

00521
2



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**INJERTO POR RADIACION DE CLORURO DE
ACRILÓILO EN POLICARBONATO (CR-39)**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
SUSANA (ABURTO LINARES



MEXICO, D. F.

**EXAMENES PROFESIONALES 2003
FACULTAD DE QUIMICA**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado según el tema:

Presidente:	Prof. J. Manuel Navarrete Tejero
Vocal:	Prof. Joaquín Palacios Alquisira
Secretario:	Prof. María del Pilar Carreón Castro
1er. Suplente:	Prof. Trinidad Martínez Castillo
2º. Suplente:	Prof. Rosa Isela Del Villar Morales

Sitio donde se desarrolló el tema:

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



Dra. María del Pilar Carreón Castro
Asesora



Dr. Roustam Aliev
Asesor Técnico



Susana Aburto Linares
Estudiante

DEDICATORIAS

A la primer persona que quisiera agradecer es a Dios, por estar siempre conmigo y por haberme mandado con mi familia.

Agradezco a mi mamá, María Guadalupe Linares Correa por su amor, comprensión, y por los valores con los que me educó, también le agradezco por ser el ejemplo a seguir como persona.

A mi Padre, Gilberto Aburto Mejía agradezco la rigidez con que me educó, ya que gracias a eso pude llegar a la presente tesis.

A mi hermana, Ana Karina Aburto Linares le agradezco el amor y el apoyo que siempre me ha brindado, en las buenas y malas.

A mi hermanita, María José Aburto Linares le agradezco por haber nacido en los momentos que más se necesita de una persona tan pequeña, pero tan grande de corazón.

Agradezco a Luis Lugo Uribe, por enseñarme que no importa que tan fuerte sea la tormenta, ya que después siempre sale el sol, gracias amor!!.

Agradezco a todos mis amigos y compañeros de la Facultad de Química especialmente a; Marisol Aparicio Hernández, Lilia del Carmen Ortiz Carrillo, Karla Don Juan Cacho, Erika Santamaría, Alonso, Antonio, Alejandra.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Octavio Castaños Garza, director del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la UNAM, la hospitalidad y apoyo para realizar este trabajo de tesis.

Al Dr. Manuel Navarrete y Dr. Joaquín Palacios, sus valiosos comentarios y observaciones durante la revisión del trabajo escrito de esta tesis.

A la Dra. Guillermina Burillo, Jefa del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del ICN, su apoyo para lograr concluir este trabajo de tesis, y por permitirme ser su ayudante en el Sistema Nacional de Investigadores.

A la DGAPA-UNAM, por el apoyo económico para la realización de esta tesis (Proyecto N° IN-100400).

A la Dra. María del Pilar Carreón, por su gran apoyo incondicional en la elaboración de esta tesis, y sobre todo por su valiosa amistad.

Al Dr. Roustam Aliev, por sus acertados comentarios en la dirección de esta tesis.

Al Sr. Saúl Trujillo Arias, laboratorista del Laboratorio de Macromoléculas del Departamento de Química del ICN, toda su apoyo en las largas horas de desgasificación de las muestras, su iniciativa y ayuda constante, sobre todo por poder contar con material siempre limpio en el laboratorio.

Al Fís. Francisco García, toda su ayuda y apoyo para la irradiación de las muestras en el Irradiador Gamma-Beam 651 PT del ICN.

Al Sr. Salvador Ham, por su valiosa ayuda en la elaboración de las ampolletas y dispositivos de vidrio para la irradiación de las muestras.

Al Fís. Antonio Ramírez Fernández, coordinador de la Unidad de Cómputo, toda su ayuda técnica para la instalación del software necesario para la obtención de las fotos en el microscopio de luz polarizada, así como toda su asesoría y ayuda en el área de cómputo.

Al Sr. José Rangel Gutiérrez, por todo su apoyo técnico.

A la Srita. Berta Alicia Milla Elizarrarás, secretaria del departamento de química, toda su ayuda y apoyo para la impresión de esta tesis.

A la Dra. Susana Castillo Rojas, coordinadora de los seminarios del grupo de polímeros, todos sus valiosos comentarios para lograr una buena exposición de mi trabajo, así como su constante ayuda técnica para la obtención de los espectros de infrarrojo.

A las licenciadas Magdalena Sierra y Sandra Rosas, por su ayuda en la búsqueda bibliográfica.

A la Unidad de Docencia y Formación de Recursos Humanos, cuyo coordinador es el Dr. Luis Urrutia, su apoyo para que participara en dos congresos nacionales.

A la Q. Carmen Vázquez Ramos, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, su ayuda y asesoría técnica en el análisis térmico de las muestras.

A la I.Q. Araceli Ordóñez, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, su ayuda y asesoría técnica en el análisis de las muestras por el ángulo de contacto.

A la Dra. Margarita Rivera, del Instituto de Química de la UNAM, su ayuda y apoyo en la microscopia de Fuerza Atómica.

RESUMEN

Se obtuvieron por primera vez películas de Policarbonato (PC), conocido comercialmente como CR-39, injertadas con Cloruro de Acriloilo (AcC) por medio de radiación gamma y funcionalizadas con Rojo Disperso(RD-1).

Este estudio se centró en el PC considerando sus excelentes propiedades, tales como: claridad absoluta, propiedades ópticas estables, resistencia a la abrasión, resistencia al impacto, resistencia química, resistencia a la alta temperatura y resistencia a la radiación gamma.

El Cloruro de Acriloilo fue injertado en las películas de Policarbonato por medio de radiación gamma, siguiendo el método directo a una intensidad de 4.4 kGy/h, variando la dosis de radiación, la concentración de Cloruro de Acriloilo en tolueno y a temperatura ambiente.

Posteriormente las películas injertadas se funcionalizaron por medio de una esterificación con RD-1, variando concentración de RD-1 en dicloroetano, a temperatura ambiente y un tiempo de esterificación de 48 horas.

Las películas de Policarbonato funcionalizadas con RD-1 fueron caracterizadas por métodos térmicos (Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido), métodos espectroscópicos (Infrarrojo y UV-visible) y métodos microscópicos (de Luz Polarizada y de Fuerza Atómica).

