

27

29

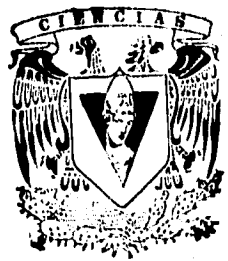


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA RADIACION GAMMA SOBRE PROPIEDADES MECANICAS DE NYLON 6-12

TESIS QUE PARA OBTENER EL TITULO DE FISICO PRESENTA: MANUEL OLIVARES BECERRIL



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

DR. GUSTAVO ADOLFO VAZQUEZ POLO 1996 FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "Estudio de la influencia de la radiación gamma sobre propiedades mecánicas de Nylon 6-12"

realizado por OLIVARES BECERRIL MANUEL

con número de cuenta 7942737-7 , pasante de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario DR. GUSTAVO ADOLFO VAZQUEZ POLO

Propietario ING. HECTOR LOPEZ VALDIVIA

Propietario DR. HECTOR OCTAVIO MURRIETA SANCHEZ

Suplente DR. EDUARDO ANDRADE IBARRA

Suplente DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura

MÉXICO

Pobre Patria mía, tan lejos de Dios y tan cerca de los Estados Unidos.

¿Porfirio Díaz?

MANUEL OLIVARES NÁJERA

FIDELIA BECERRIL LEMUS

R O S Y

El que no ama no conoce a Dios, porque Dios es amor.

1Juan 4:8

Cruz Viola, Isabel Juliana, Olivia, Anselmo Javier,,Mirna y Renato.

**José Luis, Agustín, Nidia, Janet, Francisco, Karina, Karla, Saraf, Maritza,
Daniel, Diana, Olivia, Martha Patricia, Nora Julieta, Javier Uriel y Alejandro**

La enseñanza ocurre solo cuando hay aprendizaje, no importa lo que el Profesor esté haciendo en su clase, si el alumno no aprende algo significativo, el Profesor no está enseñándole. Cuando un estudiante falla también lo hace, y en mayor grado, el Profesor.

N. Michael Nifflis

With a little help of my friends.

Lennon & M^cCartney

AGRADECIMIENTOS

Sin duda, la opinión, sugerencias, asesoría, tiempo, dedicación y paciencia de Víctor M. Castaño y Alberto Alvarez Castillo, hicieron más fácil y agradable el trabajo realizado.

Pocas veces, en mi opinión, tantas personas e instituciones contribuyen al desarrollo de una tesis, desde aquí vaya mi agradecimiento a todos ellos:

En la Facultad de Química (UNAM): Luz María Ruiz e Imelda Velázquez.

En el Instituto de Física (UNAM): Fanny Arenas, Juan Caire, Pablo Carrasco, Jacqueline Cañetas, Rosa María Lima, Edgar Méndez, Pedro Mexía, Elena Oliva (qepd) y Samuel Tehuacanero.

En el Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM): Marco Antonio Leyva, Alfredo Maciel y Carmen Vázquez.

En el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares: Héctor Carrasco, Depto. de Calificación y Prueba de Materiales, Gerencia de Ciencias Aplicadas, Grupo del irradiador γ y Víctor Hernández.

Mi agradecimiento a la Dra.

MARIA ANTONIETA MONDRAGON SOSA

por haber aceptado ser codirectora del presente trabajo.

MANUEL OLIVARES BECERRIL

De tanto ver
triunfar nulidades,
de tanto ver
prosperar la deshonra,
de tanto ver
crecer la injusticia y
de tanto ver
agigantarse los poderes
en manos de los malos...

EL HOMBRE LLEGA...

A desanimarse de la virtud,

A reírse de la deshonra y,

A tener vergüenza de ser HONESTO

INDICE

Introducción -----	1
Capítulo I	
1.1 Materiales-----	3
1.2 Estructura y cristalinidad -----	8
1.3 Características y propiedades del Nylon -----	13
Capítulo II	
2.1 Exposición a radiación -----	15
2.2 Pruebas mecánicas -----	17
2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) -----	29
2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) -----	33
2.5 Espectroscopía FT-Raman -----	35
Capítulo III	
Desarrollo Experimental -----	40
Capítulo IV	
Resultados y Discusión -----	43
Capítulo V	
Conclusiones y Aplicaciones -----	59
Bibliografía -----	61

INTRODUCCIÓN

En el mundo actual, el estudio de los materiales reviste gran importancia, dado que todos los seres humanos, en nuestras actividades cotidianas, nos encontramos en contacto con ellos. La inmensa mayoría de dichos materiales, han sido procesados, manufacturados y diseñados para un uso bien definido, por ejemplo, los circuitos integrados de una computadora, el aislante de un alambre que conduce corriente eléctrica; o bien, productos que resisten la corrosión, a la vez que soportan grandes cargas mecánicas; o incluso, dan origen a una nueva forma material con propiedades muy específicas, que resultan mas económicas que las formas hasta entonces conocidas.

Uno de los materiales de mayor uso, es el que genéricamente recibe el nombre de Nylon, término que se aplica a la gran variedad de materiales que se utilizan como: aislante, suela de zapatos deportivos, componentes de maquinaria de precisión, utensilios de cocina, cierres, recubrimientos resistentes a la abrasión, etc. En particular, las fibras de Nylon se utilizan rutinariamente ya sea como hilo (tanto en la industria textil como en cañas y redes para pescar), o elemento de refuerzo en materiales compuestos (llantas, por ejemplo), más aún, se estudia su posible utilización como fibra óptica; sin embargo, en general, el uso típico de estas fibras se da en la industria cepillera, en particular, las fibras de Nylon 6-12 se utilizan como cerdas en los cepillos de dientes. La versatilidad de este material se debe al gran número de variantes que constituyen la familia (alrededor de 300); pero el uso específico está determinado por sus propiedades físicas y mecánicas.

Es un hecho conocido que las propiedades de cualquier material son altamente dependientes de su grado de cristalinidad, y que este a su vez, puede modificarse a través de la exposición a diferentes dosis de radiación ionizante; en última instancia, aunado al interés que despiertan los detalles de los cambios estructurales que sufren las poliamidas cuando se exponen a radiaciones, resulta tecnológicamente atractivo, el poder encontrar un procedimiento para controlar sus propiedades.

En este trabajo se estudian los cambios en las propiedades mecánicas de fibras de Nylon 6-12, debidos a la exposición a radiación γ . La metodología empleada fué la siguiente: dos formas (cristalina y amorfa) del mismo tipo de Nylon se expusieron a radiación γ en el rango de 0 a 400 KGy; se midieron las propiedades mecánicas para cada uno de los lotes, las cuales mostraron un decremento, más marcado en el caso amorfo, en el esfuerzo y elongación al rompimiento. Después se analizó su morfología a través de microscopía

electrónica de barrido (SEM), lo cual mostró un daño más severo en las fibras amorfas. Posteriormente se estudiaron los cambios en las propiedades térmicas, encontrándose incremento y decremento en el punto y calor de fusión respectivamente, hecho que se interpreta como un aumento neto del arreglo cristalino (aunque el lote de fibras originalmente cristalinas presenta una gran dispersión en los datos). Finalmente, se analizan los espectros Raman, encontrándose que las bandas no presentan diferencias significativas en sus posiciones, pero sí en sus intensidades relativas, en particular las que corresponden a la deformación angular ($\delta(\text{HCH})$) y al estiramiento ($\nu(\text{CH})$) del CH_2 . De esto, aúmdo a todo lo anterior, se concluye que la irradiación induce rompimiento de cadenas.

CAPÍTULO I

1.1 Materiales

Los materiales se clasifican en varios grupos: metales, cerámicas, polímeros, semiconductores y materiales compuestos; en cada uno de estos grupos frecuentemente existen diferentes estructuras y propiedades.

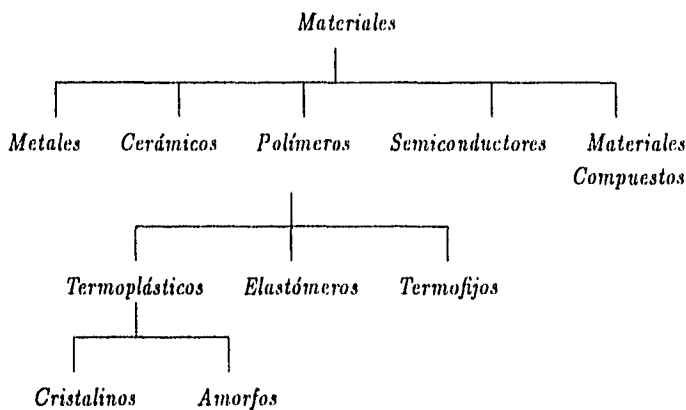


Fig. 1-1 Clasificación de los materiales

Los polímeros, uno de los cuales constituye el objeto de estudio de este trabajo, tienen baja conductividad eléctrica y térmica, baja resistencia mecánica y su utilidad, como material, baja drásticamente a altas temperaturas. Pueden dividirse en tres categorías: los termoplásticos, en los cuales las cadenas moleculares no están rígidamente conectadas, tienen buena ductilidad y moldeabilidad; los termofijos que, en cambio, son rígidos pero más quebradizos porque sus cadenas moleculares se encuentran estrechamente ligadas; y los elastómeros, con propiedades intermedias entre los dos anteriores [Flinn].

1.1.1 Importancia de la relación microestructura-propiedades

Los materiales, en general, se encasillan dentro de una compleja relación tripartita entre: estructura interna, procesamiento de ellos y propiedades finales [Askeland]. Cuando uno de los aspectos de ésta relación cambia, los dos restantes, o al menos uno de ellos, también cambia. Las propiedades físicas, entre las cuales se incluyen las electromagnéticas, ópticas, térmicas, mecánicas y de comportamiento químico, dependen de ambas cosas: estructura y procesamiento del material. Las propiedades mecánicas describen la manera en que un material responde a una fuerza aplicada. Las más comunes de estas son dureza, ductilidad y módulo de elasticidad; sin embargo, frecuentemente el interés se centra en cómo se comporta el material cuando es expuesto al medio ambiente, recibe un fuerte golpe repentino (impacto), es sometido a una fuerza alternante (fatiga), se le aplica una carga a altas temperaturas durante un tiempo prolongado (creep), o es sujeto a condiciones abrasivas (uso). Las propiedades mecánicas también determinan la facilidad con que el material puede ser manufacturado para adquirir una forma que sea útil para un trabajo específico. Frecuentemente, pequeños cambios en la estructura tienen un profundo efecto en las propiedades mecánicas de un material.

La estructura de un material puede ser considerada en varios niveles, cada uno de los cuales influye en las propiedades finales del producto. En primer lugar se encuentra la estructura de los átomos individuales que componen el material. El arreglo de los electrones en derredor del núcleo del átomo afecta significativamente el comportamiento. Más aún, el arreglo electrónico influye en cómo los átomos se ligan unos a otros y ayuda a determinar el tipo de material (metal, cerámica, semiconductor o polímero) con que se está trabajando.

En el siguiente nivel, se considera el arreglo de los átomos en el espacio. Los semiconductores, metales, muchas cerámicas y algunos polímeros tienen un arreglo atómico *muy regular* o estructura *crystalina*; dicha estructura influye en las propiedades mecánicas. Otros materiales cerámicos y muchos polímeros no tienen arreglo atómico ordenado -éstos son llamados materiales amorfos o vítreos- y se comportan de manera muy diferente a los materiales cristalinos. Por ejemplo, el polietileno vítreo es transparente, mientras que el polietileno cristalino es translúcido. Las imperfecciones en cada tipo de arreglo atómico pueden y de hecho son controladas para producir profundos cambios en las propiedades de interés.

El tercer nivel, que corresponde a una estructura granular, puede encontrarse ocasionalmente en polímeros y en la mayoría de los metales, semiconductores y cerámicas. En este arreglo el tamaño y forma de los granos tienen fuerte influencia en las propiedades finales.

Finalmente, en la mayoría de los materiales, más de una fase está presente. Manipulando el tipo, tamaño, distribución y cantidad de éstas fases dentro del cuerpo principal del material, encontramos un camino adicional para controlar propiedades [Flinn].

1.1.2 Materiales Poliméricos

Los polímeros son materiales constituidos por moléculas grandes enlazadas covalentemente, los cuales incluyen plásticos y hules. Cabe resaltar, que el uso de materiales poliméricos se incrementa rápidamente año tras año; y que en muchas aplicaciones están reemplazando a los materiales convencionales tales como: madera, metales y fibras naturales (algodón y lana).

Los polímeros han existido en forma natural desde el comienzo de la vida vegetal y animal, más aún, algunos de ellos, tales como el Acido Desoxirribonucleico (DNA), Acido Ribonucleico (RNA), proteínas y polisacáridos han jugado un papel crucial en la evolución de ella. Desde tiempos remotos, el hombre ha explotado algunos de estos polímeros naturales a fin de proveerse de vestido, decoración, abrigo, herramientas, armas, material de escritura y otras cosas. Sin embargo, es muy común decir que el origen de la industria polimérica de hoy día, tuvo lugar en el siglo pasado, cuando se hicieron importantes descubrimientos relativos a la modificación de ciertos polímeros naturales.

En 1820, Thomas Hancock descubrió que cuando masticaba hule natural, éste se volvía más fluido y fácil de moldear o mezclar con aditivos. Algunos años después, en 1839, Charles Goodyear encontró que las propiedades elásticas del hule natural podían ser mejoradas, eliminando además su viscosidad, por calentamiento con azufre. En 1851 Nelson, hermano del anterior, patentó el proceso de vulcanización de hule natural con grandes cantidades de azufre para producir un material duro, comúnmente conocido como ebonita.

En 1846, Christian Schönbein preparó nitrato de celulosa y rápidamente reconoció su valor comercial como explosivo, por lo que en menos de un año empezó a manufacturar

la *pólvara de algodón*; sin embargo, el descubrimiento más importante para el desarrollo de la industria polimérica, lo constituye el hecho de que el nitrato de celulosa puede transformarse en un material elástico duro, el cual es soluble en algunas sustancias y puede ser moldeado en diferentes formas mediante calor y presión. Alexander Parkes fué el primero que tomó ventaja de esta combinación de propiedades y en 1862 exhibió artículos hechos de *Parkesina*, una forma de nitrato de celulosa plastificada. En 1870 John e Isaiah Hyatt patentaron un material similar, pero procesado más fácilmente, llamado celuloide, el cual se prepara usando alcanfor como plastificante.

En 1892 Charles Cross, Edward Bevan y Clayton Beadle patentaron el proceso viscoso para disolver y posteriormente regenerar celulosa; esto se usó primero para producir fibras textiles de rayón y más tarde, películas de celofán.

Los materiales descritos hasta el momento son semi-sintéticos, ya que se producen a partir de polímeros naturales. La baquelita, resina de fenol-formaldehído, tiene el mérito de ser el primer polímero totalmente sintético que se comercializó, su producción se inició en 1910.

Sin embargo, para ese entonces, la industria polimérica no había sido todavía firmemente establecida, su desarrollo fué restringido por las considerables lagunas que se tenían acerca del conocimiento de la naturaleza de los polímeros. Durante un siglo se estuvieron reportando sus inusuales propiedades, para 1920 la creencia común era que estaban constituidos por agregados de pequeñas moléculas, asociadas físicamente. A pesar de ello Herman Staudinger sostuvo apasionadamente su idea de que los polímeros estaban compuestos por moléculas muy grandes, conteniendo largas secuencias de unidades químicas simples, ligadas una a otra por enlaces covalentes. El introdujo la palabra *macromolécula* para describir a los polímeros, de gran importancia fueron sus estudios de síntesis, estructura y propiedades de polímeros; así como los de Herman Mark y Kurt Meyer sobre cristalografía y el clásico de Wallace Carothers sobre la preparación de poliamidas y poliéster, esto último en la década de 1930. Durante los siguientes 20 años se incrementó enormemente el número de trabajos sobre polímeros y se establecieron los principios fundamentales sobre la Ciencia de Polímeros.

1.1.2.1 Definiciones Básicas y Nomenclatura

En sentido estricto, un *polímero* es una *sustancia* compuesta de moléculas que tienen una secuencia enorme de átomos o grupos de átomos ligados uno a otro por enlaces primarios, generalmente del tipo covalente. Se enfatiza el término *sustancia* en esta definición, para resaltar el hecho de que a pesar de que las palabras *polímero* y *macromolécula* se usan indistintamente, la última define, estrictamente hablando, las moléculas de las cuales se compone el primero.

Las macromoléculas se forman enlazando moléculas *monómero* una a otra a través de reacciones químicas, el proceso mediante el cual se consigue esto se denomina *polimerización*. Por ejemplo, la polimerización de etileno produce polietileno, el cual podría contener alrededor de 50 000 átomos de carbono, ligados uno a otro formando una larga cadena. La naturaleza de esta última es la que coloca a los polímeros aparte de los demás materiales y da origen a sus propiedades.

