Jean, Y. C., Sandreczky, T. C. y Ames, D. P., *J. Polym. Sci.*, **B 24**, 1247 (1986).
- 84.- López, C. R., *Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias Químicas e Industriales, División de Estudios de Posgrado U.A.E.M., Cuernavaca, Mor.* (1987).
- 85.- Malhatra, B. D. y Petrick, R. A., *Macromolecules*, **16**, 1175 (1983).
- 86.- Jenkins, A. D., *Polymer Science (North-Holland, Amsterdam, 1972)*.
- 87.- Furukawa, G. T., Mc Croskey, R. E. y King, G. J., *J. Research NBS* **49**, 273 (1952).
- 88.- Richardson, M. J., *J. Polymer Sci., Part C* **251**, (1972).