INDICE

	<i>Pág.</i>
CAPITULO I	
<i>Introducción</i>	1
CAPITULO II	
<i>Generalidades</i>	3
II.1.-Polímeros y copolímeros	3
II.1.1.-Polímeros	3
II.1.2.-Copolímeros	3
II.1.2.1.-Clasificación de los Copolímeros	
II.1.2.2.-Formación de Copolímeros de Injerto por métodos convencionales	4
II.1.2.3.-Formación de copolímeros de injerto por radiación	6
II.1.2.4.-Mecanismo de copolimerización por radicales libres	9
II.2.-Química de radiaciones en polímeros	13
II.2.1.-Interacción de la radiación ionizante con la materia	13
II.2.2.-Interacción de la radiación alfa con la materia	13
II.2.3.-Interacción de la radiación beta con la materia	14
II.2.4.-Interacción de la radiación gamma con la materia	15
II.2.4.1.-Tipos de interacciones	16
II.2.4.2.-Absorción de rayos gamma	20
II.2.4.3.-Espectro gamma	21
II.3.- Principales efectos producidos por la radiación ionizante en los polímeros	22
II.3.1.- Cambios en las propiedades físicas	22
II.3.2.- Cambios en las propiedades químicas	24
II.4.-Caracterización de polímeros	26
II.4.1.-Métodos Espectroscópicos	27
II.4.1.1.-Espectroscopia de Absorción ultravioleta y Visible	27
II.4.1.2.-Espectroscopia de Absorción Infrarrojo	28
II.4.2.-Métodos Térmicos	28
II.4.2.1.-Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	29

<i>II.4.2.2.-Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	<i>30</i>
<i>II.4.3.-Métodos de Microscopía</i>	<i>31</i>
<i>II.4.3.1.-Microscopio de luz polarizada</i>	<i>31</i>
<i>II.4.3.2.-Microscopio de fuerza atómica</i>	<i>32</i>
CAPITULO III	
<i>Diseño Experimental</i>	<i>34</i>
<i>III.1.-Materiales</i>	<i>34</i>
<i>III.2.-Pruebas de hinchamiento</i>	<i>35</i>
<i>III.3.-Preparación de los copolímeros de injerto de AcC-g-PC por el método directo</i>	<i>36</i>
<i>III.4.-Esterificación con metanol</i>	<i>37</i>
<i>III.5.-Esterificación con RD-1</i>	<i>38</i>
<i>III.6.-Caracterización de las películas de AcC-g-PC y funcionalizadas con RD-1</i>	<i>39</i>
CAPITULO IV	
<i>Resultados y Análisis de Resultados</i>	<i>43</i>
CAPITULO V	
<i>Conclusiones</i>	<i>64</i>
<i>Apéndice A.-Propiedades del PC (CR-39)</i>	<i>66</i>
<i>Apéndice B.-Irradiadores</i>	<i>68</i>
<i>Apéndice C.-Cromóforo; rojo disperso 1</i>	<i>70</i>
Bibliografía	74

CAPÍTULO I

INTRODUCCION

Actualmente existe un gran interés en la obtención de nuevos materiales poliméricos, así como en la modificación de los ya existentes, ésto se puede llevar a cabo por diferentes métodos de injerto, tales como: la exposición a la radiación ionizante, por luz ultravioleta, o usando iniciadores químicos.

El injerto por radiación, es un método que puede lograr un gran alcance tecnológico para obtener materiales con nuevas propiedades, debido a su poder de penetración en la matriz polimérica, este método consiste en la formación de centros activos (radicales libres), tanto en la matriz polimérica como en el monómero adicionado por medio de radiación ionizante (rayos γ), lo cual provoca la unión de la matriz polimérica y el monómero, con ésta unión se pueden mejorar las propiedades físicas y químicas iniciales de ambos, posteriormente se inmovilizan compuestos como cristales líquidos, cromóforos, o bien compuestos para óptica no lineal.

El proceso de injerto se desea realizar únicamente en la superficie de la matriz polimérica: esto con el fin de que el polímero conserve sus propiedades mecánicas y térmicas.

El CR-39, es un policarbonato alifático y amorfo, que resulta particularmente interesante para utilizarlo como matriz polimérica para la inmovilización de compuestos como cromóforos, cristales líquidos, entre otros. El CR-39 cuenta con una buena estabilidad térmica y mecánica, así como una buena resistencia al manchado y a los disolventes y con excelentes propiedades ópticas.

Hasta el momento no se cuenta con información acerca de la formación de copolímeros de injerto con CR-39, lo cual hace este trabajo más interesante.

El motivo de obtener este tipo de copolímeros de injerto es para aplicación como dispositivos foto y termocrómicos, así como su potencial aplicación en óptica no lineal de segundo orden.

Los materiales que constituyen los dispositivos de (ONL) deben cumplir simultáneamente con diversas propiedades como son: transparencia óptica, resistencia mecánica, térmica y una alta actividad (ONL), así como ser compatibles con los diversos materiales y técnicas de fabricación de los dispositivos. Los polímeros son muy valiosos para el diseño de materiales con propiedades de ONL, ya que su gran versatilidad les permite ajustar las propiedades según las necesidades particulares del dispositivo que se desee fabricar.

Debido a que con los cristales poliméricos se pueden obtener fibras con un alto orden y resistencia, se pueden emplear en dispositivos electrónicos como unidades de almacenamiento y memoria.

Entre los objetivos de este trabajo de tesis se encuentran:

El primer objetivo, es determinar las condiciones óptimas para obtener copolímeros de injerto por radiación ionizante de Cloruro de Acriloilo (AcC) en Policarbonato (PC) (CR-39).

El segundo objetivo, es determinar las condiciones óptimas para la funcionalización del AcC-g-PC, con el cromóforo rojo disperso (RD-1).

El tercer Objetivo, es caracterizar las películas funcionalizadas por medio de métodos térmicos (Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido), métodos espectroscópicos (Infrarrojo y Ultravioleta) y métodos de microscopía (Microscopía de Luz Polarizada y Microscopía de Fuerza Atómica).

CAPÍTULO II

GENERALIDADES

II.1-POLÍMEROS Y COPOLÍMEROS.

II.1.1-Polímeros.

La palabra **polímero** se deriva del griego poli (muchos) y meros (partes), es decir; son unidades de repetición. Los polímeros constan de largas cadenas de millares de átomos unidos con enlaces covalentes. Algunos científicos prefieren usar el término macromolécula, o molécula grande, en lugar de polímero.

Polímeros y macromoléculas, son moléculas gigantes con pesos moleculares por lo menos cien veces mayores que los de moléculas pequeñas como el agua o el metanol.

Las diferencias entre los polímeros, incluyendo los plásticos, las fibras, y los elastómeros o cauchos, vienen determinadas principalmente por las fuerzas intermoleculares e intramoleculares y por los grupos funcionales presentes.

II.1.2.-Copolimerización.

Por copolimerización se entiende a la polimerización conjunta de dos o varios monómeros diferentes, por lo que la macromolécula del copolímero obtenido contiene como unidades estructurales los monómeros participantes.

De acuerdo con el tipo de monómeros presentes en el proceso de polimerización, se distinguen dos tipos de polímeros:

➤ **Homopolímero.** Es un polímero obtenido de un sólo tipo de monómero. La reacción para su obtención se lleva a cabo, a través del uso de agentes químicos llamados iniciadores.

➤ **Copolímero.** Un copolímero tiene diferentes propiedades de aquellas que presenta la mezcla de los dos homopolímeros. En muchos casos, estas mezclas ni siquiera son posibles por la incompatibilidad intrínseca de los homopolímeros. La flexibilidad de los homopolímeros amorfos, que poseen una elevada Tg, puede ser incrementada incluyendo un monómero disponible con menor Tg en la cadena polimérica por la técnica de copolimerización.