1.1.2.2 Clasificación de Polímeros

La forma más común de clasificar polímeros se muestra en la fig 1-1, donde se separan en tres grupos principales: *termoplásticos*, *elastómeros* y *termofijos*. Los termoplásticos se dividen a su vez en cristalinos y amorfos (i.e. no cristalinos) [Young].

Los termoplásticos, que coloquialmente se conocen simplemente como plásticos, son polímeros lineales o ramificados que pueden ser fundidos mediante la aplicación de calor; más aún, pueden ser moldeados en prácticamente cualquier forma, usando técnicas como inyección y extrusión. Generalmente, los termoplásticos no cristalizan fácilmente con el simple hecho de dejar enfriar una muestra fundida, debido al gran desorden que presentan las enrolladas macromoléculas (altamente enmarañadas en el estado líquido). Aquellos que llegan a cristalizar, no forman materiales cristalinos perfectos, puesto que poseen regiones de ambos tipos, cristalinas y amorfas, es por ello que reciben el nombre de *semi-cristalinos*. La fase cristalina de tales polímeros se caracteriza por su temperatura de *fusión* (T_m). Los polímeros amorfos (y la fase amorfa de los semi-cristalinos) se caracterizan por su temperatura de *transición vítrea* (T_g), la temperatura a la cual se transforman abruptamente del estado *vítreo* (duro) al estado *huloso* (suave). Esta transición corresponde

al inicio del movimiento de cadenas [Young]; por debajo de T_g las cadenas poliméricas no pueden moverse porque se encuentran "congeladas" en su posición. Ambas, T_g y T_m , se incrementan con la rigidez de las cadenas y de las fuerzas intermoleculares de atracción.

Los elastómeros son polímeros hulosos entrecruzados (i.e. redes hulosas) que pueden ser elongados fácilmente a grandes extensiones (de 3 a 10 veces su tamaño original) y recuperar rápidamente sus dimensiones originales cuando se retira el esfuerzo aplicado. Esta importante y útil propiedad, es reflejo de su estructura molecular: una red con baja densidad de entrecruzamientos. Las cadenas poliméricas pueden extenderse bajo deformación, pero los entrecruzamientos les impiden un flujo permanente y, gobernadas por la entropía, regresan a su posición original cuando se remueve el esfuerzo aplicado.

Los termofijos normalmente son materiales rígidos; están constituidos por redes poliméricas en las que el movimiento de cadenas está fuertemente restringido por un alto grado de entrecruzamientos. Al igual que los elastómeros, son intratables, porque primero se degradan antes que fundirse por la aplicación de calor.

1.2 Estructura y cristalinidad

Los materiales en estado cristalino son algo común y juegan un papel importante en la vida diaria de hoy día. Las sales químicas caseras (azúcar y carbonato de sodio), los materiales industriales (silicato de aluminio y germanio) y las piedras preciosas (diamantes y esmeraldas), son todos ejemplos de tales materiales.

Un examen superficial de los cristales revela muchas características interesantes. El rasgo más obvio es la presencia de caras que, en los cristales bien formados, se encuentran que están completamente acotadas por superficies planas (al grado de precisión capaz de proporcionar imágenes de espejo plano de alta calidad).

Fácilmente puede verificarse que la importancia de las superficies planas no está confinada a la morfología exterior, sino que es también inherente a la estructura interna del cristal. Los cristales frecuentemente se parten a lo largo de direcciones preferenciales y, aún cuando un cristal sea bruscamente fracturado, puede verse a través de un microscopio que la aparentemente áspera región de fractura, es en realidad una miríada de superficies planas pequeñas.

Otro rasgo que puede ser fácilmente observado, es que los cristales de un material dado tienden a ser semejantes entre sí, por ejemplo todos como agujas o todos como placas, lo cual implica que la naturaleza química de el material juega un papel importante en la determinación del carácter del cristal. Esto sugiere fuertemente que la forma microscópica de un cristal depende del arreglo estructural a nivel atómico o molecular, y que el factor esencial que controla la formación del cristal, es la manera en la cual los átomos y moléculas pueden empaquetarse entre sí. La "planaridad" de las superficies cristalinas puede ser atribuida a la presencia de capas regulares de átomos en la estructura, y la escisión podría corresponder al rompimiento de los enlaces más débiles entre capas particulares de átomos [Juretschke].

En este momento se hace necesario dar una definición más formal de cristalinidad, para ello adoptaremos la más usual que establece que un sólido cristalino es aquel que presenta un patrón bien definido de difracción de rayos "x"; se infiere que entre más ordenado esté el arreglo interno del material (esto es, que haya regularidad en los componentes y la distribución de ellos), mejor patrón de difracción presentará, con lo cual es clara la dependencia entre éste y su estructura interna. De aquí se concluye que un cambio de cristalinidad induce un cambio en la estructura, ya sea de los componentes o el arreglo mismo.

1.2.1 Estructura de Polímeros

El estado cristalino puede existir en materiales poliméricos, sin embargo dado que esto involucra moléculas en lugar de iones, a diferencia de los metales o cerámicos, el arreglo estructural puede ser mucho más complejo.

La figura 1-2 muestra cadenas poliméricas (moléculas) individuales que podrían representar a un polímero cualquiera; se visualiza la estructura lineal en donde las unidades de repetición (monómeros) se conectan una con otra a través de sus grupos funcionales finales, típicamente pueden obtenerse moléculas conteniendo del de orden de 10^6 átomos [Nelson].

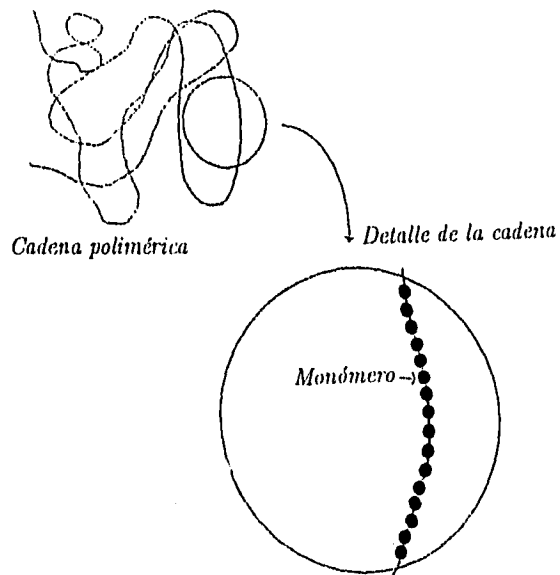


Fig. 1-2 Modelo de una cadena polimérica.

Se define la *cristalinidad polimérica* como el paquete de cadenas moleculares que producen un arreglo atómico ordenado. La estructura cristalina se especifica en términos de celdas unitarias, las cuales pueden ser muy complejas [Callister].

Sin embargo, se puede hablar de estructuras ordenadas a un nivel espacial mayor, es decir no a nivel atómico sino de agregados moleculares, en consecuencia se involucra una cristalinidad varios órdenes de magnitud mayor (dado el tamaño de las macromoléculas). La figura 1-3(a) muestra el modelo que se propuso para describir el arreglo bidimensional de las cadenas moleculares en cristales poliméricos; este sugiere que el polímero semicristalino consta de pequeñas regiones con una alineación precisa (*crystalites*), inmersas en una región amorfa compuesta de moléculas orientadas aleatoriamente. Esto es, la misma cadena molecular puede pasar a través de varios *crystalites* y a la vez intervenir en regiones amorfas.

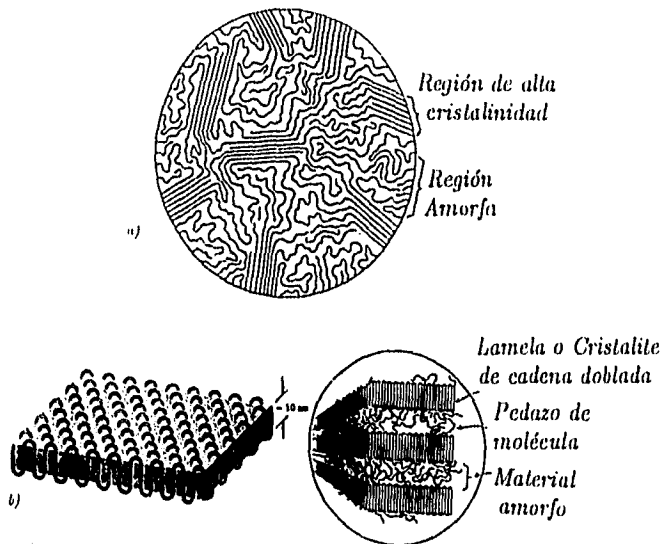


Fig. 1-3 Modelo de un arreglo polimérico. a) bidimensional, b) tridimensional.

Más recientemente las investigaciones se han centrado en el crecimiento de cristales poliméricos simples, a partir de soluciones diluidas. Estos cristales, regularmente tienen forma de placas delgadas (o *lamelas*) de aproximadamente 10 a 20 nm de espesor y del orden de 10 μm de longitud. Con frecuencia, estas placas pueden formar una estructura multicapas, como se muestra en la figura 1-3(b)

Las cadenas moleculares pueden doblarse sobre sí mismas, ya sea hacia adelante o atrás, de tal manera que la alineación de los dobleces conforma las características de la

placa, es por ello que en ocasiones recibe el nombre de *modelo de cadena doblada*. Cada placa consiste de cierto número de moléculas, sin embargo, la longitud promedio de la cadena puede ser mucho mayor que el espesor de la placa [Callister].

Bajo esta perspectiva, cualquier desorden o irregularidad en la cadena polimérica, puede originar regiones amorfas, lo cual se presenta muy comúnmente en la síntesis de polímeros, puesto que el entrelazamiento de varias cadenas o rizamiento y serpenteo de una sola, impiden un orden estricto para todos los segmentos de todas las cadenas. Es por esto que el grado de cristalinidad nunca alcanza el 100%, sino que generalmente se encuentra alrededor del 50%. Para las poliamidas, el tamaño de los cristalitos resulta ser muy pequeño, pocas veces alcanza una longitud de 200 Å, mientras que el tamaño de las moléculas es del orden de 1000 Å [Nelson].

1.2.2 Microestructura de Polímeros Amorfos

Muchos de los plásticos producidos a gran escala hoy en día, existen, al menos parcialmente, en un estado que comúnmente se denomina vítreo o amorfo. En general, las especies amorfas se caracterizan por la ausencia de orden a gran escala; el arreglo de las posiciones de los átomos es aleatorio, tal como en un líquido. ¿Cuál es la diferencia (además de la densidad) entre un sólido amorfo y un líquido genuino y cuál de estos dos estados se ajusta a un polímero vítreo? Se puede hacer una distinción entre líquidos y sólidos, con respecto al movimiento microscópico que tiene lugar en el material y que es el responsable de la deformación mecánica. En un sólido el movimiento relativo de los átomos es mucho menor que en un líquido, donde los átomos pueden trasladarse más libremente.

Un sólido amorfo es aquel en el cual no existe orden o periodicidad a gran escala. Esta característica es más claramente visible en un experimento de difracción, p.ej. en rayos X existen halos difusos, en lugar de los agudos puntos o anillos de Bragg que son producidos por materiales cristalinos. La existencia de estas interferencias difusas es un requisito para poder calificar a un sólido como amorfo. Este tipo de materiales presenta una transición vítrea, caracterizada por la temperatura T_g típica, la cual es algo elusiva, y representa la superposición de las dos situaciones microscópicas de movimiento atómico. El análisis de la naturaleza del estado vítreo es muy difícil, dado que esta estructura normalmente no alcanza el equilibrio dentro de la escala de tiempo de los experimentos convencionales.

Muchos investigadores han intentado explicar el comportamiento de los materiales vítreos con argumentos estrictamente termodinámicos o cinéticos. Ambos argumentos llevan a falacias (p. ej. si T_g fuera una genuina transición termodinámica, tal como el punto de fusión, entonces debería permanecer independiente de las diferentes velocidades de enfriamiento, pero... ¡no es así!) [Ungar].

1.3 Características y propiedades del Nylon

Se conoce como Nylon a cualquier material plástico sintético compuesto de poliamidas de alto peso molecular y usualmente, pero no siempre, manufacturado como una fibra. El primero de ellos fué desarrollado en la década de los 30's por Wallace H. Carothers, que entonces trabajaba para E.I. Du Pont de Nemours & Company.

Las poliamidas pueden ser sintetizadas partiendo de un ácido bifuncional (dos grupos $-\text{CO}_2\text{H}$) y una amina bifuncional (dos $-\text{NH}_2$) con eliminación de agua (H_2O), la macromolécula lineal formada contiene en la cadena una repetición regular de grupos amida ($-\text{CO}-\text{NH}-$), de ahí el nombre. Por variación del ácido y la amina es posible sintetizar productos que tengan dureza y rigidez, o bien suavidad y flexibilidad.

La nomenclatura de las poliamidas es muy simple, a la palabra Nylon se agregan uno o más números que representan la cantidad de átomos de carbono en las sustancias que le dieron origen, por ejemplo si el hexametileno diamina (que contiene 6 átomos de carbono), reacciona con el ácido dodecanodicarboxílico (que contiene 12 átomos de carbono), se obtiene el Nylon 6-12 (también conocido como poliamida 6-12). La diferencia en el número de átomos de carbono entre los grupos amida proporciona una amplia variedad en propiedades físicas y mecánicas. Esto se visualiza fácilmente: el potencial teórico de tipos de poliamida es tan amplio como la combinación de materia prima disponible lo permita, es decir, cada combinación de pares de números da origen a un tipo específico de poliamida v.g. 6-12, 6-6 10-10, etc, sin embargo, existen limitaciones prácticas que no permiten combinar fácilmente sustancias con más de 13 grupos amino o ácido orgánico, esto es, la poliamida 13-13 es la de mayor peso molecular que se ha logrado sintetizar hasta la década pasada [Kirk-Otmer]. Cuando las poliamidas se hacen fibra o se moldean, se caracterizan por su alto grado de cristalinidad, particularmente aquella derivada de las aminas primarias. Bajo tensión, la orientación de las moléculas continúa hasta que el material es estirado por unas 4 veces su longitud inicial. Una de dichas fibras (semi-cristalina), cuyo nombre comercial es Zytel (la poliamida o Nylon 6-12), constituye el objeto de estudio del

presente trabajo. Algunos de los valores reportados en sus propiedades físicas se muestran a continuación [Alger]:

Absorción de agua	0.4% (50% H.R.)
Temperatura de fusión	218 °C
Módulo flexural	2500 MPa
Elongación al rompimiento	100%
Esfuerzo	62 MPa

Hasta el momento no se han reportado valores de las magnitudes cristalográficas del Nylon 6-12, sin embargo su estructura más probable es una red triclinica, cuyo esquema se esboza en la fig. 1-4 [Mo].

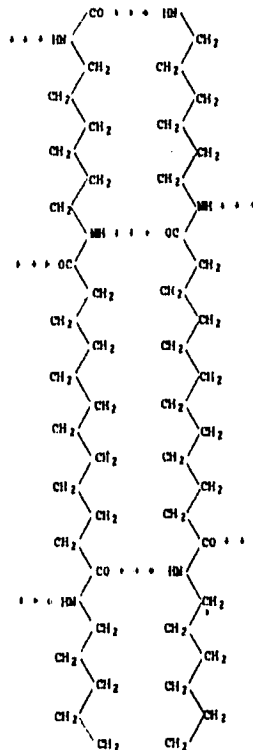


Fig. 1-4 Estructura del Nylon 6-12.

CAPÍTULO II

A continuación se presenta una descripción y esquemas de los aparatos y técnicas que se usaron para caracterizar el material; de la misma manera se proporciona un breve bosquejo de los fundamentos físicos de su funcionamiento o utilidad.

2.1 Exposición a radiación

Los rayos γ son de origen nuclear, tienen longitudes de onda en la región de 3×10^{-11} m a 3×10^{-13} m. Por motivos prácticos, es más conveniente describir la radiación en términos de energía que en términos de la longitud de onda, dado que el interés básico lo constituye la energía absorbida por el material irradiado. La relación entre longitud de onda y energía es:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ la longitud de onda. Sustituyendo las constantes obtenemos

$$E(ev) = \frac{1.24 \times 10^{-6}}{\lambda(m)}$$

En términos de energía, la radiación γ cae en el rango de 40 KeV a 4 MeV. Los rayos γ emitidos por isótopos radioactivos son monoenergéticos o, en el peor de los casos, tienen un pequeño número de energías discretas. El Cobalto-60, por ejemplo, proporciona igual número de fotones γ de energías 1.332 y 1.173 MeV.

2.1.1 Interacción de radiación con materia

A diferencia de las partículas cargadas, las cuales generalmente pierden su energía de manera continua mediante un gran número de pequeñas transferencias, conforme pasan a través de la materia; los fotones, que constituyen la radiación electromagnética, tienden a

perder una gran cantidad de energía en una sola transferencia. Sin embargo, no todos los fotones incidentes interactúan con cualquier espesor finito de material, consecuentemente, habrá fotones que pasen a través de él sin cambio en su energía o dirección. De esta manera, el efecto del material frenante es reducir el número de fotones transmitidos y la intensidad de la radiación, siendo esto último, el producto del número de fotones y su energía promedio.