II.1.2.1.-Clasificación de los Copolímeros.

a) Alternados: cuando hay una ordenación regular de A y B en la cadena.



Los monómeros que se polimerizan por iones son factibles de formar este tipo de copolímero. Las propiedades de estos copolímeros son muy diferentes a las de sus homopolímeros.

b) *Aleatorios*; las secuencias de A y B se ordenan de forma arbitraria.



Se pueden formar cuando se tiene un proceso de copolimerización por radicales libres. Las propiedades de estos copolímeros son muy diferentes a las de sus homopolímeros.

c) *Bloque*; si se encuentran secuencias largas con la misma unidad de repetición en la cadena.



A diferencia de los anteriores el copolímero sí presenta las mismas propiedades de los homopolímeros que lo constituyen.

d) *Injerto*; las extensiones de cadena con el segundo monómero son ramificaciones.



Los polímeros resultantes sufren cambios en sus propiedades en función del porcentaje de monómero utilizado y su arreglo, siendo posible modificar en mayor o menor grado muchas propiedades como son: físicas, químicas y las correspondientes al proceso de transformación.

II.1.2.2.-Formación de copolímeros de injerto por métodos convencionales.

Son también llamados copolímeros de Graft los copolímeros injertados y se obtienen fijando sobre la cadena macromolecular de un polímero -AAAAAAA- cadenas laterales de un homopolímero -BBBB-, de forma que se obtiene un polímero final del siguiente tipo:

Fotoquímico

El método consiste en fijar sobre el homopolímero -AAAA-, átomos que puedan desprenderse fácilmente mediante una radiación ultravioleta de longitud de onda conveniente, dejando sobre la macromolécula, lugares que tengan carácter de radicales libres, sobre los cuales se pueda iniciar la polimerización del monómero B.

Radioquímica

Las radiaciones ionizantes, como son los rayos X y rayos Gamma, así como las radiaciones neutrónicas se han utilizado recientemente para preparar copolímeros injertados. Las radiaciones de cobalto 60 son las que se emplean con más frecuencia.

Peróxidos

El empleo de los peróxidos sirve para originar sobre una cadena macromolecular centros radicales que inician polimerizaciones vinílicas, creando cadenas laterales. Este tipo de reacciones se han utilizado para injertar cadenas de Poliestireno o de Polimetacrilato de Metilo sobre caucho natural. Los productos así obtenidos, denominados genéricamente "Heveaplus", poseen propiedades auto refortzantes.

El mecanismo de injerto es del tipo radical. Inicialmente interfieren los radicales libres fenil u oxibenzil procedentes de la descomposición del peróxido de benzoilo.

Policondensación o por Poliadición

El injerto de las cadenas poliamídicas sobre poliestireno se ha realizado haciendo reaccionar ácido atípico y hexametilendiamina sobre un copolímero de estireno y p-aminoestireno.

II.1.2.3.-Formación de copolímeros de injerto por radiación.

- Método directo
- Método de preirradiación oxidativa y no oxidativa
- Método de peróxidos
- Reticulación entre dos polímeros

Método directo o mutuo.

En este método el monómero (el cual puede ser un gas o vapor, un líquido o una solución), es irradiado en contacto con el polímero en aire, o preferentemente, en una atmósfera inerte. El polímero es generalmente irradiado en contacto con un exceso del monómero, pero pueden tenerse diferentes variaciones, por ejemplo, podría impregnarse con el monómero antes de ser irradiado.

En la polimerización de injerto por radicales, la irradiación produce macrorradicales, P_B , en el polímero P_A y éste inicia la polimerización del monómero (B), lo cual da el polímero de injerto P_A-P_B . La irradiación también genera radicales B, lo

cual inicia una polimerización dando como resultado el homopolímero, **-B-B-B-B-**; con un peso molecular bajo, formando radicales por radiólisis del polímero, esto también puede iniciar una homopolimerización.

Cuando el monómero es sensible a la radiación, la homopolimerización procede de una razón importante de injerto.

La homopolimerización es una de las principales desventajas de el método directo, como el homopolímero generalmente es un subproducto indeseable, y en las diferentes técnicas usualmente reducen o eliminan la formación del homopolímero.

El injerto predomina si el rendimiento de los radicales de el monómero es considerablemente más bajo que el rendimiento de la matriz polimérica, esto es, $G(B) \ll G(P_A)$.

Un injerto también predomina si el polímero es tratado antes de ser irradiado, con una solución de monómero en una radiación sensible al disolvente.

El metanol sirve como disolvente cuando el estireno es injertado en polietileno.

El efecto del metanol es crear dobles enlaces, para formar átomos de hidrógeno y otros radicales que generan sitios activos en el polímero, pero eso hace que no incremente la homopolimerización, y entren en la superficie capas al polímero injertado.

En algunos casos los alcoholes tienen influencia en el injerto, éstos causan un hinchamiento en el polímero.

Sin embargo, los alcoholes no tienen prácticamente un efecto cuando el monómero es injertado en el polímero el cual tiene una matriz polar.

Un tercer método para facilitar el injerto es añadiendo un compuesto semejante a un ácido, una sal inorgánica, urea y un monómero funcional, así el grado de injerto de estireno en metanol en el polietileno, polipropileno es mayor.

La formación del homopolímero durante el injerto puede ser reducido añadiendo un inhibidor a el monómero, escogiendo un compuesto que es soluble en el monómero pero incapaz de penetrar en el polímero.

En el caso donde la energía de activación por la homopolimerización es mayor que la energía de activación por el injerto, la homopolimerización puede ser suprimida si el injerto es llevado a una temperatura lo suficientemente baja. Por ejemplo, ha sido demostrado que la homopolimerización no ocurre cuando la vinil fluoridina es injertado en politetrafluoroetileno si la irradiación es llevada a -78°C . En este caso la energía de activación por la homopolimerización y el injerto es 25.5 y 12.6 KJ/mol, respectivamente. La diferencia en la energía de activación resulta porque el grado de la cadena terminal es diferente.

La terminación de la reacción de la cadena de homopolimerización es bimolecular (la razón de terminación es proporcional a la raíz cuadrada de la razón de dosis); mientras la terminación del proceso de injerto es unimolecular (proporcional a la razón de dosis); la terminación unimolecular es característica al injerto.

2. Método de Preirradiación no oxidativa

En el método de pre-irradiación no oxidativa, la matriz polimérica es irradiada en ausencia de aire y el monómero se encuentra en contacto con el polímero irradiado.

Inyectando por este medio, los macrorradicales son atrapados por el polímero irradiado y la homopolimerización no ocurre. Mientras la ausencia de la homopolimerización es una ventaja, la desventaja de éste método es la posible degradación de la matriz polimérica, con la dependencia significativa de la temperatura, la dependencia de la cristalinidad del polímero (la concentración de los macrorradicales atrapados, es generalmente mayor en la cristalinidad, que en los polímeros amorfos), y comparablemente existe una disminución del % de injerto.