Los fenómenos que pueden presentarse durante la interacción, pueden ser: efectos fotoeléctrico y Compton, producción de pares, dispersión coherente y reacciones fotoneucleares. Los primeros tres de estos procesos, son los más importantes, aunque esto es relativo, porque cada proceso depende de la energía del fotón y el número atómico del material frenante.

2.1.2 Dosimetría de la radiación

El estudio cuantitativo de los efectos físicos y químicos de la radiación, requiere un conocimiento de la cantidad de energía transferida desde el campo radiante hacia el material absorbedor y de ser posible, la distribución dentro del material de la energía absorbida. La determinación de estas cantidades, en mayor o menor detalle, constituye la dosimetría de la radiación.

La *dosis absorbida* (D), cantidad que generalmente se utiliza en estudios radioquímicos, se define como la cantidad de energía absorbida por unidad de masa de material irradiado. La unidad para dosis absorbida en el Sistema Internacional de unidades es J Kg^{-1} , la cual recibe el nombre especial de Gray (su símbolo es Gy). La dosis absorbida es una medida directa de la energía transferida al material irradiado, que es capaz de producir cambios físicos o químicos, lo cual es determinado por las características del campo radiante y la composición del material frenante.

La *rapidez de dosis absorbida* es la rapidez de cambio de la dosis absorbida, con respecto al tiempo, es decir $\frac{dD}{dt}$. Sus unidades son Gy/seg.

La *fluencia* (su símbolo es Φ y tiene unidades de m^{-2}) es una medida del número de partículas, incluyendo fotones, que entran a una esfera de área transversal unitaria, en el punto de interés.

La *sección transversal* (σ) para la interacción entre partículas, incluyendo fotones, y

un material frenante está definida por

$$\sigma = \frac{P}{\Phi}$$

donde P es la probabilidad de la interacción cuando un átomo o molécula blanco es sometida o expuesta a la fluencia Φ de partículas. La unidad de sección transversal es el barn (b). Para fotones, el término sección transversal generalmente se reserva para los coeficientes de interacción cuyos valores son del orden de 10^{-28} m²; en cualquier otro caso se usan los términos coeficiente de atenuación o absorción.

La *producción radioquímica* ha sido tradicionalmente descrita en términos de valores G, donde G(X) es el número de moléculas de producto X formado, o de un material originalmente Y que ha cambiado (la notación para esto último sería G(-Y)), por 100 eV de energía absorbida; la unidad SI es: mol J⁻¹ = 9.649 × 10⁶ mol(100eV)⁻¹

2.1.3 Dosimetría química

En la dosimetría química la dosis absorbida es determinada a partir de los cambios químicos producidos en un sustrato disponible. El cálculo de la dosis absorbida requiere un conocimiento de la producción radioquímica (G) para la reacción o producto medido, el cual se encuentra por comparación del sistema químico con alguna forma de dosímetro primario (por ejemplo, alguno que utilice métodos calorimétricos). Consecuentemente, la cantidad que ellos miden es la dosis absorbida promedio en el material que compone el dosímetro, la cual puede ser convertida, de ser necesario, a la dosis absorbida en otros materiales [Spinks].

2.2 Pruebas Mecánicas

Las propiedades mecánicas se derivan de la observación de los cambios dimensionales en un cuerpo sólido, sujeto a esfuerzos uniaxiales o multiaxiales. La cedencia puede no ocurrir bajo un esfuerzo hidrostático uniforme; se necesitan cargas de baja simetría geométrica para alcanzar la deformación plástica. El procedimiento más común es la deformación por tensión uniaxial de una muestra o probeta que tiene una sección calibrada de área reducida A_0 y longitud l_0 , entre dos regiones de área mayor, que se sujetan a mordazas como se esboza en la fig. 2-1.

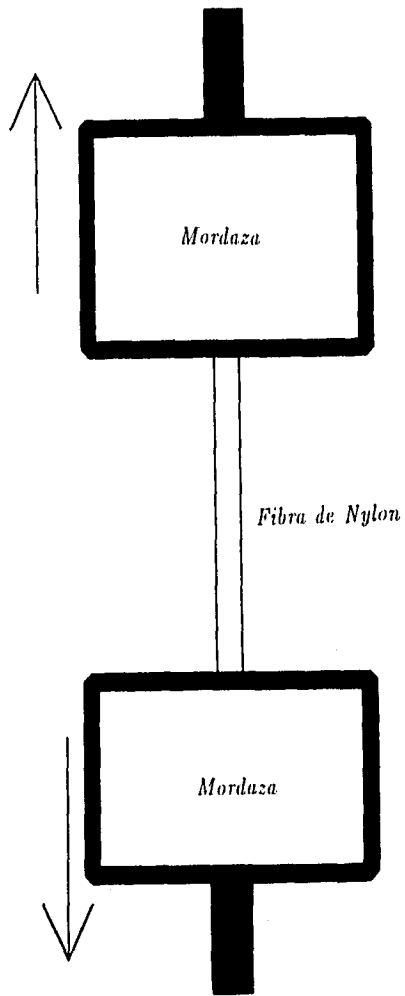


Fig. 2-1 Montaje de muestras en pruebas mecánicas.

Los extremos son separados a una velocidad constante, y la fuerza requerida para ello F se registra como una función de esta separación. Las muestras generalmente tienen una sección transversal rectangular o circular.

El esfuerzo de tensión real es la fuerza F dividida por el área instantánea A : $\sigma_t = F/A$. Frecuentemente se emplea el esfuerzo nominal $\sigma_n = F/A_0$, donde A_0 es el área antes de iniciar la separación de las mordazas. La deformación real es el desplazamiento por unidad de longitud, aunque se usa más comúnmente la deformación nominal o de ingeniería

$$\varepsilon_n = \frac{(l - l_0)}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

donde l es la longitud calibrada instantánea, generalmente calculada a partir del desplazamiento de las mordazas o puntos de carga. Alternativamente, se pueden usar elongaciones calibradas para definir deformación nominal sobre una pequeña sección de la longitud muestra.

La deformación uniaxial real es la integral de deformaciones nominales infinitesimales

$$\varepsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right)$$

Dado que las propiedades de polímeros viscoelásticos dependen de la rapidez a la que se realiza un ensayo, la velocidad de deformación nominal $\dot{\varepsilon}_n$ se reporta como el cociente de la velocidad de separación (dl/dt) sobre l_0 .

La mayoría de los casos de deformación plástica por tensión en polímeros son macroscópicamente inhomogéneos, esto complica la evaluación de esfuerzos y deformaciones, puesto que se hacen tomando como referencia las dimensiones del total de la muestra o cambios en el punto de separación de las cargas. Para la mayoría de los experimentos de tensión comúnmente se encuentra que múltiples bandas de cizallamiento, inclinadas 45° con respecto a la dirección de carga, se unen para formar el familiar "cuello". Las deformaciones dentro de estas regiones que han cedido, son obviamente más grandes que aquellas calculadas partiendo de las dimensiones del total de la muestra. El esfuerzo uniaxial es mayor en la porción inferior del cuello de una muestra tensada ($\sigma_t > \sigma_n$).

Hay una complicación local en la cedencia de compresión (cizalla), lo que lleva a una disminución del esfuerzo real en la sección deformada ($\sigma_t < \sigma_n$).

Se requieren esfuerzos y deformaciones reales, sin embargo, para describir la respuesta del material en un flujo post-cedencia. No existe un método para anular inhomogeneidades y formación de cuellos en deformaciones por tensión; la respuesta intrínseca del material dicta este comportamiento [Calu]. Antes de alcanzar el punto de cedencia, la diferencia relativa entre esfuerzo-deformación real y nominal es del orden de la elongación $\varepsilon \leq \varepsilon_y \approx 0.1$, esto es, el punto de cedencia puede ser determinado, con razonable exactitud, partiendo de los datos fuerza-desplazamiento.

Compartimientos representativos esfuerzo-deformación de los ensayos de tensión, se dan en la fig. 2-2. La curva A muestra el caso en que la cedencia es rápidamente seguida por la fractura; el elemento de volumen cedido tiene un área reducida $A < A_0$ dentro del cual el esfuerzo real $\sigma_t > \sigma_n$ es suficientemente grande para causar la fractura. El punto de cedencia, sin embargo, puede ser definido por el esfuerzo de cedencia σ_y (línea punteada en la fig. 2-2) y la deformación de cedencia ε_y .

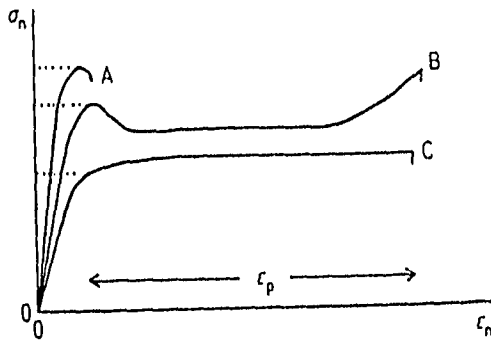


Fig. 2-2 Curvas típicas resultantes de los ensayos de tensión.

Un gran número de polímeros semicristalinos y vítreos que se deforman inhomogéneamente, con un cuello estable bajo tensión uniaxial, muestran el comportamiento esbozado en la curva B. El cuello se forma en el punto de cedencia designado por σ_y y ϵ_y . La formación del cuello y su estabilización es acompañada por una disminución de la carga, lo cual podría indicar, o no, un decremento en el esfuerzo real σ_t . El cuello viaja a lo largo de la sección de la muestra a un flujo o propagación de esfuerzos aproximadamente constante. La resistencia a la elongación se manifiesta como un incremento en la carga o en σ_n , generalmente cuando el cuello se forma en la parte media de la muestra, se propaga hacia los extremos de ella. En la curva C, la cedencia es uniforme sobre la muestra entera; el material es estable más allá de la cedencia y sufre una cantidad razonable de deformación plástica ϵ_p antes de fracturarse (este tipo de comportamiento es poco común).

La formación de cuellos oscurece la respuesta intrínseca del material, porque decremente abruptamente el área de carga del elemento de volumen de deformación. Si graficamos el esfuerzo de tensión real contra la deformación nominal, para los casos esbozados en la figura anterior (de la formación de cuellos) podemos conocer algunos rasgos esenciales. El material A tiene un punto de cedencia, pero no facilidad para deformarse (lo cual se visualizaría con decrementos en el esfuerzo real) y pequeña resistencia a la deformación (incremento en el esfuerzo real). En el resto de este trabajo, "facilidad para deformarse" se referirá a decrementos en el esfuerzo con incrementos en la deformación (tangente del módulo, negativa). En la construcción de la fig. 2-3, se aprecia que el material B_1 cede sin facilidad para deformarse, pero se resiste a ello posteriormente, mientras que B_2 muestra ambos: facilidad y resistencia a la deformación. Los materiales A, B_1 y B_2 se deforman inhomogéneamente después de la formación del cuello en el esfuerzo nominal máximo σ_n , que convencionalmente se denomina esfuerzo de cedencia σ_y . La condición para un máximo en $\sigma_n = \sigma_t(1 + \epsilon_n)$ se encuentra fácilmente a través del primer punto de tangencia de σ_t con una línea recta que parte desde $\epsilon_n = -1$; este punto de cedencia extrínseco corresponde a la carga máxima **F** o esfuerzo σ_n en las curvas A y B de la fig. 2-2. Nótese que la cedencia a la tensión-esfuerzo es extrínseca por naturaleza; la presencia de cedencia intrínseca (facilidad de deformación que sigue a un máximo de esfuerzo real) en el material B_2 , no se revela en el experimento mostrado.

El material A podría no resistir la elongación adecuadamente, así que el área reducida de la sección transversal del cuello, continúa decrecentándose bajo todo incremento del esfuerzo real, fracturándose como se indica en la curva A de la figura 2-2.

Los materiales B_1 y B_2 resisten, ambos, la deformación (el esfuerzo real se incrementa

conspicuamente durante el flujo post-cedencia); el cuello se estabiliza al aproximarse a las condiciones dadas por el segundo punto de tangencia, correspondiente a un mínimo en σ_n en la construcción de la fig. 2-3; la cedencia ocurre uniformemente sin que disminuya la carga (curva C fig 2-2).

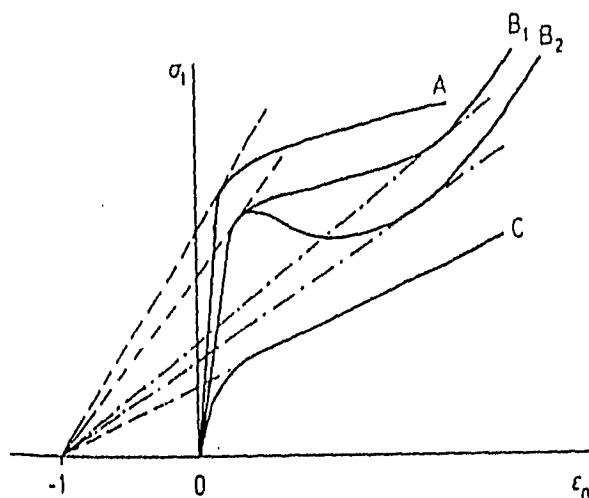


Fig. 2-3 Construcción auxiliar para deformaciones por tensión.

De esta manera, la carga máxima y deformación inhomogénea por tensión, observada en muchos polímeros, están basadas en un comportamiento de cedencia extrínseco, es decir, sobre una reducción del área A de la sección transversal local. La existencia de facilidad de deformación más allá del punto de cedencia (curva B_2 en la fig. 2-3) puede ser determinada solamente partiendo de esfuerzos reales de tensión en la presencia de formación de cuellos. Esto puede hacerse si el área instantánea A se monitorea fotográficamente o por un transductor de tamaño local. Con este montaje podría apreciarse que la velocidad de elongación real por tensión, se incrementa por un factor de 100 o más en regiones donde el cuello está formándose o propagándose. La respuesta intrínseca del material podría, en principio, obtenerse a velocidad constante de la deformación real $\dot{\epsilon}_t$ [Cahn]

2.2.1 Polímeros Semicristalinos

Los polímeros semicristalinos generalmente son tratados como una mezcla de dos fases de regiones amorfas isotropas, entre cristales en forma de lamela. Los cristales, particularmente aquellos para los cuales las cadenas se extienden, preferentemente, en conformación *trans*, tales como polietileno, poliamidas (nylon) y polietilentereftalato, son muy anisotropas. Los polímeros cristalizados desde la fusión, generalmente exhiben una morfología esferulítica; *lamelas*, como listones, son depositadas radialmente en el agregado policristalino. Los diámetros de las esferulitas normalmente están en el rango de 2-20 μm . Otros tamaños relevantes son 10-25 nm para el espesor del cristal l_c en la dirección de los ejes de la cadena $\sim 0.1 - 1\mu\text{m}$ para las dimensiones transversales de la lamela y 5-10 nm para el espesor de las capas amorfas l_a . Los campos de esfuerzos asimétricos, causan un cambio en la forma de la esferulita, de manera semejante a pequeñas deformaciones (elásticas). La cedencia es inhomogénea dentro de la esferulita y requiere deformaciones cortantes irreversibles en ambas regiones, amorfa y cristalina. Los fajos lamelares, orientados a 45° de la dirección principal de esfuerzos, experimentan el esfuerzo cortante más firme, deformándose por cizalla interlamelar (alargamiento de las regiones amorfas entre cristales), o cizalla intracristalina (deslizamiento de cadenas poliméricas a lo largo de los planos que contienen los ejes moleculares enlazados covalentemente). La deformación continúa hasta que las esferulitas originales, son transformadas en microfibras bien orientadas con dimensiones transversales del orden de 100 Å. Como con los polímeros vítreos, la deformación plástica, origina que los ejes de las cadenas moleculares sean alineados en la dirección que se aplican los esfuerzos. Añadido a este efecto de orientación, existen otros cambios morfológicos.

En este trabajo estudiamos muestras procesadas bajo el régimen de "extrusión" encima de T_g de la región amorfa y muy por debajo de la temperatura de fusión T_m de los cristales. Los cambios estructurales resultantes de este tipo de deformaciones han sido estudiados y descritos muchas veces; aquí repasaremos los rasgos más sobresalientes. La microestructura isotropa, generalmente esferulítica, es convertida a microfibras, la mayoría de las veces sin cambios significativos en la cristalinidad.

El periodo de la longitud cristalina-amorfa $L = l_c + l_a$ cambia a un valor determinado por la temperatura de extrusión, independientemente de la L original en el polímero no extruído. La orientación de las cadenas en la dirección de tensión, es mayor para los segmentos cristalinos, las dimensiones transversales de los cristales (perpendiculares a los ejes de la cadena) se decrecientan. Las dimensiones macroscópicas de la muestra, así

como la mayoría de los aspectos de la estructura isotropa original pueden recuperarse por calentamiento por encima de T_m del polímero extruido.