La segunda desventaja es debido a la concentración baja de radicales atrapados, lo cual resulta, por ejemplo, para la vinil fluoridina injertada en politetrafluoroetileno preirradiado a -196°C únicamente se obtiene un 6% de injerto.

La técnica de preirradiación puede ser usada para el injerto de monómeros en materiales inorgánicos injertados en polímeros.

Sin embargo el rendimiento de los radicales es bajo, mientras los enlaces entre el sustrato y el polímero injertado son débiles.

Varios métodos especiales, han sido propuestos para injertar monómeros en soportes inorgánicos.

En un procedimiento propuesto, los monómeros de acrílico y metacrílico son enlazados por medio de radiación gamma en sílica gel, en presencia de un agente complejo (ácido ortofosfórico), con valores de injerto entre 12-14 %.

La formación de un complejo entre H_3PO_4 y el monómero estable hace que crezcan macrorradicales; el procedimiento también es efectivo en el caso de soportes poliméricos.

Un segundo método involucra la activación química de los materiales utilizados como soportes. Por ejemplo, metil-metacrilato puede ser injertado en sílica gel y tratado en vidrio con clorosilane y preirradiado.

2. Método de Peróxidos e hidroperóxidos

Ésta técnica también involucra preirradiación de el polímero, pero en presencia de aire u oxígeno que también forma macrorradicales, los cuales son convertidos a peróxidos e hidroperóxidos.

Cuando la irradiación del polímero es subsecuente y se calienta en presencia de el monómero (pero en ausencia de aire), el peróxido (AO_2A) e hidroperóxido se descomponen, dando radicales ($\text{AO}\cdot$) que sirven como sitios activos para la polimerización de injerto.





Los hidroperóxidos son más activos que el di-alil-peróxido, los cuales requieren una temperatura mayor de descomposición.

Ha sido comprobado que los injertos de alquilamida en una solución alcohólica a 80 °C en polvo de polietileno, no ocurre si los hidroperóxidos son descompuestos por iodometrisación (los peróxidos requieren una temperatura mayor a 80 °C por disociación).

Los peróxidos e hidroperóxidos pueden también iniciar el injerto cuando se descomponen por exposición a luz ultravioleta.

Una ventaja del método de peróxidos es posiblemente el almacenar la irradiación del polímero por un tiempo considerable antes de injertar.

Por ejemplo, se encontró que la radiación inducida de los peróxidos en celulosa es estable, así ellos pueden iniciar injertos después de varios años de irradiación.

La desventaja de las técnicas de peróxidos son los radicales del hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), ya que inducen la homopolimerización de el monómero.

Esto puede evitarse añadiendo un metal de transición que suprima la formación de radicales hidroxilo. Por ejemplo, añadiendo Fe(II) , lo cual reacciona con hidroperóxidos dando radicales alcoxi pero no forman radicales hidroxilo.



2. Método Cross-linking de 2 polímeros (reticulación entre 2 polímeros)

Se realiza la irradiación de una mezcla o solución de 2 polímeros, P_A y P_B , dando como resultado el aumento de cross-linking, eso es, la formación del copolímero $\text{P}_A\text{-P}_B$.

II.1.2.4.-Mecanismo de Copolimerización por radicales libres.

El injerto por radiación inducida puede proceder por radicalica, iónica, y por mecanismos que mezclan radicalica e iónica de una manera similar a la polimerización por bloques.

En general, la cinética de injerto via un mecanismo de radicalica es similar a la cinética de polimerización por radicales con un monómero puro.

La razón de injerto puede ser proporcional a la raíz cuadrada de la razón de dosis (ecuación 1).

$$d[\text{P}]/dt = k_p(c/k_t)^{0.5}[\text{M}](D_M)^{0.5}$$

ec.1

Donde k_p y k_t son: la constante de la razón de propagación y la constante de terminación de la reacción, respectivamente, c es una constante, $[M]$ es la concentración del monómero, y D_M es la absorción de la razón de dosis.

Por ejemplo, la fase vapor del injerto de metil-metacrilato en carbamida y el injerto de vinil acetato en aerosol de etileno. En el caso de el ácido acrílico injertado en la película de polietileno sumergido en una solución de el monómero, la razón es proporcional a (razón de dosis)^{0.4}.

La desviación para la relación de la raíz cuadrada depende de el crecimiento de las cadenas de ácido poliacrílico y se termina por la interacción de 2 macrorradicales primarios.

La desviación de la relación de la raíz cuadrada también se puede atribuir a la formación de una capa densa de monómero injertado, eso aísla el crecimiento de los macrorradicales, y la cadena que se une a la matriz polimérica tiene radicales relativamente inactivos, como otros procesos.

En el caso de la razón de injerto, ésta es proporcional a la (razón de dosis)ⁿ, donde n es cercano a la unidad. El ejemplo de éste comportamiento es el injerto de el ácido acrílico y el acrilonitrilo en el copolímero de estireno-butadieno, por impregnación preliminar de el polímero con el monómero, y el injerto de vinil fluoridina en politetrafluoroetileno por el método directo.

Los valores de n van desde 1.1 a 1.4 para un injerto directo de acrílico y ácidos metacrílicos, trimetilpropano trimetacrilato, tetraetilen glicol dimetacrilato en películas de polivinil clorado.

En la polimerización de injerto donde el iniciador es la radiación, los monómeros se encuentran dentro de un soporte inorgánico y éstos generalmente se transportan al exterior, para que se realice el injerto por medio de una fase vapor.

El valor de n depende de la porosidad de el soporte: siendo la unidad para el ácido acrílico injertado en caolin y para el acrilonitrilo injertado en una fibra porosa de sílica, cuando el acrilonitrilo es injertado en fibras de sílica no porosas corresponde un valor de $n=0.5$. Eso aparece en sólidos con poros estrechos y la probabilidad de propagación de que 2 cadenas se encuentren es baja, la terminación de la cadena es unimolecular posiblemente se deba a la interacción entre el crecimiento de la cadena y la superficie de el poro. El valor de n también corresponde a la unidad para la polimerización de iniciación por radiación de el metil metacrilato en sílica gel y para la polimerización de vinil acetato y metilmetacrilato adsorbido en aerosol.

Con la siguiente terminación fué atribuida la transferencia de la cadena a grupos hidróxilos en el aerosol, resultando la formación de radicales relativamente no reactivos. Esta explicación es fundamentada por la observación de que $n=0.5$ cuando el acetato de vinilo es polimerizado en aerosol metoxilado, lo cual no tiene grupos hidróxilos libres.

La razón de injerto es la suma de dos procesos, la polimerización adentro de un soporte sólido y en la superficie. En el caso de que se tenga un hinchamiento con el

monómero, el injerto ocurre en todas las partes del sólido, mientras la polimerización superficial predomina en la fase vapor, cuando el injerto es en un soporte inorgánico.

La distribución de la polimerización de injerto por medio de películas de polímero irradiadas, es determinada por un factor adimensional α obteniendo la ecuación 2.

$$\alpha = \frac{\left(\frac{k_p G(R) D^{0.5}}{k_t^{0.5} d} \right) L}{2}$$

ec. 2

Donde K_i y K_p son constantes; de proporcionalidad para la iniciación y propagación de las cadenas, $G(R)$ es el rendimiento de los radicales de iniciación, D es la razón de dosis, d es el coeficiente de difusión de el monómero en la película polimérica, y L es el espesor de la película. Los valores de $\alpha < 0.3$ indica que la polimerización de injerto es distribuida uniformemente en la película. Los valores intermedios de α de 0.3 a 3 corresponden a la formación de la polimerización de injerto en toda la película.

Con valores grandes de $\alpha < 3$ el injerto es limitado a la superficie y en ésta se forman capas. Eso demuestra la ecuación 2, la cual explica la distribución de la polimerización de injerto en la película, la cual puede ser controlada por variables como la razón de dosis; razón de dosis bajas da una distribución uniforme y razón de dosis altas dan distribuciones uniformes con injertos limitados en la superficie de la película.

En algunos casos la naturaleza de la matriz polimérica afecta la estructura de las capas de injerto. En particular, el injerto de la fase vapor puede generar cadenas de copolímero, en las cuales la distribución de las unidades monoméricas reproduce la alternativa de grupos funcionales presentes en la matriz polimérica. Este efecto es causado por los grupos funcionales presentes en la matriz polimérica. Por ejemplo, las macromoléculas con microestructura estereoregular están formadas por injertos en la fase vapor de colo vinilideno conteniendo cantidades pequeñas de ácido acrílico en la película y fibras de poliamida. El grupo funcional $-\text{NH}-\text{CO}-$ de la poliamida preferencialmente absorbe moléculas de ácido acrílico, mientras el cloro vinilideno absorbe segmentos restantes de la poliamida.

La adsorción que se da, de el monómero restante en las macromoléculas estereoregulares es cuando el sistema es irradiado.

a) Iniciación

Los radicales libres se producen de dos formas: una por métodos químicos utilizando peróxidos o compuestos azo y otra por radiación utilizando rayos γ , ultravioleta y rayos X, algunas veces partículas α o β .

b) Propagación

La propagación de la cadena consiste en la adición de los radicales libres a una doble ligadura del monómero. La adición más común es llamada cabeza a cola. La

cabeza es el carbono más sustituido o con el sustituyente de mayor peso atómico y la cola es el carbono con menos sustituyentes o con el sustituyente de menor peso atómico.

También se pueden encontrar adiciones de otro tipo más inestables como la adición cabeza-cabeza y cola-cola. En el primer caso se da un impedimento estérico entre los sustituyentes, además el radical libre que se genera es inestable. En el segundo caso se parte de un radical libre inestable por lo que es poco probable que se encuentre en el medio de reacción.

c) Terminación

Existen dos tipos la combinación de radicales, donde dos radicales poliméricos se encuentran y forman un enlace. El otro es de desproporción donde hay una transferencia de un átomo, generalmente hidrógeno y la formación de un doble enlace en la molécula que cede el átomo.

II.2.-QUIMICA DE RADIACIONES EN POLIMEROS.

II.2.1.-Interacción de la radiación ionizante con la materia.

Cuando la radiación incide sobre un material se producen una serie de fenómenos que dependen del tipo de radiación, ya sea fotones, electrones, neutrones, etc; y de la cantidad de energía disipada.

Si la energía de la radiación incidente es lo suficientemente elevada producirá ionización en el material, es decir la creación de iones positivos o negativos. Cuando se arranca un electrón de un átomo se dice que el átomo se encuentra ionizado.

Otra manifestación de la radiación ionizante es conocida con el nombre de "excitación del átomo". La excitación ocurre cuando un electrón salta a una órbita o nivel de energía superior, para después volver a su órbita original, emitiendo energía en el transcurso del proceso.

II.2.2.-Interacción de la radiación alfa (α) con la materia.

Debido al hecho de que las partículas α consisten en la asociación de 2 protones y 2 neutrones, son extremadamente pesadas y grandes, en relación a los otros tipos de radiación nuclear, por lo que la trayectoria de las partículas α es muy corta, sólo es capaz de recorrer algunos centímetros en el aire y su poder de penetración en la materia es muy baja, pero cuando penetra la materia, presenta un alto poder de ionización, o sea que entregan su energía en un gran número de colisiones durante un corto trayecto, formando verdaderas columnas de iones, (cuando penetra en un centímetro de aire puede producir hasta 30,000 pares de iones). Su corto recorrido describe una trayectoria prácticamente en línea recta, como se muestra en la **figura 1**.

Cuando una partícula α incide sobre un electrón, lo despede fuera del átomo sin que su trayectoria sea modificada.

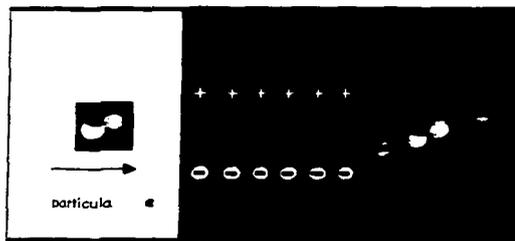


figura 1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II.2.3-Interacción de la radiación beta (β) con la materia.

Las partículas β (electrones) son mucho más pequeñas y ligeras que las partículas α y se mueven más rápidamente, por lo que su trayectoria resulta más larga. Durante su recorrido cambia fácilmente de trayectoria y su alcance y poder de penetración es mayor. En consecuencia, causan una ionización específica menor.

A diferencia de las partículas α , no todas las partículas β emitidas por un radioisótopo determinado tienen la misma energía. Una partícula β puede tener una energía desde casi cero hasta un valor máximo determinado por la cantidad de energía disponible en la transformación nuclear. Por tanto, las partículas β emitidas por un núcleo específico radioactivo, tienen su propia energía máxima característica, es decir, que sólo las más energéticas podrán atravesar los mayores espesores de materia mientras las más débiles son absorbidas por él.

Si una partícula β se acerca a un núcleo atómico, desvía su trayectoria y pierde parte de su energía (se frena). La energía que ha perdido se transforma en Rayos X, como se muestra en la **figura 2**, la cual resulta más abundante cuando la radiación β atraviesa materiales de alto número atómico, tales como el aluminio. Este proceso recibe el nombre de "Radiación de frenado o electromagnética" (Bremsstrahlung).