Existen dos temperaturas importantes para los polímeros semicristalinos: T_g para la fracción amorfa y T_m para la cristalina. Una mayor distinción se aplica por arriba y abajo de la temperatura de transición vítrea; por debajo de T_g ambos componentes son sólidos, mientras que por arriba de T_g , la componente amorfa es similar a un líquido (como-líquida). De esta manera, para $T_g < T < T_m$ se tienen una mezcla de cristales con un fluido viscoelástico. Como las propiedades de los dos componentes son muy diferentes, las propiedades de la mezcla dependen fuertemente de las fracciones volumétricas relativas de las dos fases. Más aún, la respuesta mecánica de la fase "como-líquida" es sensible a la temperatura y rapidez de deformación, particularmente en el rango justo por encima de T_g .

Cuando $T < T_g$ las propiedades de las dos fases (vítrea y cristalina) son relativamente similares. En este punto las propiedades son menos dependientes del grado de cristalinidad y, en una primera aproximación, comparables a las de los vítreos.

Los polímeros semicristalinos tienen un comportamiento característico por encima de T_g . Los resultados de ensayos de tensión para polietileno de alta densidad se dan en la fig.2-4. Uno de los rasgos más conspicuos, es que el módulo de tensión depende de la temperatura, lo cual es un resultado de los procesos de viscoelasticidad lineal en ambas fases. Nótese que el esfuerzo de cedencia es $\sigma_y \approx 30$ MPa a temperatura ambiente, y cae a cero conforme la temperatura se aproxima a T_m .

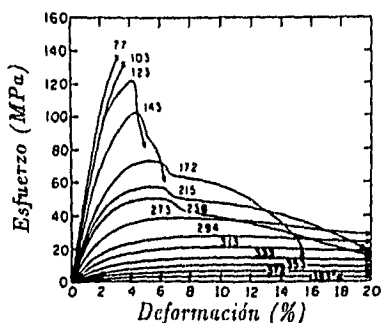


Fig. 2-4 Curvas esfuerzo-deformación para polietileno a diferentes temperaturas.

Los efectos de la cristalinidad han sido estudiados extensamente en polietileno y sus copolímeros, pero la mayoría de ellos a temperatura ambiente. Incrementando la cristalinidad, se incrementa el esfuerzo de cedencia (fig. 2-5) y la intensidad de la caída de la carga, lo cual se acompaña con la formación de cuellos. La cedencia a la tensión en polietileno es intrínseca; en contraste con los polímeros vítreos, donde no hay facilidad de deformación o caída en los esfuerzos reales. La resistencia a la deformación está, obviamente, presente para estabilizar el cuello.

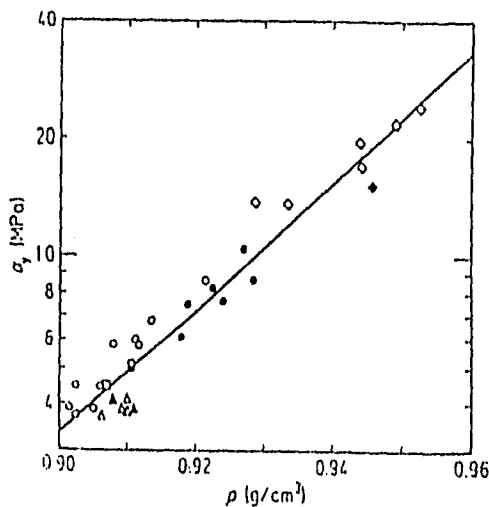


Fig. 2-5 Esfuerzo como función de la densidad, para polietileno.

2.2.2 Naturaleza de la cedencia en polímeros semicristalinos

La cedencia macroscópica requiere desplazamientos cizallantes locales y la creación de enlaces intersegmentales, como se esboza en la fig. 2-6. Esto ocurre en tiempos del orden de segundos. Existen dos propuestas generales que explican como ocurren los rearrreglos, a temperaturas donde las cadenas (libres de esfuerzos) están efectivamente inmóviles. Una propone que el material tenso es convertido al estado líquido, después de lo cual las cadenas fundidas reaccionan rápidamente al esfuerzo aplicado y entonces se solidifican. Las otras invocan varios mecanismos moleculares, que son aprovechados para un rápido rearrreglo en el sólido tenso.

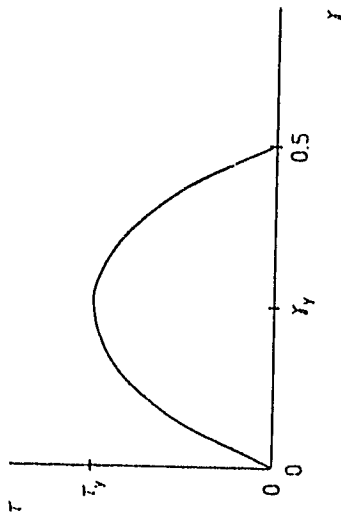
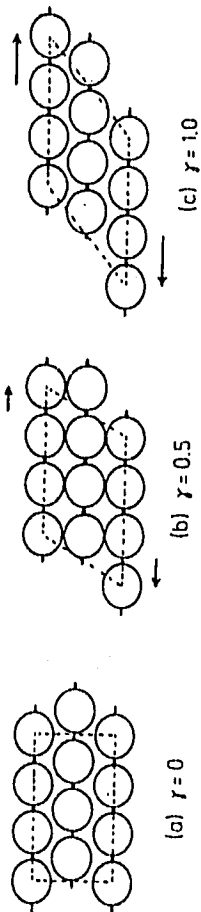


Fig. 2-6 Modelo de cedencia macroscópica.

La complejidad del sistema a deformar (una región representativa contiene *lamelas* anisótropas con cadenas amorfas y cristalinas, así como dos interfases cristalina-amorfa) ha frustrado los esfuerzos para definir el mecanismo o mecanismos básicos de cedencia en polímeros semicristalinos. La mayoría de los experimentos se han hecho en polietileno y polipropileno, para los cuales T_g se situaba por encima de la temperatura ambiente; en este rango se pueden alcanzar grandes velocidades de deformación ($\dot{\epsilon}_n \geq 4$), lo cual origina útiles incrementos en la rigidez y dureza. En una primera aproximación, no hay cedencia en la componente amorfa de tal material compuesto; en este caso los esfuerzos son compensados por deformaciones elásticas o viscoelásticas. Esta simplificación es consistente con la observación de que los módulos elástico y de cizallamiento de polietileno son dominados por la componente amorfa.

Es un hecho bien conocido que el esfuerzo de cedencia se incrementa con la fracción cristalina α , cuando la deformación es hecha a $T_g < T < T_m$. Numerosos autores han concluido que la cantidad fundamental para correlacionar esfuerzos de cedencia en polímeros semicristalinos es el espesor del cristal l_c , lo cual puede ser cambiado por una de dos cosas: la historia de la cristalización o la presencia de comonomeros [Cahn]. Cuando una macromolécula se encuentra formada por dos o más monómeros distribuidos aleatoriamente, se dice que es un "copolímero" y a los monómeros constituyentes se les llama "comonomeros".

La interpretación de la relación entre esfuerzos de cedencia y espesor de cristales cae en dos campos; similares a los de cedencia en materiales vítreos. Uno de estos mecanismos, propone que la cedencia se debe a fusión local o parcial, alargamiento de las cadenas fundidas y subsecuente recrystalización. Al calentamiento viscoso aumentado por concentración de esfuerzos locales, se le atribuye la fusión de las lamelas menos estables: las más delgadas. Las cadenas fundidas se alargan en respuesta al esfuerzo aplicado y entonces recrystalizan en la morfología fibrilar orientada. Este proceso continúa hasta que el polímero esferulítico original es convertido a uno fibrilar. Un modelo de transición de fase puede explicar en forma cualitativa la dependencia positiva de σ_y con l_c (o cristalinidad) y la dependencia negativa de σ_y con la temperatura. Estas ideas no han sido bien desarrolladas para dar estimaciones del valor absoluto de σ_y o su dependencia, ya sea del espesor del cristal l_c o la temperatura de deformación T_d . Tampoco se han hecho comentarios respecto a la dependencia de la rapidez de deformación respecto al esfuerzo de cedencia; mayores velocidades de deformación generalmente incrementan el calor adiabáticamente, presumiblemente, facilitando la fusión y disminuyendo σ_y (fig.2-7).

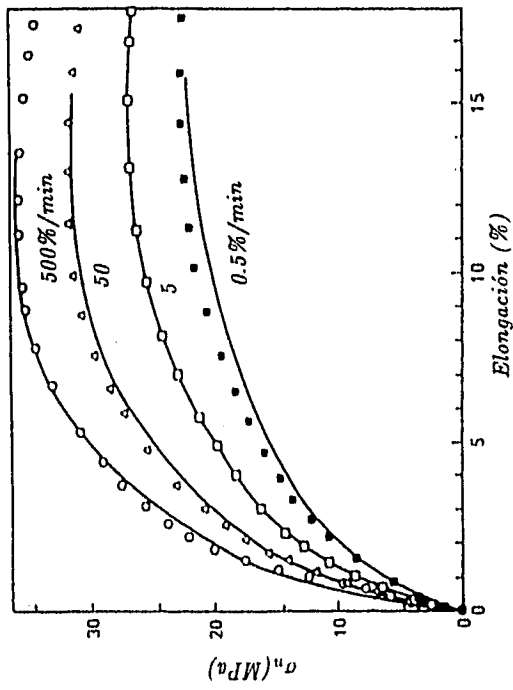


Fig. 2-7 Esfuerzo-Deformación para polietileno como función de la velocidad de deformación.

2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la rápida expansión tecnológica, se hace necesario observar, analizar y explicar correctamente fenómenos que ocurren a una escala micrométrica o submicrométrica. El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es un poderoso instrumento que permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos heterogéneos, y superficies sobre ellos a escala local. En este instrumento, el área a ser examinada es irradiada con un rayo electrónico finamente afocado, el cual puede ser estático o barrer un sector sobre la superficie de la muestra. Los tipos de señales producidas, cuando el rayo electrónico choca en la superficie de la muestra, incluyen: electrones secundarios, retrodispersados y de Auger, rayos X característicos y fotones de varias energías. Estas señales son obtenidas de volúmenes de emisión específicos dentro de la muestra y pueden ser usados para examinar muchos caracteres de la misma (composición, topografía de la superficie, cristalografía, etc.)

El SEM fué originalmente desarrollado en Alemania en la década de 1930 por Knoll y Van Ardenne, puede considerarse que tiene sus orígenes en la máquina facsimilar eléctrica primitiva, que en aquel entonces se encontraba en desarrollo. Posteriormente, importantes contribuciones fueron hechas por Zworykin, Hillier y Snyder en los laboratorios de investigación de la RCA en E.U. en la década de los 1940. El diseño y funcionamiento de su instrumento anticipó mucho de lo que se adoptó después en microscopios, pero su utilidad final fué limitada por las malas condiciones de vacío, bajo las cuales desarrollaron su trabajo. La forma actual del instrumento es el resultado del trabajo de Oatley y sus estudiantes en la Universidad de Cambridge entre 1948 y 1965.

En la Microscopía Electrónica de Barrido, las señales de mayor interés son los electrones secundarios y retrodispersados, dado que estos varían como un resultado de diferencias en la topografía de la superficie, conforme el rayo de electrones barre la muestra. La emisión de electrones secundarios es confinada a un volumen cercano al área de impacto del rayo, permitiendo así que las imágenes obtenidas tengan, relativamente, una alta resolución. Por otro lado, la apariencia tridimensional de las imágenes se debe a la gran profundidad de campo del aparato, de la misma manera, el efecto de relieve con sombras se debe al contraste de los electrones secundarios. De manera similar, otras señales también disponibles, muestran ser útiles en muchos casos.

El SEM es uno de los instrumentos más versátiles de los que se dispone actualmente para el examen y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. La razón primaria de su gran utilidad es la alta resolución que puede obtenerse cuando se examinan objetos voluminosos; valores del orden de 5nm (50Å) se citan por los fabricantes de este tipo de instrumentos. Más aún, los instrumentos de investigación avanzada tienen resoluciones de alrededor de 2.5nm (25Å). Otra razón de su popularidad es el hecho de que resulta ser el único que combina algo de la simplicidad y facilidad de la preparación de muestras de la microscopía óptica, con mucho de la capacidad de trabajo y flexibilidad del más caro y complejo microscopio electrónico de transmisión.

Otra característica importante, es la apariencia tridimensional de las imágenes de las muestras, lo cual proporciona mucha más información de ellas. En efecto, la literatura sobre el tema indica que este rasgo es el más valioso para los usuarios. La mayoría de las micrografías SEM han sido producidas con ampliificaciones por debajo de 8000 diámetros. A estas ampliificaciones el microscopio opera bien dentro de su capacidad de resolución.

Las imágenes producidas pueden exhibir topografías superficiales complejas, la única forma alterna de obtener este tipo de información detallada, es a través de la cuidadosa reconstrucción de la estructura tridimensional a partir de una serie de secciones planas observadas en Microscopía Electrónica de Transmisión. Sin embargo, puede ser muy difícil hacer una réplica exacta de tales detalles e irregularidades de las superficies.

El esquema de funcionamiento del aparato se muestra en la fig. 2-8. Dos rayos electrónicos son usados simultáneamente. Uno choca con la muestra a ser examinada, el otro incide sobre un tubo de rayos catódicos (CRT), donde observa el operador. Como resultado del impacto del rayo incidente sobre la muestra, se produce una variedad de electrones y fotones emitidos. La señal elegida es colectada, detectada, amplificada y usada para modular la brillantez del segundo rayo electrónico, de tal manera que una gran señal colectada produce un punto brillante sobre el CRT, mientras que una señal pequeña produce un punto borroso. Los dos rayos son barridos sincronizadamente, de forma que para todo punto barrido sobre la muestra, existe su correspondiente punto sobre el CRT, dando origen, de esta manera, a una imagen que es réplica de la muestra. Típicamente los rayos barren patrones cuadrados sobre ambos: la muestra y el CRT.

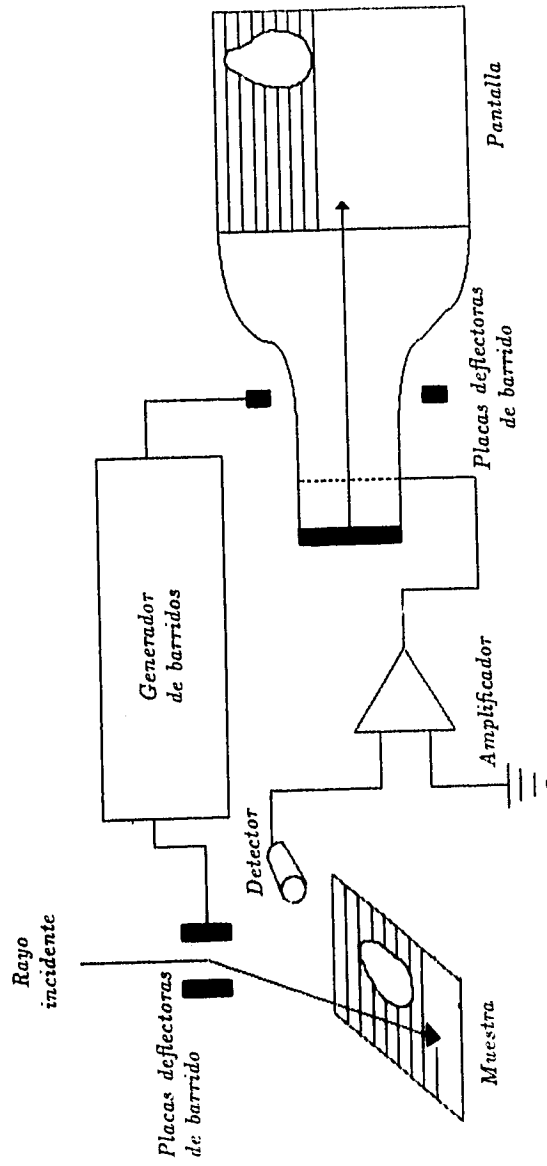


Fig. 2-8 Esquema de funcionamiento del SEM.

2.3.1 Componentes de un SEM

Los componentes básicos del SEM son: el sistema de lentes, el cañón electrónico, el detector de electrones, los tubos de rayos catódicos de visualización y registro, y las partes electrónicas asociadas a ellos. Dichos componentes están contenidos en dos unidades, la "columna electrónica" que contiene el rayo electrónico que barre la muestra, y la consola de visualización (display), que contiene el segundo rayo electrónico, que incide sobre el CRT. El rayo electrónico de alta energía incidente sobre la muestra es generado por un "cañón de electrones", que generalmente es alguno de los dos tipos básicos de uso corriente: el emisor termoiónico y el emisor de campo. En el primero de ellos (figura 2-9) los electrones son obtenidos por calentamiento de un filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano a una temperatura de 1500 a 3000 K.