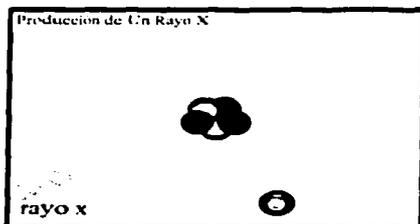


figura 2

Otra interesante reacción ocurre cuando una partícula β colisiona con un positrón (electrón positivo). En este proceso, ambas partículas se aniquilan y desaparecen, liberando energía en forma de rayos gamma, como se muestra en la **figura 3**.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

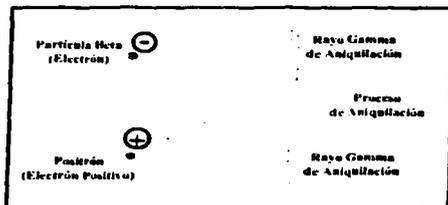


figura 3

II.2.4.-Interacción de la radiación gamma (γ) con la materia.

Los rayos γ son emitidos por el núcleo, cuando este se encuentra en un estado de excitación y decae a un nivel inferior de energía. La emisión de rayos X tiene lugar cuando ocurre una transición entre un estado de excitación del átomo a otro de inferior energía, por el cambio de un electrón a una órbita inferior. Como estos procesos ocurren entre dos niveles definidos de energía, las radiaciones resultantes tienen una dimensión energética específica. La energía de los rayos γ abarca un intervalo de keV a MeV en tanto que aquella de los rayos X va de valores próximos a cero hasta 50 keV. El modo de interacción de los rayos X y γ con la materia es el mismo en esencia, como se muestra en la **figura 4** difiriendo solamente en la cantidad de energía que disipan en la materia al ser absorbidos.

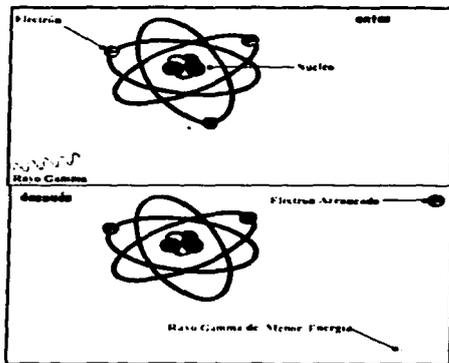


figura 4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El Co^{60} es el elemento frecuentemente utilizado en la generación de radiación gamma, su decaimiento se representa en la figura 5.

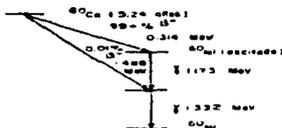


figura 5

Ventajas de trabajar con Co^{60} .

- 1.-Permite tener intensidades casi constantes durante un periodo de tiempo determinado.
- 2.-Posee radiación de alta energía.
- 3.-Es relativamente fácil de producir mediante la siguiente reacción.



II.2.4.1. Tipos de Interacciones.

Dependiendo del tipo de material y de la energía de los fotones incidentes tendrán a producirse unos procesos u otros. Para la radiación ionizante ($E > 10\text{keV}$) estos procesos son básicamente:

& Efecto fotoeléctrico

El fotón es absorbido completamente, transmitiendo toda su energía cinética al material, es decir; interacciona con el absorbedor como un paquete de energía que es completamente absorbido. Este efecto tiene lugar cuando se trata de radiaciones electromagnéticas de baja energía. Como resultado de la energía absorbida, un electrón llamado fotoelectrón, es lanzado fuera del átomo desde una órbita exterior con una energía cuyo valor es dado por la relación:

$$E_e = E_\gamma - E_e.a.$$

Donde:

E_e - >Energía del fotoelectrón

E_γ - >Energía del rayo γ absorbido

$E_e.a.$ ->Energía de amarre del electrón lanzado

El fotoelectrón a su vez pierde energía, causando producción de pares iónicos. La vacante orbital es ocupada por otro electrón proveniente de órbitas exteriores, o sea:

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

de superiores niveles de energía, emitiéndose un rayo X con una energía específica, igual a la diferencia entre las energías de amarre de los electrones a ambos niveles. Pero en vez del rayo X, esta energía puede ser transferida a otro electrón en una órbita cercana al núcleo con un nivel bajo de energía, mismo que es lanzado del átomo y se conoce como el electrón Auger, como se muestra en la **figura 6**.

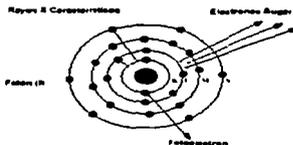


figura 6

& Dispersión Compton

Cuando un rayo γ tiene una mayor energía que en el caso previo, no es absorbido completamente en una colisión. Al causar el lanzamiento de un electrón desvía su trayectoria para continuarla con menor energía, como se muestra en la **figura 7** mayor longitud de onda y en consecuencia menor frecuencia, con mejor oportunidad de encontrar electrones en su camino a quien comunicarle su energía. La energía del rayo dispersado se obtiene por la relación:

$$E_{g_2} = E_{g_1} - E_{e.a.}$$

Donde:

E_{g_2} > Energía del rayo dispersado

E_{g_1} > Energía del rayo incidente

$E_{e.a.}$ > Energía de amarre del electrón lanzado

El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones antes de ser absorbido por efecto fotoeléctrico. Si el electrón lanzado pertenece a una órbita cercana al núcleo de bajo nivel energético, tendrá lugar la emisión de rayos X o electrón Auger, igual que durante el efecto fotoeléctrico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

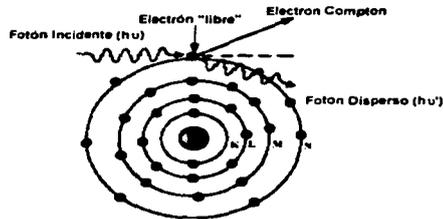


figura 7

& Producción de Pares

Cuando la energía del rayo γ incidente es muy alta, el fotón desaparece, cediendo toda su energía, al ser absorbido por la materia y se producen dos fotones secundarios, es decir: dos partículas β una negativa y otra positiva, y sucede lo mismo cuando 2 masas de electrón son producidas, es necesaria al menos una energía equivalente a ellas ($2 \cdot 0.51 = 1.02 \text{ MeV}$), como se muestra en la **figura 8**.

Si la energía del rayo γ inicial es mayor que este valor del umbral, el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. El negatrón a su vez causa ionización y el positrón existe hasta que interacciona con otro electrón para aniquilar el par, produciéndose ahora dos rayos γ de 0.51 MeV cada uno, conocidos como radiación de aniquilación, por lo que el proceso de aniquilación puede ser considerado hasta cierto punto como el inverso de la producción de pares.

De este modo, el efecto fotoeléctrico es el predominante de rayos γ con energía menores a 60 keV cuando atraviesan aluminio y menores a 600 keV si el medio de absorción es el plomo.

El efecto Compton predomina para energías de rayos γ entre 60KeV y 1.5MeV en aluminio y entre 600KeV y 5Mev para plomo.

La producción de pares es el principal mecanismo de interacción para energías mayores al límite donde se produce principalmente el efecto Compton.

Debe tomarse en cuenta que la emisión e interacción de la radiación con la materia, están en relación muy estrecha. Así, frecuentemente en vez de emitir un rayo γ , el núcleo interacciona con sus capas electrónicas externas y causa la emisión de un electrón con una energía cinética igual a la diferencia entre la energía del rayo γ y la energía de amarre del electrón. Este proceso se denomina conversión interna y estos electrones se conocen como electrones por conversión.

FALLA DE ORIGEN

Al mismo tiempo, puede tener lugar la emisión de rayos X cuando la vacante es ocupada por otro electrón de una capa exterior de mayor energía, o en su lugar producirse la emisión de electrones Auger por un mecanismo similar a la conversión interna. En el tipo de decaimiento conocido como captura electrónica, tiene lugar la emisión de rayos X o electrones Auger. En la transición isomérica, cuando un núcleo en un estado excitado o metaestable decae a un estado base estable, puede realizarse la emisión de rayos γ o electrones por conversión y de rayos X o electrones Auger.

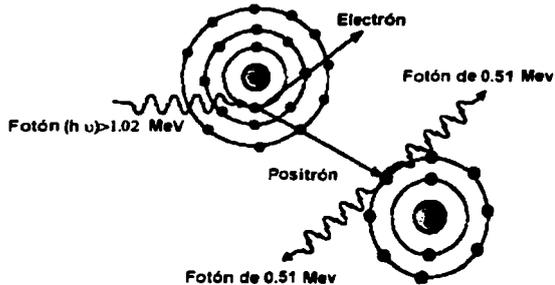


figura 8

& Reacciones Nucleares

Los fotones con energía superior a 10 MeV pueden inducir reacciones nucleares en la materia, como se muestra en la figura 9. A efectos prácticos esto significa que cuando se trabajan con esas energías habrá que considerar el efecto de los neutrones secundarios originados en dichas reacciones.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

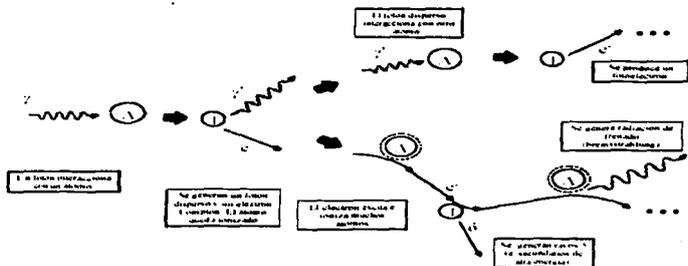


figura 9

11.2.4.2.-Absorción de rayos γ .

Cuando un flujo de rayos γ pasa a través de la materia, el número de radiaciones detectadas decrece exponencialmente con el espesor del material absorbente.

Por tanto, existe una relación análoga a la ley fundamental del decaimiento radioactivo. Los rayos γ son absorbidos según una ley exponencial caracterizada por un espesor y un coeficiente de absorción. El coeficiente de absorción lineal es una función de la energía de la radiación y de la densidad del medio absorbente. Si llamamos L_0 a la intensidad inicial de un flujo de rayos γ , medida en términos de cuentas por unidad de tiempo en un sistema de detección, X al espesor en centímetros de un determinado material colocado entre la fuente radiactiva y el detector, y μ al coeficiente de absorción lineal de ese determinado material, tenemos que la intensidad L de rayos γ después de atravesar el material, estará dada por la ecuación 3.

$$L = L_0 e^{-\mu X}$$

ec. 3

Se llama espesor medio o capa hemirreductora al espesor del material absorbente requerido para absorber la mitad de los rayos γ incidentes. Cuando $L=L_0/2$, la relación entre el espesor medio $X_{1/2}$ y el coeficiente de absorción μ será igual a aquella entre la vida media y el coeficiente de decaimiento, como se muestra en la ecuación 4.

$$X_{1/2} = 0.693/\mu$$

ec. 4

Si el espesor X del material absorbente es expresado en unidades de espesor másico (g/cm^2) en vez de unidades de longitud, entonces el coeficiente de absorción μ tendrá también otro valor numérico al ser expresado en unidades diferentes. En este caso cambia su nombre por el coeficiente de absorción másico, el cual puede ser

obtenido, como se muestra en la ecuación 5 dividiendo el coeficiente de absorción lineal μ expresado en cm^{-1} por la densidad D del material absorbente expresado en g/cm^3 .

$$\mu(\text{absorción m\acute{a}sico, cm}^{-2}) = \mu(\text{absorción lineal, cm}^{-1}) \frac{1}{D(\text{g/cm}^3)}$$

ec.5

II.2.4.3.-Espectro γ .

Cuando los rayos γ son absorbidos por la materia, su energ\u00eda es transferida al absorbedor, teniendo lugar los efectos fotoel\u00e9ctrico, Compton y producci\u00f3n de pares, como hemos visto. Si los rayos γ son absorbidos por el detector adecuado, esta energ\u00eda es transformada en pulsos de corriente cuya altura es proporcional a la energ\u00eda del rayo absorbido.

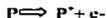
Los dos tipos de detectores m\u00e1s usados para producir pulsos con radiaci\u00f3n γ son conocidos como detectores de centelleo y detectores semiconductores. Si los pulsos son acentuados o rechazados seg\u00fan su altura por un equipo electr\u00f3nico adicional conectado al detector, son registrados s\u00f3lo aquellos de un determinado tama\u00f1o. En esta forma, registrando sucesivamente pulsos producidos por rayos γ de una energ\u00eda dada, podremos trazar un diagrama de energ\u00eda de las radiaciones contra actividad detectada, el cual mostrar\u00e1 picos en los lugares correspondientes a la energ\u00eda caracter\u00edstica de los rayos γ absorbidos por el detector. Estos picos son producidos por los rayos cuya energ\u00eda total es absorbida, pero algunos otros ceden s\u00f3lo una fracci\u00f3n de la misma y escapan del sistema.

Estas fracciones de energ\u00eda absorbida son variables y producen pulsos m\u00e1s peque\u00f1os.

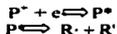
As\u00ed, una regi\u00f3n ancha y baja aparecer\u00e1 antes del pico correspondiente a una energ\u00eda del rayo γ totalmente absorbida. Un diagrama de este tipo es llamado un espectro γ .

II.2.4.2.-Interacci\u00f3n de los rayos γ con pol\u00edmeros.

Al pasar los rayos γ por los pol\u00edmeros forman iones por el efecto Compton.

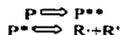


El electr\u00f3n formado induce ionizaciones secundarias generando gran cantidad de iones y electrones, perdiendo a la vez energ\u00eda convirti\u00e9ndose en electrones t\u00e9rmicos llamados as\u00ed porque mantienen un equilibrio t\u00e9rmico con el medio. Este electr\u00f3n puede ser atrapado por uno de los iones formados generando una mol\u00e9cula excitada con una energ\u00eda de 8-15 eV, superior a la de los enlaces covalentes del pol\u00edmero (aproximadamente 3 eV) formando radicales libres.