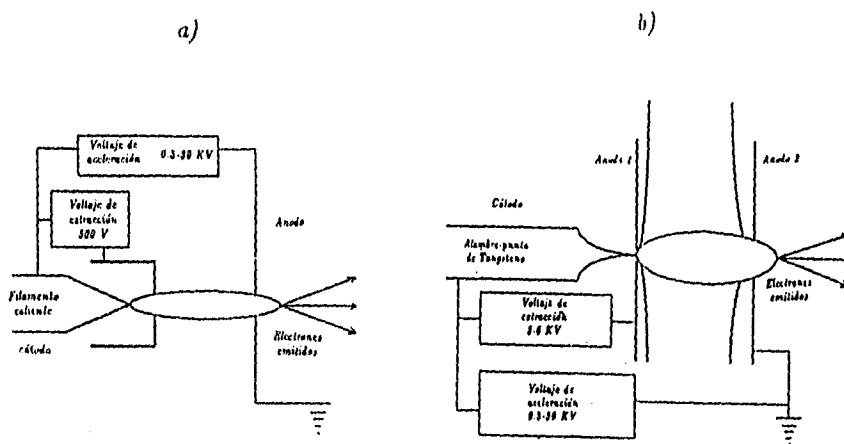


Fig. 2-9 Diagrama esquemático de cañones electrónicos para un SEM. a) termoiónico, b) De emisión de campo.

El cátodo se pone negativo al voltaje de aceleración requerido E_0 , con respecto al ánodo aterrizado del cañón, de tal manera que los electrones, cargados negativamente, son acelerados desde el cátodo y enviados al ánodo con una energía de E_0 KeV. Los cañones

termoiónicos son de amplio uso porque pueden trabajar con seguridad en vacíos de 10^{-5} Pa o peores.

La fuente alternativa es el cañón de emisión de campo, en el cual un alambre de tungsteno finamente aguzado, es acercado a un ánodo de extracción, al cual se aplica un potencial de varios miles de volts, con esto se genera un "túnel" de electrones que sale del alambre de tungsteno (que no necesita ser calentado y puede estar a temperatura ambiente), hacia el vacío; posteriormente los electrones son acelerados, como en el cañón termoiónico, hacia el ánodo. Los cañones de emisión de campo dependen mucho de una superficie emisora atómicamente limpia, esto es, deben ser operados bajo condiciones de ultra alto vacío, típicamente de 10^{-7} Pa o mejores.

Para ambos emisores, la longitud total de la columna electrónica es recorrida por el rayo, desde el cañón hasta la cámara de la muestra, la cual casi siempre se encuentra en un vacío adecuado, usando difusión de aceite, turbomolecular o bombas de iones, individualmente o combinados.

2.3.2 Preparación de muestras

Dado que pueden acomodarse fácilmente muestras grandes en la cámara del SEM, y puesto que el rayo puede enfocar muestras que sean rugosas o de forma irregular, la preparación de muestras para pruebas por SEM, es relativamente rápida y directa. En un mundo ideal, no sería necesaria la preparación previa, pero en la práctica es siempre deseable asegurar la superficie a ser examinada, así como liberarla de aceite o grasa (como la que se porta en los dedos) las cuales podrían causar contaminación. Si la muestra no es un buen conductor eléctrico, entonces es deseable proporcionar alguna conductividad depositando, por evaporación, una delgada capa de metal (típicamente 3 a 10 nm de oro) sobre la superficie de interés y aterrizar eléctricamente ésta. La muestra puede entonces examinarse establemente, a cualquier energía deseada del rayo incidente. La desventaja con este procedimiento es que los detalles de la superficie real pueden ser oscurecidos por la película y con esto, se pueden introducir detalles artificiales [Cahn].

2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis térmico moderno tiene su origen en el trabajo pionero de Le Chatelier, sin embargo, la aplicación masiva de las técnicas de termoanálisis al estudio de polímeros.

tiene lugar únicamente en los últimos 25 años. El concepto *análisis térmico* se aplica a la familia de técnicas que esencialmente monitorean propiedades físicas como una función ya sea de la temperatura, o bien del tiempo a una temperatura fija. Puede obtenerse una gran cantidad de información experimental acerca de polímeros, usando un instrumento muy común en este tipo de estudios, el calorímetro diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés), los datos que pueden obtenerse con este aparato son del tipo: calores de fusión, de cristalización y de polimerización, así como temperaturas de fusión, de transición vítrea, etc. La versatilidad del aparato radica en el hecho de que la mayoría de las reacciones químicas y transformaciones físicas dan origen a un cambio de energía.

Es relativamente sencillo determinar calores de fusión, temperaturas de cristalización y de transición vítrea con estos instrumentos [Cahn]. Dichas cantidades dependen de la velocidad de calentamiento usada, aunque se aplican correcciones apropiadas para determinar valores absolutos. Muchos de los más importantes polímeros sufren reorganización durante el calentamiento, tal como la hinchazón de la estructura *lamelar*. En tales casos, el carácter del comportamiento observado cambia con la rapidez de calentamiento, p. ej. si hubiera múltiples endotermas de fusión, el número de ellas dependería de la rapidez de calentamiento.

Es práctica común usar las temperaturas de fusión medidas, para inferir la consistencia del cristal; y el calor de fusión medido, para estimar la cristalinidad.

Tales estimaciones son muy fáciles de hacer, pero puede haber considerables errores asociados con ellas. Primero, es muy importante que la temperatura de fusión haya sido extrapolada a velocidad de calentamiento cero, y el calor de fusión a velocidad de calentamiento infinita. Después, si cualquier rearrreglo ocurre durante el calentamiento, esto debe ser tomado en cuenta. Por ejemplo, si la lamela se hincha, entonces la temperatura de fusión es característica de la lamela hinchada y no de la lamela antes del calentamiento.

DSC proporciona una técnica muy útil para estudiar calores de transición, dado que el área bajo la curva de flujo de calor contra temperatura o tiempo, se relaciona directamente con dichas magnitudes, es decir, la técnica es cuantitativa [Marion].

El flujo de calor desde (y hacia) la muestra y la referencia, se miden como una función del tiempo o la temperatura. Un diagrama del aparato se muestra en la fig. 2-10, dos portamuestras localizados simétricamente se colocan dentro de un bloque metálico, a e-

llos se agregan sendos dispositivos sensibles a la temperatura y flujo de calor, esto para permitir calentamientos individuales en la muestra y el material de referencia; es requisito indispensable mantener la misma temperatura, en muestra y referencia, todo el tiempo; se registra entonces la diferencia de energía suministrada a la muestra y la referencia.

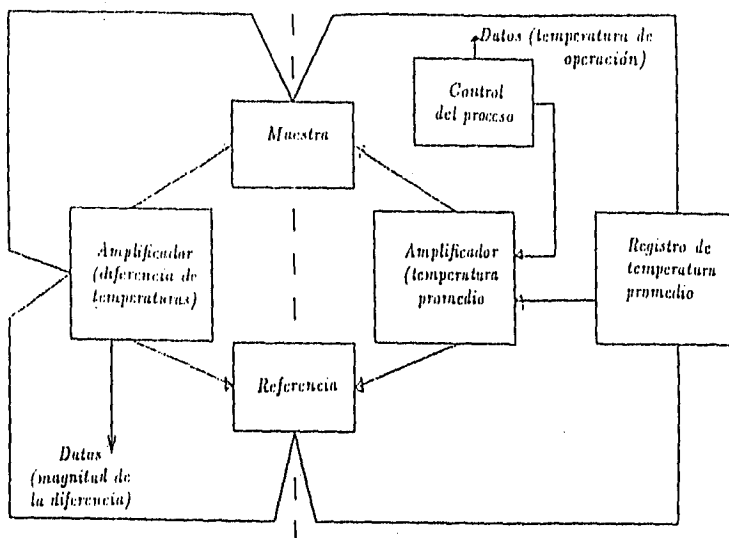


Fig. 2-10 Esquema de funcionamiento del DSC.

2.5 Espectroscopía FT-Raman

La espectroscopía vibracional, ha sido extensamente usada para estudios poliméricos. Los espectros Raman e infrarrojo (IR) proporcionan información sobre la composición química del polímero y, en muchos casos, pueden dar información sobre la estructura de la cadena, grado de ramificación, estereoregularidad, cristalinidad y tipo de grupos finales presentes [Straughan].

2.5.1 Principios básicos

La espectroscopía Raman proporciona medios para estudiar cambios en la energía rotacional, o vibracional, pura o bien rotacional-vibracional para el estado base de moléculas

simples o complejas. La dispersión Raman funciona por un mecanismo que depende de la colisión de un cuanto de luz incidente sobre una molécula. El proceso involucrado es el siguiente: cuando luz monocromática de frecuencia ν_0 es dirigida a una muestra de sustancia la mayor parte de la luz pasa a través de ella sin ser afectada. Sin embargo, un poco de ella, aproximadamente el 0.1 %, es dispersada en todas direcciones por las moléculas de la muestra. La radiación dispersada contiene fotones con la misma frecuencia ν_0 de la luz incidente (dispersión elástica); pero además, la radiación emergente contiene otras frecuencias (debidas a dispersiones inelásticas) tales como $\nu_0 - \nu_1$ y $\nu_0 + \nu_1$. Las líneas de frecuencia menor que la incidente ($\nu_0 - \nu_1$) son conocidas como *Líneas Stokes*, mientras que las de frecuencia mayor ($\nu_0 + \nu_1$) se denominan *Líneas anti-Stokes*. Normalmente se utiliza una fuente de luz monocromática intensa en la región del visible, como radiación incidente; para tal fin se dispone en la actualidad de láseres de gas, v.g. el rojo (6328 Å) de helio-neón, el azul (4480 Å) y verde (5145 Å) de argón, el amarillo (5681 Å) y rojo (6471 Å) de kriptón [Turrell].

En contraste a la dispersión de luz que constituye el efecto Raman, el proceso involucrado en espectroscopía infrarroja es el siguiente: cuando pasa radiación a través de una muestra, ciertas frecuencias son absorbidas, las cuales corresponden a diferencias entre estados cuánticos vibracionales de acuerdo a la relación $\Delta E = h\nu$, donde h es la constante de Planck. Si esto es expresado en términos de la longitud de onda λ : $\Delta E = hc/\lambda$ donde c es la velocidad de la luz. La magnitud más comúnmente usada en espectroscopía Raman e Infrarroja es el inverso de la longitud de onda ($1/\lambda$) o número de onda $\nu(\text{cm}^{-1})$.

Ahora, si durante la vibración inducida por la radiación se presenta un cambio en el momento dipolar, la vibración será activa en IR; y si el cambio se da en la polarizabilidad, será activa en Raman.

Las vibraciones que típicamente pueden detectarse mediante FT-Raman son, por un lado, las que se originan por cambios en la longitud de un enlace, es decir, las que son vibraciones de alargamiento, y se denotan por la letra ν ; por ejemplo $\nu(\text{C-H})$ significa que la distancia entre los núcleos C y H está cambiando constantemente. Por otro lado, pueden detectarse también las vibraciones originadas por la variación del ángulo que hacen dos enlaces adyacentes, esto es, las vibraciones de deformación angular, que se denotan con la letra δ ; por ejemplo $\delta(\text{HCH})$ significa que los enlaces HC y CH (con el átomo de C común) cambian constantemente el ángulo que forman.

No obstante que ambas espectroscopías, IR y Raman, proporcionan información res-

pecto a los modos vibracionales de moléculas; la interacción entre la radiación incidente y la muestra, es diferente. En espectroscopía IR, la muestra es expuesta a radiación policromática, de la cual se absorben frecuencias específicas. En espectroscopía Raman, la muestra se expone a radiación monocromática, que es dispersada, ya sea elásticamente (dispersión de Rayleigh, con la misma frecuencia incidente) o inelásticamente (dispersión Raman, con frecuencias mayores o menores que la incidente).

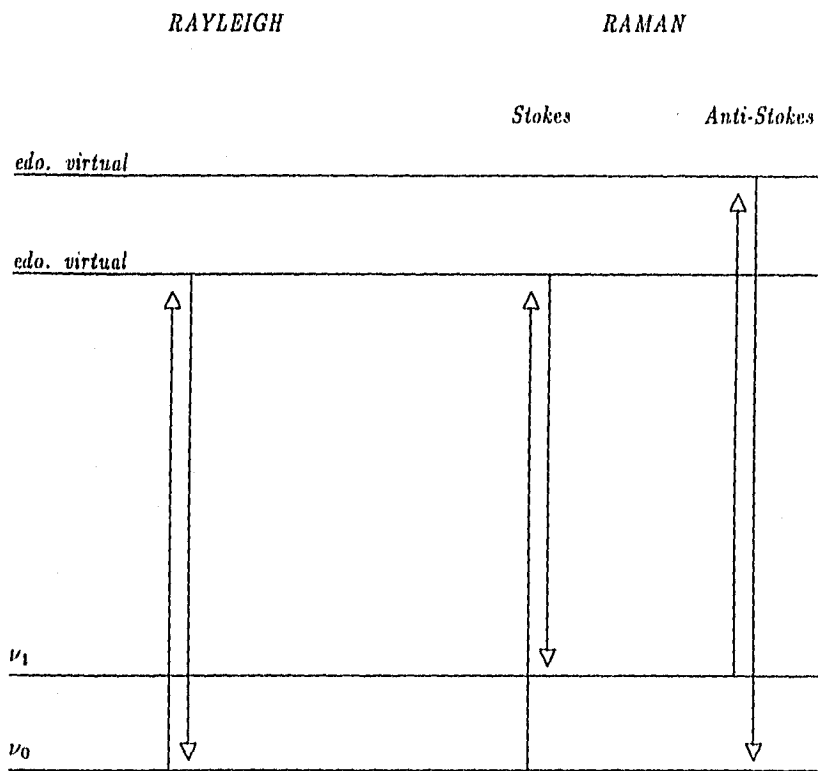


Fig. 2-11 Posibles modos de dispersión

Esta diferencia se muestra esquemáticamente en la fig. 2-11. En espectroscopía IR, la energía es absorbida cuando una molécula presenta una transición del estado base ν_0 , a un mayor estado energético vibracional ν_1 . La dispersión de Rayleigh, por otra parte, involucra la emisión de radiación de la misma longitud de onda que la incidente, lo cual muestra una transición e inmediata relajación, desde y hacia, un mismo estado energético hipotético. Si, en cambio, la excitación es seguida por una relajación al estado vibracional ν_1 , entonces la radiación emitida resulta ser menos energética que la luz de excitación (Stokes). Alternativamente, si la transición desde ν_1 , a otro estado virtual es seguida por una relajación al estado base ν_0 , la radiación emitida es más energética que la radiación incidente. El último caso, que como se dijo antes recibe el nombre de comportamiento anti-Stokes es mucho menos probable que el primero (comportamiento Stokes), propio de un gran número de moléculas en el estado base; de hecho, son estas líneas Stokes las que generalmente miden los aparatos.

La comparación de los espectros IR y Raman muestra que, no obstante, muchas vibraciones son detectables en ambas espectroscopías, aunque también existen las que se detectan solamente por alguna de las dos. Por ejemplo, el modo de alargamiento simétrico de las moléculas de disulfuro de carbono no es activo en IR, pero es activo en Raman porque hay un cambio de la polarización en el enlace químico. En general, IR presenta bandas de absorción intensas para los grupos funcionales polares, tales como carbonilo e hidroxilo; mientras que en Raman los grupos funcionales no polares, tales como dobles enlaces carbón-carbón y ligaduras disulfuro (-S-S-), son los que muestran mayor intensidad en sus bandas [Turrell].

2.5.2 Instrumentación

El dispositivo experimental para espectroscopía Raman se muestra en el diagrama de bloques de la fig. 2-12. Los componentes que se requieren incluyen: una fuente de luz laser, un sistema óptico de espejos y lentes para dirigir el haz hacia la muestra, así como para enfocar la luz dispersada y dirigirla hacia el interferómetro, un filtro para eliminar la luz generada por la dispersión Rayleigh y así poder tener únicamente la luz dispersada Raman, un interferómetro y una computadora para control del equipo y para procesamiento de los datos (después de que la luz dispersada pasa por el interferómetro y llega al detector, se transforma en una señal eléctrica que se puede procesar por la computadora). Dado que el efecto Raman es muy ineficiente, ya que la luz dispersada Rayleigh es aproximadamente 1000 veces más fuerte que la dispersión Raman, se necesitan fuentes de luz muy potentes, tales como los lasers, a fin de generar señales que puedan ser mejor detectadas. Después

de que la luz dispersada sale del interferómetro y llega al detector, se transforma en una señal eléctrica que es procesada por la computadora. Finalmente la intensidad de la luz dispersada, se registra como una función de la longitud de onda o de la frecuencia.

2.5.3 Preparación de muestras

En contraste con la espectroscopía infrarroja, los espectros Raman de polímeros pueden obtenerse, la gran mayoría de las veces, sin una preparación previa de la muestra. Esto es importante en los casos donde es indeseable el pretratamiento del material antes del examen espectroscópico, como en los estudios de los efectos de la historia térmica. En general, la espectroscopía Raman se utiliza para muestras de casi cualquier tipo: sólidas, líquidas o gaseosas, sin tener que prepararlas previamente, ni con el uso de accesorios especiales como ocurre con la espectroscopía infrarroja, lo cual representa una gran ventaja experimental.

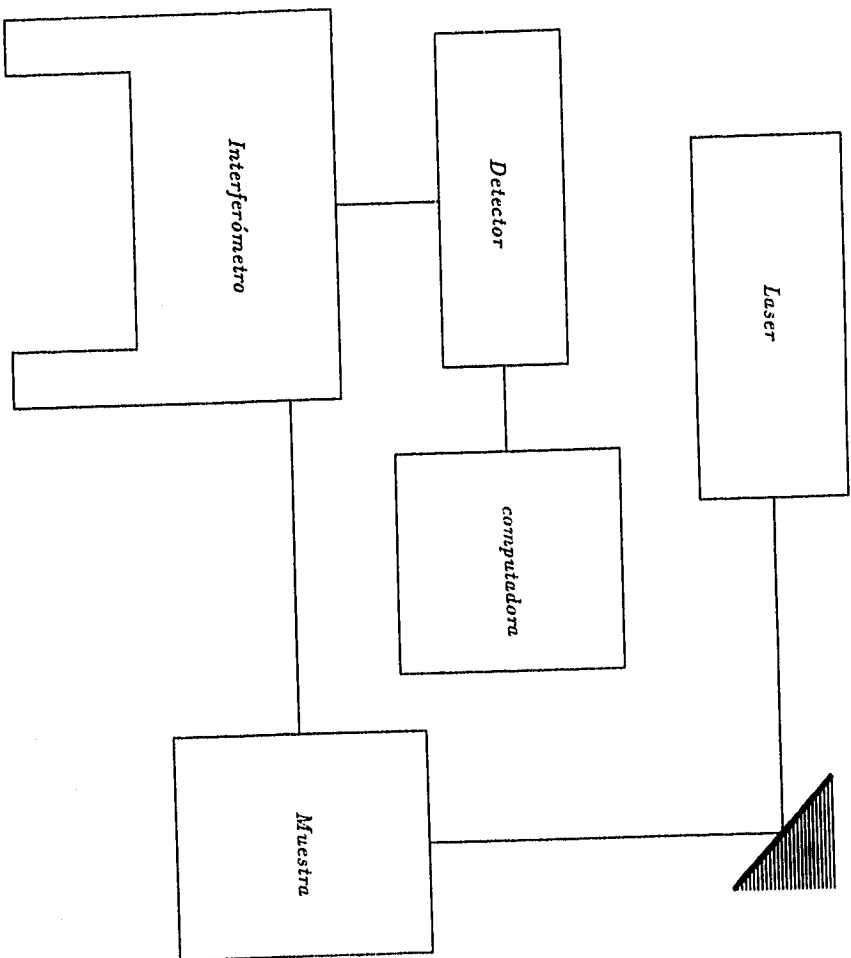


Fig. 2-12 Dispositivo experimental para espectroscopia Raman.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Se utilizaron dos tipos diferentes de muestra de fibra de Nylon 6-12, las cuales corresponden a lo que comercialmente se conoce como Zytel, cuya patente ostenta la compañía Dupont. El diámetro de la fibra amorfa tiene un valor de 0.425 mm y la cristalina de 0.2 mm. El calificativo de "cristalino" se aplica a la que presenta dos picos de difracción en rayos X (fig. 4-11 b) y el de "amorfa" a la que presenta uno solo (no mostrada en las figuras).

3.2 Irradiación

Las fibras fueron expuestas a radiación γ en aire, cubriendo un rango de 10 a 400 KGy a temperatura ambiente. La velocidad de exposición fué de 2.3 KGy/h y se realizó en un *gamma irradiator JS6500* de la Atomic Energy of Canada Limited (AECL, que en la actualidad se denomina Nordion International Inc). La dosimetría se realizó utilizando un "dosímetro de acrílico rojo" que tiene la clave L9C1 (marca patentada por la compañía Nordion).

3.3 Pruebas Mecánicas

Las pruebas mecánicas, para este trabajo, se realizaron tanto en un aparato de precisión marca Adhanel Lomargy, modelo DY2, como en un tensómetro Monsanto T-10. Dichos aparatos tienen una capacidad de carga de 50 daN (deca-Newton) y una sensibilidad a la elongación del orden de micras; adicionalmente, el cabezal puede desplazarse a

una velocidad dentro del rango de 0.1 a 999 mm/min. Se siguió la norma de caracterización sugerida por Dupont para fibras, esto es, se utilizaron probetas de 5 o 25.4 cm, la rapidez de elongación de los ensayos fué invariablemente la décima parte de la longitud calibrada, es decir de 5 o de 25.4 mm/min [E.I. DuPont]. Se utilizó una cámara ambiental Felisa con capacidad de 0-150 °C, en la que se acondicionaron las probetas a 23 °C durante las 48 horas previas a los ensayos, en los que predominó una temperatura ambiente de aproximadamente 23 °C con una humedad relativa del 50 %.

3.4 Microscopía Electrónica de Barrido

Las pruebas por SEM se realizaron en un aparato marca JEOL-5200 en el modo de electrones secundarios a 10 KV. Las muestras se fijaron a cilindros metálicos (cobre o bronce) usando pintura de plata, posteriormente se recubrieron con una delgada capa de oro o de carbón para prevenir efectos de carga electrostática; el recubrimiento se hizo mediante la técnica de "sputtering", que consiste en la deposición de dicha capa protectora a través de la evaporación o crepitación al vacío de un blanco de oro o de carbón.

3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se utilizó el aparato Dupont DSC-2100 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 250 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Las fibras se colocaron en portamuestras comerciales de aluminio y no hubo necesidad de hacer alguna preparación previa. La incertidumbre del aparato es de 0.1 °C para temperaturas y del 1% para flujos de calor.

3.6 FT-Raman

Esta técnica de caracterización se realizó en un aparato FT-Raman de Nicolet, modelo 910, el cual está equipado con un laser de vanadato de ytrio-neodimio (Nd:YV 04) que emite en 1064 nm. La resolución del equipo es de 4 cm⁻¹, con un intervalo espectral de

100-3400 cm^{-1} . Con excepción de solamente una de las mediciones, todas se realizaron con la luz laser incidiendo perpendicularmente a la fibra; la excepción corresponde a una medición en que la luz incidió de forma paralela; esto se hizo con el fin de obtener datos adicionales para estudios de anisotropía.

CAPÍTULO IV

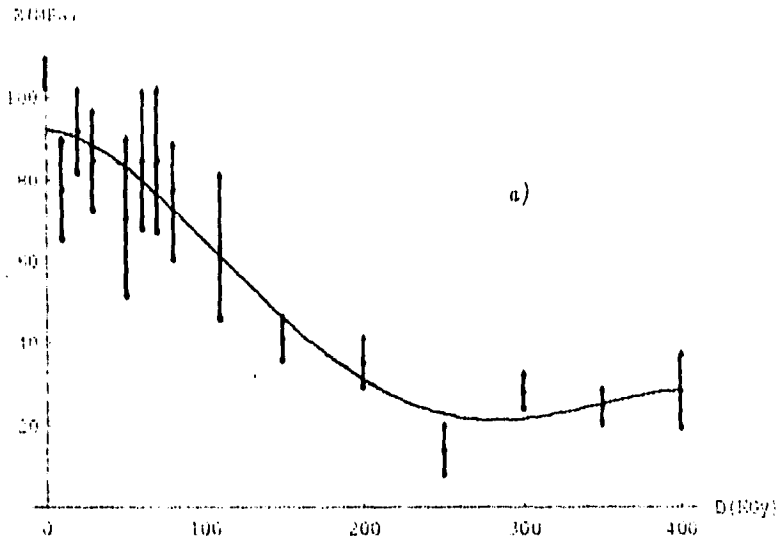
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras trabajadas presentan un comportamiento viscoelástico, lo cual corresponde a la curva B de la fig 2-2. Dicho comportamiento es sumamente difícil de analizar en base al cálculo de los diferentes módulos elásticos, dado que se presenta una gran diversidad de fenómenos. Sin embargo, el esfuerzo y elongación al rompimiento proporcionan información relevante, puesto que son la culminación de los ensayos para todas las muestras.

En las figs. 4-1 y 4-2 se exhiben gráficas del esfuerzo y elongación al rompimiento contra dosis de exposición, para fibras amorfas y cristalinas. Claramente, la radiación decreta estas propiedades en ambos tipos de muestra, sin embargo el efecto es más marcado en las de tipo amorfo, dado que su elongación al rompimiento presenta una variación de 244% , mientras que en las cristalinas varían por un 170%; esto es debido a que las últimas están mejor arregladas, es decir con una mayor densidad de cristalitos o lamelas, y puesto que el daño por radiación γ se da principalmente en las regiones amorfas y las interfases [Ungar & Keller], resulta más difícil que sean afectadas, hecho que ya ha sido reportado [Olivares & Carrasco].

Nótese que en la figura 4-2b se presenta un comportamiento bastante peculiar, puesto que la fibra virgen, es decir sin radiar, presenta una elongación promedio de aproximadamente el 20% con alta dispersión, pero tan pronto se somete a radiaciones, el comportamiento de la elongación baja notablemente, y no solo eso, la dispersión también disminuye; lo cual puede interpretarse como un efecto "homogeneizador" del tratamiento, esto es: fibras que presentan gran disparidad en su propiedad elástica, adquieren una regularidad de la misma, después de someterse a radiación γ .

Aesther



Cesium

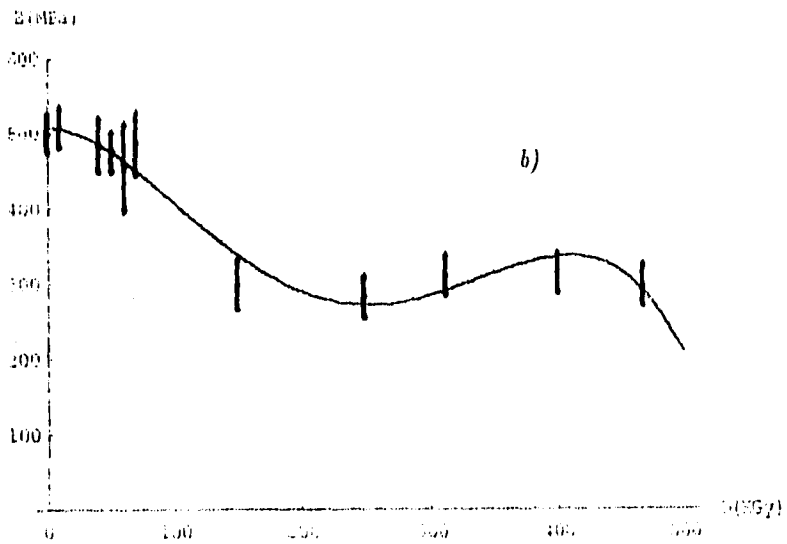


Fig. 4-1 Gráficas de Esfuerzo al rompimiento vs. Dosis de exposición, para fibras: a) amorfas, b) cristalinas.

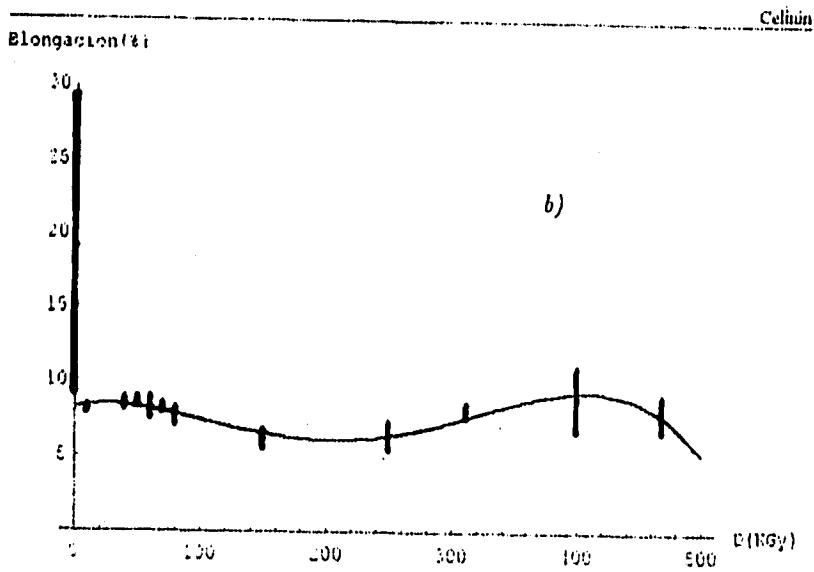
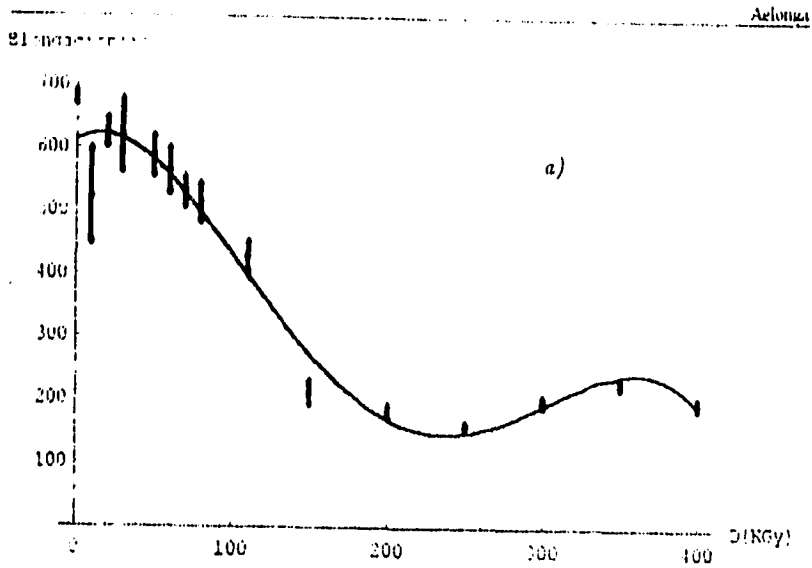


Fig. 4-2 Gráficas de Elongación al rompimiento vs. Dosis de exposición, para fibras: a) amorfas, b) cristalinas.

Las figs. 4-3 y 4-4 muestran micrografías de SEM de fibras amorfas y cristalinas a una dosis de exposición de 0 y 350 KGy, exhibiendo un daño a nivel morfológico, que es más marcado en las muestras amorfas, lo cual se explica en base al modelo de Keller para la interacción radiación-polímero semicristalino [Zhang & Zhou], este modelo establece que el daño se da primeramente de la superficie hacia adentro, posteriormente se involucra un decrecimiento en el tamaño del cristal y por último se inducen reacciones químicas en las regiones no cristalinas.

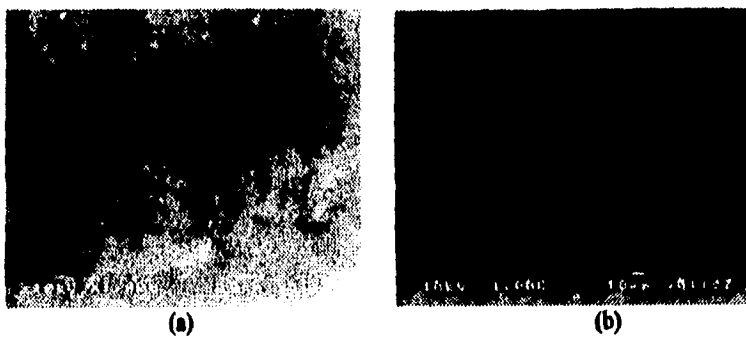


Fig. 4-3 Micrografías SEM de fibras de Nylon 6-12 amorfas, a una dosis de radiación de (a) 0 kGy, (b) 350 kGy.

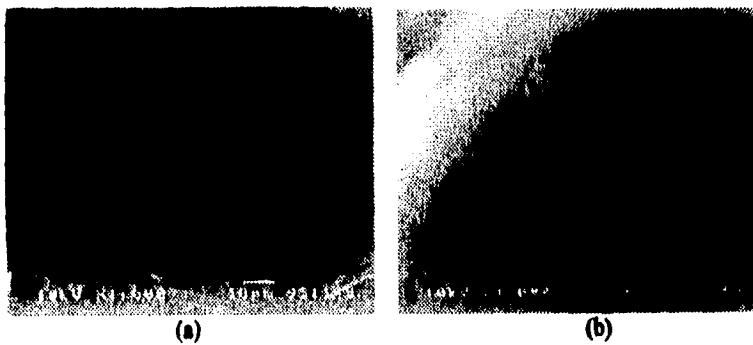


Fig. 4-4 Micrografías SEM de fibras de Nylon 6-12 cristalinas, a una dosis de radiación de (a) 0 kGy, (b) 350 kGy.

Cabe mencionar que la irradiación se realizó en aire a temperatura ambiente ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) y que los cambios locales de temperatura sobre la muestra consecuencia de la misma irradiación, fueron del orden de 3°C ; entonces, sabiendo que la temperatura de transición vítrea para el Nylon 6-12 es $\sim 4^{\circ}\text{C}$, se descarta totalmente la posibilidad de que los cambios inducidos en las fibras sean consecuencia de un procesamiento térmico generado por la exposición a rayos γ . Sin embargo, y en cambio, la presencia del aire da mayor soporte a la idea de "escisión de cadenas", puesto que para que este fenómeno tenga lugar, se requiere la presencia de oxígeno e hidrógeno para poder neutralizar y estabilizar los iones generados.

Las figs. 4-5 y 4-6 muestran la temperatura y el calor de fusión, respectivamente, contra la dosis de exposición. Cabe aclarar que en estos casos no se hizo un análisis estadístico, puesto que únicamente se midieron, a lo sumo, en dos ocasiones las propiedades en cuestión, de tal manera que se reporta la incertidumbre del aparato de medición como dispersión.

En las gráficas se observa que el comportamiento depende fuertemente de si la muestra es amorfa o cristalina. Para el primer caso, tenemos que a dosis menores a 300 KGy, el calor se incrementa, mientras la temperatura decrece monótonamente, lo cual indica que el contenido cristalino aumenta debido a la escisión de cadenas y el consiguiente recomodo de los segmentos más cortos, es decir, se forman cristalitos más pequeños (figura 1-3b); posteriormente, a dosis mayores de 300 KGy se presenta un decremento más marcado de la temperatura, con disminución del calor, lo cual a su vez indica un decremento del contenido cristalino [Ellison]. Esto podría corroborarse a través de mediciones de la densidad de las muestras.

Por otro lado, la muestra cristalina presenta esencialmente el mismo comportamiento, aunque parece ser que a dosis mayores a 300 KGy el calor no disminuye, sino que la gráfica muestra una tendencia constante, lo cual puede ser indicio de que, para dosis altas, el daño para este tipo de fibras es independiente de la magnitud de la radiación; más aún, la dispersión de los datos es muy grande, debido probablemente a que los fenómenos de escisión de cadenas y entrecruzamientos se dan simultáneamente, generando una "competencia" entre ellos [Ungar & Keller], sin embargo, debido a la tendencia promedio, se impone la escisión.

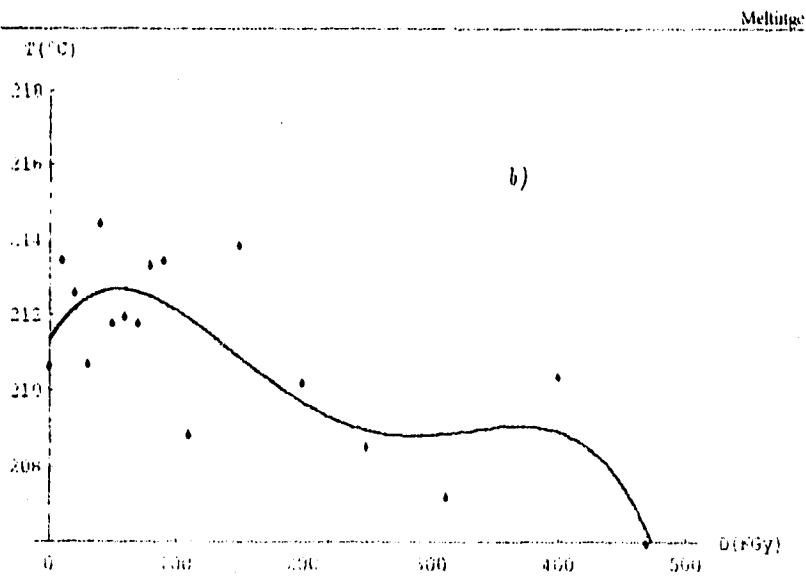
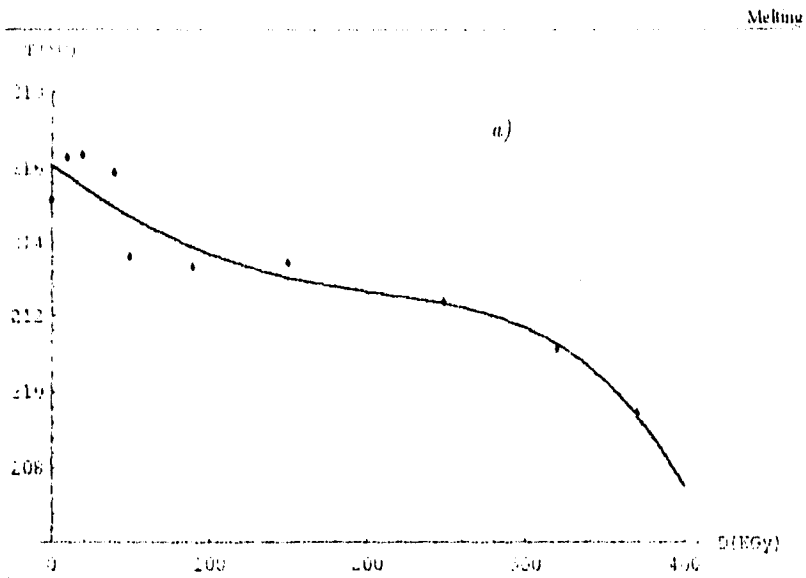


Fig. 4-5 Gráfica de Temperatura de fusión vs. Dosis de exposición para fibras: a) amorfas, b) cristalinas.

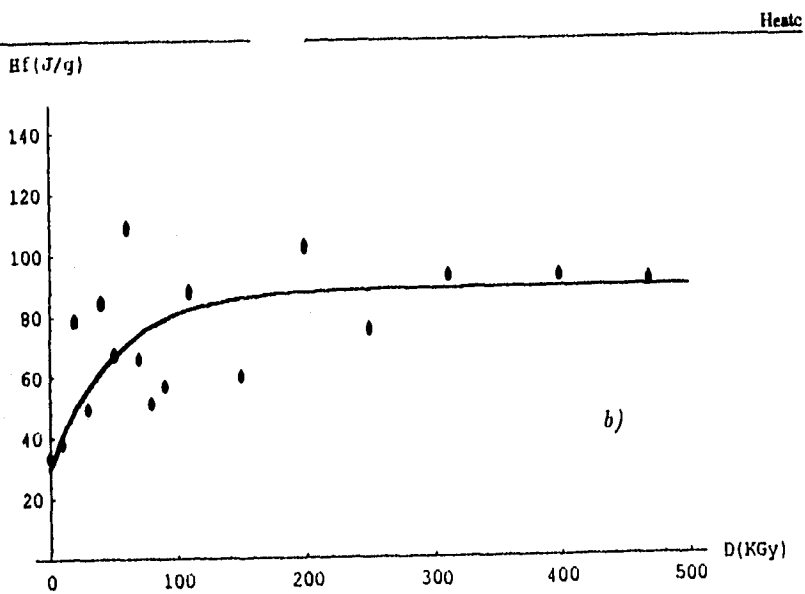
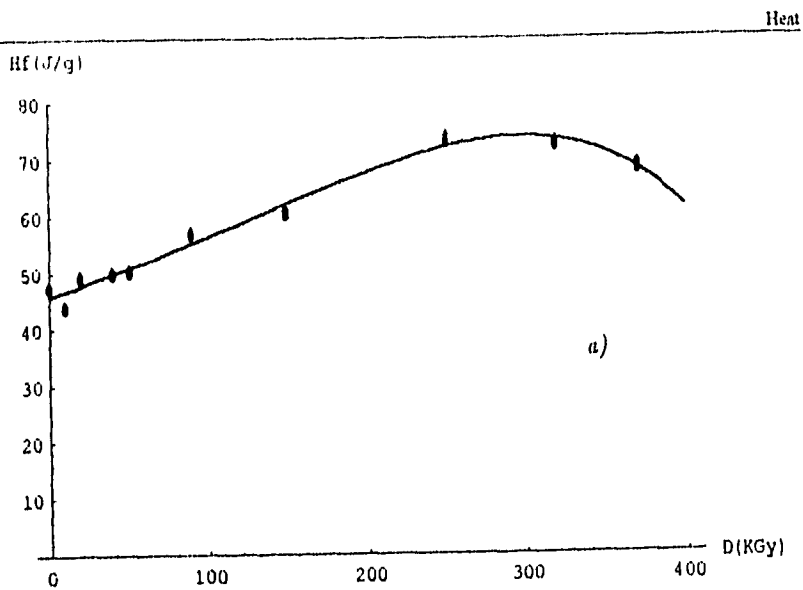


Fig. 4-6 Gráfica de Calor de fusión vs. Dosis de exposición para fibras: a) amorfas, b) cristalinas.

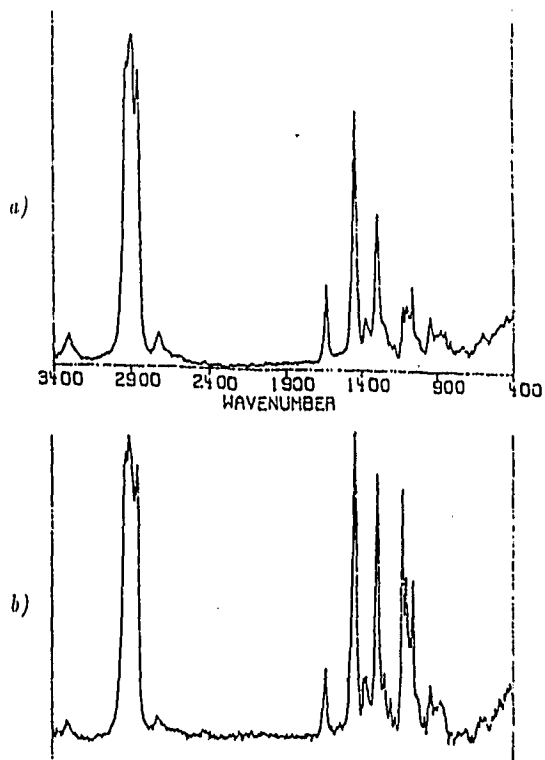


Fig. 4-7 Espectros Raman (previo a la irradiación),
para fibras: a) amorfas, b) cristalinas.

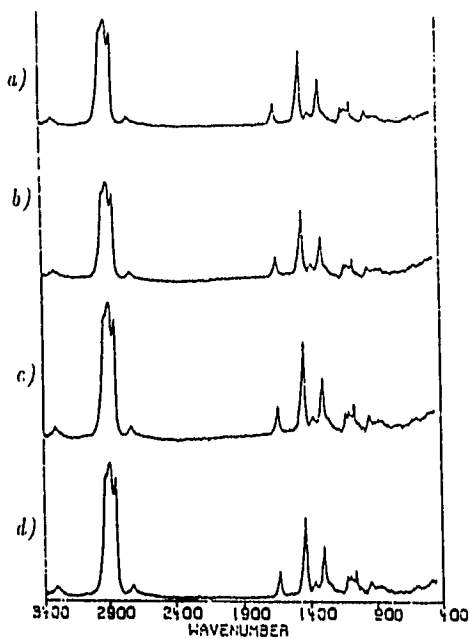


Fig. 4-8 Espectros Raman para fibras amorfas a una Dosis de: a)20KGy, b)110 KGy, c)250 KGY, d)400 KGy.

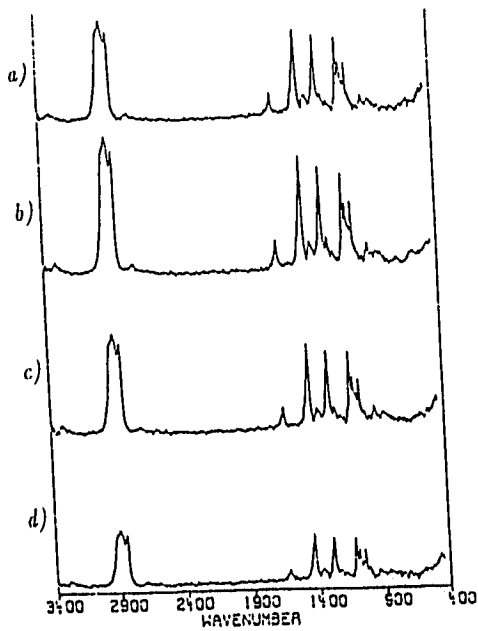


Fig. 4-9 Espectros Raman para fibras cristalinas a una Dosis de: a) 20 KGy, b) 110 KGy, c) 250 KGy, d) 400 KGy.

En la fig. 4-7 se muestran espectros Raman (a los cuales se les ha eliminado el "ruido", a través de una rutina de suavizamiento por computadora) de fibras amorfas y cristalinas antes de ser irradiadas; puede apreciarse una ligera diferencia en la intensidad de los picos aproximadamente a 3230 cm^{-1} (que corresponde a la vibración de estiramiento de los enlaces de N-H), esto es debido a que la muestra amorfa cuenta con una mayor proporción de radicales libres de este tipo [Nelson], por otra parte, las bandas correspondientes al estiramiento $\nu(\text{C}-\text{H})$ aparecen en ambos casos alrededor de 2900 cm^{-1} .

Se aprecian también: el grupo de bandas en $1063, 1090$ y 1127 cm^{-1} , así como la banda de 1300 cm^{-1} , más intensas en el caso cristalino; las primeras tres corresponden a la elongación del enlace C-C ($\nu(\text{C}-\text{C})$) y la última al torcimiento del CH_2 . Esta diferencia se debe a que las densidades de enlaces C-C y grupos CH_2 son mayores en la muestra cristalina, dado que existe un mayor empaquetamiento y orientación de las cadenas (fig. 1-4).

Las figuras 4-8 y 4-9 muestran espectros Raman a diferentes dosis de radiación; cabe hacer notar que aunque la escala es la misma, la cantidad de muestra analizada no, debido a dificultades técnicas (empaquetamiento y orientación de las fibras); sin embargo a primera vista, parece no haber diferencias significativas entre los 4 espectros mostrados para cada serie, no obstante, un análisis más detallado revela que ha ocurrido un cambio de las intensidades relativas para las bandas en 1440 cm^{-1} ($\nu(\text{CH})$) y en 2900 cm^{-1} ($\delta(\text{HCH})$). Nótese que el análisis de éste cociente elimina la dependencia de la masa. El cambio se encuentra graficando en la fig. 4-10, donde se ha ajustado una curva a los datos experimentales del cociente de intensidades $\frac{I_{\delta(\text{HCH})}}{I_{\nu(\text{CH})}}$ contra la dosis de radiación D.

Es claro que para las fibras amorfas, se ha presentado una mayor diferencia, esto es debido a que la movilidad de los radicales libres producidos durante la irradiación es mayor que en las fibras cristalinas, dado que en las últimas, el arreglo estructural induce constricciones a la movilidad de los radicales generados; consecuentemente, la probabilidad de que estos radicales terminen por acoplarse para poder producir enlaces entre cadenas, o atrapar alguna molécula del aire, es menor que en las fibras amorfas. Esto corrobora que la fase amorfa es más sensible a la radiación [Ellison], en consecuencia, la escisión de cadenas generada [Lihua], también es mayor para la muestra amorfa; fenómeno que también ha sido reportado [Olivares & Mondragón].

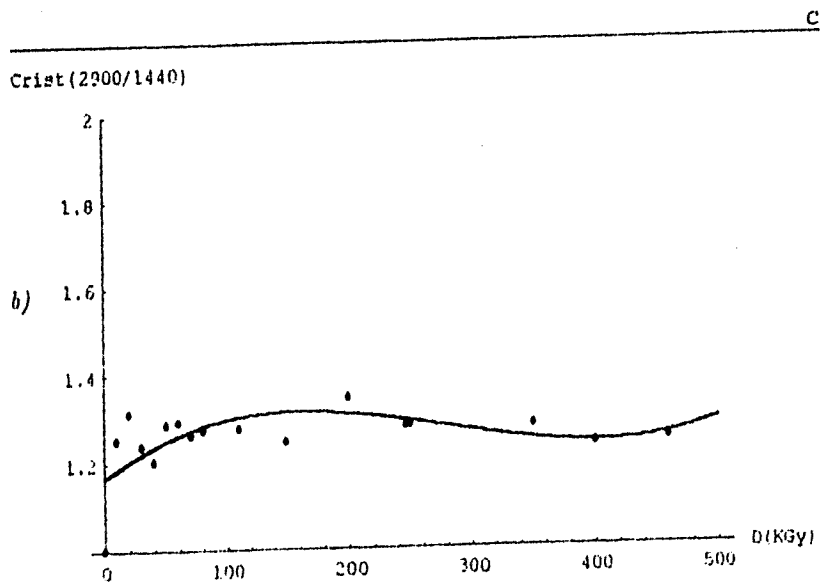
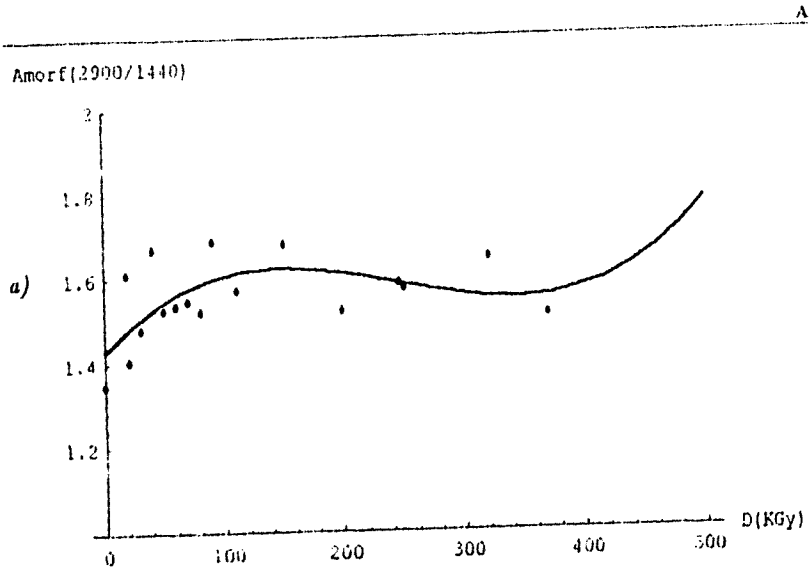


Fig. 4-10 Gráficas de $\frac{I_A(UCU)}{I_V(CU)}$ vs. Dosis para fibras: a) amorfas, b) cristalinus.

Finalmente, la fig. 4-11 muestra difractogramas de rayos X para la fibra cristalina, previo a la irradiación. Este resultado exhibe claramente el efecto de anisotropía inducido por la extrusión; en el caso transversal se muestran dos picos aproximadamente a 20° y 24° , que corresponden a los planos (100) y (010), que no aparecen en el caso longitudinal, pues solamente exhibe el plano (002). Por otra parte, el plano que contiene los puentes de hidrógeno (010), es el único que aparece en el caso amorfo (no mostrado en la figura) [Rawls], este plano es el más susceptible a la radiación y tiende a presentar escisión de cadenas [Zhang & Zhang]. Sin duda, un análisis más detallado mediante esta técnica, arrojaría mejores resultados en el estudio de este problema.

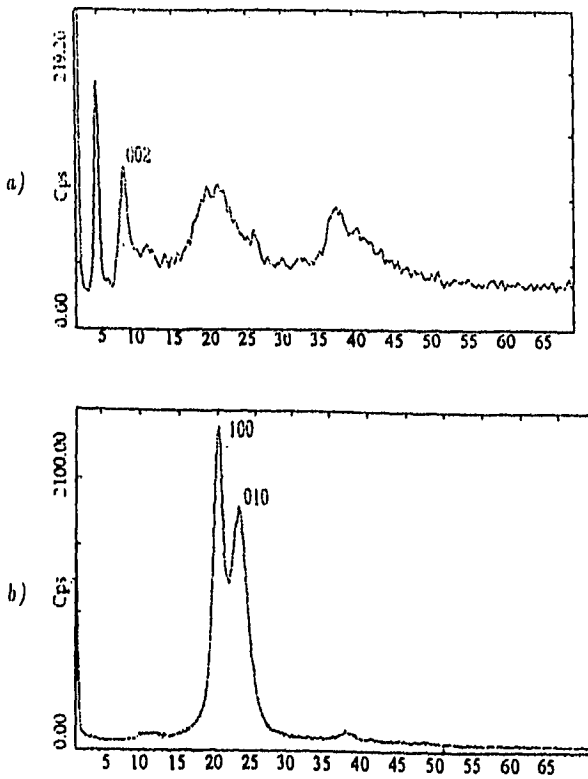


Fig. 4-11 Difractogramas de rayos X para la fibra cristalina, previo a la irradiación, tomados: a)longitudinalmente, b)transversalmente.

Esta anisotropía está presente también en la fig. 4-12, que muestra los espectros Raman, transversal y longitudinal, de la fibra cristalina antes de ser irradiada.

En dicha fig. 4-12, se perciben claramente los efectos inducidos por la orientación de la fibra. La siguiente tabla muestra una síntesis de las bandas de mayor interés, se ha etiquetado con + a la muestra (longitudinal o transversal) que presenta mayor intensidad para cada banda.

Frecuencia $\nu(\text{cm}^{-1})$	vibración	Muestra Longitudinal	Muestra Transversal
1062	$\nu(\text{C}-\text{C})$		+
1080	$\nu(\text{C}-\text{C})$		+
1129	$\nu(\text{C}-\text{C})$		+
1296	$\delta(\text{HCH})$ twisting		+
1439	$\nu(\text{CH})$	+	
1639	$\nu(\text{C}=\text{O})$ rocking	+	
2001	$\delta(\text{HCH})$	+	
3233	$\nu(\text{NH})$	+	

Claramente los datos concuerdan con la información que se infiere de la fig. 1-4 que muestra la Estructura del Nylon 6-12. Es decir, transversalmente se detectan las vibraciones correspondientes a los enlaces C-C, lo cual corresponde a la cadena principal de la molécula de poliamida. Por otro lado, longitudinalmente, se detectan con mayor intensidad los enlaces CH, NH y CO, que se encuentran en el plano perpendicular al eje de la molécula.

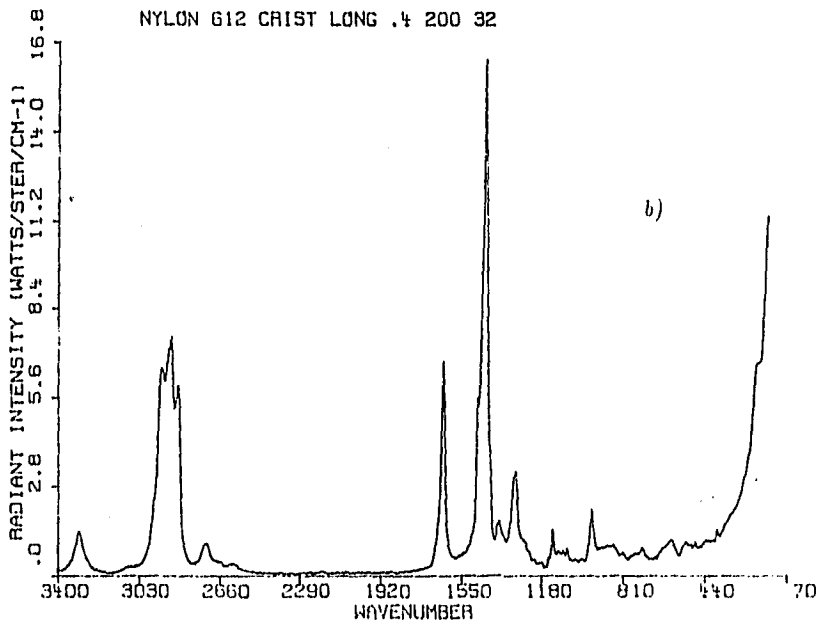
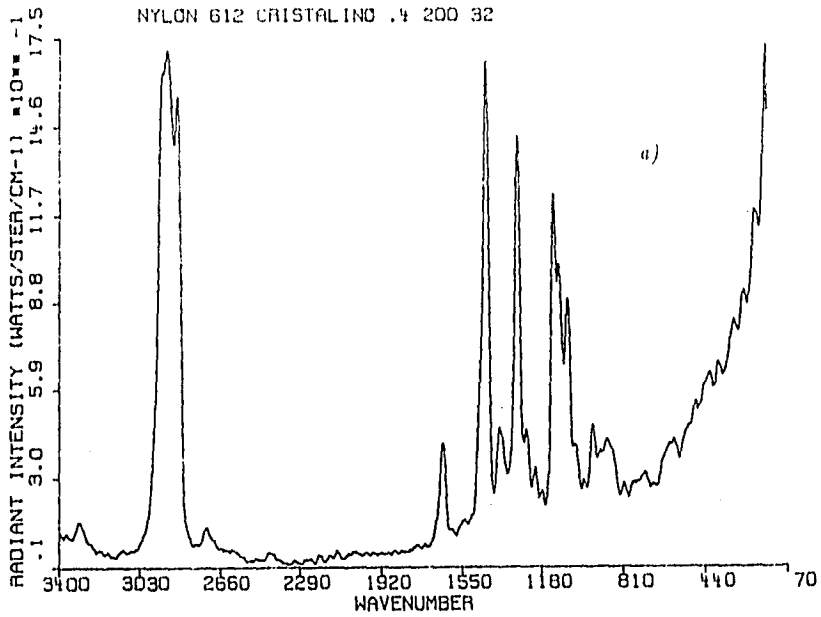


Fig. 4-12 Espectros Raman para la fibra cristalina, previo a la irradiación, tomados: a) transversalmente, b) longitudinalmente.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y APLICACIONES

El efecto que tiene la radiación γ sobre el Nylon 6-12 es fuertemente dependiente del arreglo estructural de las muestras; esto es, aunque los dos tipos de fibra trabajadas sufren daños, la parte amorfa es más susceptible que la cristalina, puesto que su elongación y esfuerzo al rompimiento se decrementan en una magnitud mayor. Más aún, al aumentar la dosis de radiación, ambas muestras exhiben primero un aumento en el contenido cristalino, debido fundamentalmente al rearrreglo de los cristalitos; posteriormente se presenta un decremento. Suponemos que el mecanismo se inicia con el rompimiento de cadenas, lo cual facilita el reacomodo de los segmentos generados, más cortos, y finaliza con el entrecruzamiento, o al menos reenlazamiento, de ellos; lo cual, a su vez, da origen a cristalitos más pequeños que pueden acomodarse más fácilmente.

De forma colateral, se detectó la anisotropía inducida por la extrusión, la cual se origina por el alineamiento parcial de las cadenas moleculares, resultado del esfuerzo aplicado. Se pudieron identificar los enlaces que predominan en cada orientación de la fibra, ya sea longitudinal o transversalmente.

Por otra parte, las muestras analizadas presentan valores de dosis de radiación, en los que se exhiben extremos de las magnitudes estudiadas, es decir, máximos o mínimos de la temperatura y calor de fusión o bien del esfuerzo y elongación al rompimiento; si dichos extremos pudiesen a su vez ser relacionados con las propiedades químicas del Nylon 6-12, concretamente su degradabilidad, se podría encontrar un tratamiento que facilite su reintegración al medio ambiente, lo cual en la actualidad constituye un serio problema de tipo económico-ecológico, dado que tal objetivo se consigue, en este momento, a través de un procesamiento, previo al uso del material, lo que incrementa enormemente los costos de producción y, obviamente, si se decide no gastar en dicho procesamiento, el material se convierte en un agente de contaminación de la tierra.

ESTE LIBRO NO DEBE
SER PRESTATO

Más aún, el nylon 6-12 presenta en su estructura enlaces del tipo "puente de hidrógeno" o peptídicos (entre el Hidrógeno y el Oxígeno). Dichos enlaces se encuentran también presentes, y en gran cantidad, en las moléculas fundamentales para la vida: el Acido Desoxirribonucleico (DNA) y el Ribonucleico (RNA). por lo tanto, haciendo un estudio más detallado de la influencia de la radiación en la, relativamente simple, molécula del Nylon 6-12, se podría inferir en primera aproximación, el efecto sobre las complejas moléculas base de la vida.

Finalmente, este estudio se basa principalmente en la cuantificación de las magnitudes involucradas en la relación: radiación-propiedades, con estos datos en mano, se procede a inferir la variación de la estructura. Entonces, recordando que el marco de referencia, es decir la relación tripartita, que gobierna el comportamiento de los materiales es: estructura-procesamiento-propiedades, resulta de sumo interés poder desarrollar una metodología que permita inferir las propiedades de mayor importancia para un uso específico (que pudiese resultar tedioso o difícil medir), en base a mediciones de propiedades colaterales y datos del procesamiento; por ejemplo, para la industria cepillera las magnitudes más relevantes son las propiedades mecánicas, pero su determinación toma cierto tiempo, además de que requiere la preparación de muestras; en cambio, la espectroscopía FT-Raman y la Calorimetría Diferencial de Barrido son técnicas relativamente rápidas, que no requieren del acondicionamiento de muestras, con esto en mente, si se pudiese encontrar la dependencia que existe entre ellas, se podrían evaluar las propiedades mecánicas a través de mediciones técnicas (con respaldo de espectroscopía FT-Raman y SEM), lo cual se refleja en una metodología para el control de calidad, tanto de la materia prima como del producto terminado.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Alger M.S. *Polymer Science Dictionary* Elsevier Applied Science, England 1990.
- 2.- Ashcroft N.W. & Mermin N.D. *Solid State Physics* Holt, Rinehart and Winston, New York 1976.
- 3.- Askeland D.R. *La Ciencia e Ingeniería de los Materiales* Gpo. Ed. Iberoamérica, México 1987.
- 4.- Cahn R.W., Haasen P. & Kramer E.J. *Materials Science and Technology* 12, VCH Publishers, Cambridge 1993.
- 5.- Callister W.D. *Materials Science and Engineering, an Introduction* 3rd Ed., John Wiley & Sons Inc., N.Y. 1994.
- 6.- E.I. DuPont de Nemours *Stiffness of Tyneex and Herox Filaments* Technical Data Bulletin No.1, Plastics Products and Resins Department, Wilmington DE (USA) 1979.
- 7.- Ellison M.S., Zeronian S.H. & Xie Q. *High Energy Radiation Effects on the thermal properties and density of Nylon-6 fibers* Textile Research Journal (1989), November, 657-660.
- 8.- Flinn R. & Trojan P.K. *Materiales de Ingeniería y Sus Aplicaciones* MacGraw-Hill Latinoamericana, México 1980.
- 9.- Goldstein J. et.al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* Plenum Press, New York 1981.
- 10.- Herman M.F. (Chairman) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 10* John Wiley & Sons Inc., USA 1969.
- 11.- Juretschke H. *Crystal Physics* W.A. Benjamin Inc., Massachusetts 1974.
- 12.- Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology* 18 3rd Ed., John Wiley & Sons Inc., N.Y. 1984.
- 13.- Kittel C. *Introducción a la Física del Estado Sólido* Ed. Reverté
- 14.- Marton L. *Methods of Experimental Physics, Volume 16 (Polymers), B Crystal Structure and Morphology*, Academic Press, New York 1980.
- 15.- Mo Z., Meng Q., Feng J., Zhang H. & Chen D. *Crystal Structure and Thermodynamics Parameters of Nylon 10-10* Polymer International 32 (1993) pp 53-60.
- 16.- Nelson W.E. *Nylon Plastic Technology* The Plastic and Rubber Institute, Scotland 1976.
- 17.- Olivares M., López-Valdivia H., Vázquez-Polo G., Carrasco H., Alvarez-Castillo A., Oliva E. & Castaño V.M. *Studies on the Effects of γ -Radiation on the Mechanical Properties of Nylon 6-12 Fibers* Polymer Bulletin 36 (1996) pp 629-636.

- 18.- Olivares M., López-Valdivia H., Vázquez-Polo G., Mondragón M.A., Lima R., Martínez E. & Castaño V.M. *FT-Raman Analysis of the effects of γ -Radiation on Nylon 6-12 Filaments* Polymer Bulletin 37 (1996) pp 221-228.
- 19.- Petal G.N. & Keller A. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. (1975) 13, 305.
- 20.- Prieto A., Iribarren I. & Muñoz-Guerra S. *Structural Studies of Nylon 13-13* Journal of Materials Science 28 (1993) 4059-4062
- 21.- Rawls H.R., Casella R., Backus V. & Dill R. *Methods for Predicting the Quality of Nylon 612 Filament for Use a Bristle Material* Journal of Applied Polymer Science 46 (1992) pp 1369-1374.
- 22.- Spinks J.W.T. & Woods R.J. *An Introduction to Radiation Chemistry* 3rd Ed., John Wiley & Sons Inc., N.Y. 1990
- 23.- Straughan B.P. & Walker S. *Spectroscopy (Volume 2)* John Wiley & Sons Inc., New York 1976.
- 24.- Thomas S., Gupta B.R. & De S.K. *Mechanical Properties, Surface Morphology and Failure Mode of γ -Ray Irradiated Blends of Polypropilene and Ethylene-Vinyl Acetate Rubber* Polymer Degradation and Stability 18 (1987) 189-212.
- 25.- Turrell G. *Infrared and Raman Spectra of Crystals* Academic Press Inc., London 1972.
- 26.- Ungar G. *Review. Radiation effects in polyethylene and n-alkanes* Journal of Materials Science 16 (1981) 2635-2656.
- 27.- Ungar G., Keller A. & Grubb D.T. *Effect of Radiation on the Crystals of Polyethylene and Paraffins* Polymer 21 (1980) 1273-1291.
- 28.- Young R.J. & Lovell P.A. *Introduction to Polymers* 2nd Ed., Chapman & Hall, London 1991.
- 29.- Zhang L., Zhou M. & Chen D. *Mechanism of Radiation Crosslinking of Polymers and its Relationship with Structural Multiplicity* Radiation Physics Chemistry 42 (1993) Nos. 1-3, pp 125-128.
- 30.- Zhang L., Zhang H., Yu L., Zhang W., Mo Z. & Chen D. *Gamma-Radiation Damage to Polyamide-1010 Cristal Structure* Polymer International 35 (1994) pp 355-359.

Consumatum Est