Si el electrón térmico no es capturado por los iones formados, entonces es solvatado por el disolvente, esta partícula es la de menor vida media generada durante la interacción.

Si la energía que recibe una molécula no es suficiente para formar un ion, entonces se forma una molécula excitada, generando los radicales libres directamente.



La probabilidad de formación de la molécula P^* y P^{**} es más o menos la misma.

Debido al tiempo de vida media de las partículas formadas se considera que la copolimerización se lleva a cabo vía radicales libres.

II. 3.- Principales efectos producidos por la radiación ionizante en los polímeros

II.3.1. Cambios en las propiedades físicas

Se ha comprobado que pequeños cambios químicos producidos por dosis de radiación moderadas pueden causar grandes cambios en las propiedades físicas de los polímeros, esto es debido a que una sustancia polimérica llega a ser una molécula entrecruzada e insoluble en su disolvente original, cuando en promedio, cerca de una unidad de reticulación por molécula ha sido producida por la radiación, y ya que la molécula polimérica está compuesta por varios miles de unidades monoméricas, un cambio químico alrededor del 0.1% es suficiente para modificar considerablemente la viscosidad del polímero o el de sus soluciones. Por ejemplo, en el caso del polietileno una dosis de 20 kGy incrementa el punto de ablandamiento de 90 a 250 °C.

A. Influencia del tipo de radiación

Los resultados experimentales demuestran que en la mayoría de los casos, cantidades iguales de energía absorbida produce cambios iguales en las propiedades de los polímeros, independientemente del tipo de radiación usada.

B. Resistencia de los polímeros de daños por radiación

Considerando un panorama de comportamiento general de los polímeros bajo irradiación, puede decirse que los más resistentes a la radiación son los polímeros que contienen sustituyentes aromáticos, este efecto está indudablemente relacionado a la desactivación ("protección") producida por la resonancia de sus dobles ligaduras conjugadas de los compuestos aromáticos. Por otro lado, polímeros como la caseína, poli(metil metacrilato), teflón y derivados de celulosa pertenecen a la clase de polímeros que se degradan por radiación. Estos polímeros muy rápidamente pierden su resistencia mecánica.

Los elastómeros son también muy susceptibles a daño por radiación, la mayoría de los hules pierden sus propiedades elásticas a dosis alrededor de 10^8 rads, este efecto es particularmente pronunciado si la irradiación se produce en presencia de oxígeno.

En general, la degradación oxidativa produce una considerable destrucción de todos los polímeros si la irradiación se produce en aire, particularmente a intensidades bajas de radiación.

En ausencia total de oxígeno, algunos polímeros tales como el teflón, exhiben una mayor resistencia al daño por radiación.

C. Propiedades mecánicas de los polímeros irradiados

La influencia de las radiaciones en las propiedades mecánicas de los polímeros generalmente difiere dependiendo de que si el polímero se reticula o se degrada.

La degradación por radiación siempre causa una disminución continua en la mayoría de las propiedades de los polímeros. Por otro lado, la reticulación controlada puede llevar en algunos casos a cambios benéficos. A muy altos grados de reticulación, la mayoría de los polímeros llegan a ser muy duros y brillantes.

Es claro que la influencia de la reticulación en las propiedades mecánicas es más pronunciada en los polímeros lineales que en materiales los cuales ya se reticularon inicialmente, tales como las resinas termofijas. Para un polímero lineal dado, los efectos más notables son observados a temperaturas por arriba de su segundo punto de transición.

D. Cambios de color

Los cambios de color en los polímeros son muy grandes dependiendo de la temperatura a la cual se irradia y hasta cierto punto del tipo de radiación usada. La presencia de cantidades traza de aditivos (plastificantes, estabilizadores, etc.) , pueden además promover la disminución o aumento de color.

La mayoría de los polímeros se toman amarillos o café a altas dosis de radiación, pero el rango de dosis en el cual la decoloración llega a ser perceptible varía enormemente dependiendo de la estructura química del polímero. Por ejemplo, el polietileno llega a ser más amarillo brillante después de 100 kGy, el poli(metil metacrilato) es café rojizo a la misma dosis, el poliestireno solamente desarrolla un color apreciable después de 1000 kGy, el PVC muy rápidamente se oscurece bajo irradiación y llega a tornarse verde, café, negro o rojo, dependiendo de la naturaleza de los aditivos. El color es algunas veces diferente si se irradia en aire o a vacío.

Se han propuesto varias interpretaciones para explicar los colores observados después de la irradiación y se ha establecido que son dos los efectos responsables de este cambio, la formación de dobles ligaduras por un lado, y los radicales libres y iones atrapados por el otro, la importancia de esos dos factores es muy diferente dependiendo de la naturaleza del polímero.

E. Conductividad inducida por la radiación

La conductividad eléctrica de un número de polímeros se incrementa notablemente bajo irradiación, frecuentemente en varios órdenes de magnitud. Este efecto fue encontrado en muchos polímeros, tales como el PE, el poli(metil

metacrilato), el PS, PVC y poli(cloruro de vinileno), poli(glicol tereftalato) y teflón.

Después de la irradiación, la conductividad del polímero no decae inmediatamente a su valor original, pero generalmente decae exponencialmente después de un período de varios días o de varios meses.

El trabajo en este campo es muy conveniente, ya que un mejor conocimiento de esos efectos hace posible la determinación de tiempos de vida de los iones producidos bajo irradiación y una mayor información de los procesos iónicos que pueden tener lugar durante la irradiación.

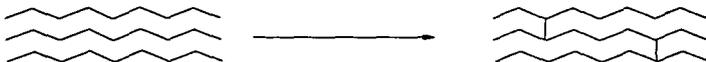
II.3.2. Cambios en las propiedades químicas

A. Reticulación y degradación

Una de las más notables observaciones efectuadas en el estudio de la radiación en polímeros lineales es el hecho de los polímeros pueden reticularse o degradarse dependiendo de su estructura química. Este hecho fue reportado casi simultáneamente por Charlesby y por Lawton et al. Resultados similares fueron obtenidos por Karpov.

Ambos procesos tienen lugar simultáneamente, aunque uno de los dos casos predomina. La tabla 2.1 muestra la clasificación de los polímeros, en dos grupos, según el proceso predominante.

El resultado neto de la reticulación es que el peso molecular aumenta con la dosis, hasta formar una red tridimensional, donde cada cadena está unida a otra en promedio. La reacción puede ser indicada como



La estructura final representa un polímero que no se fundirá a menos de que la temperatura se eleve considerablemente de su punto de fusión normal.

El proceso se asemeja al de la vulcanización del hule. Un polímero reticulado se disolverá sólo parcialmente en uno de sus disolventes usuales, es decir, cuando se intenta disolver el polímero, queda una fracción insoluble a la cual se le denomina fracción gel. Esta fracción gel dependerá de la dosis y de la intensidad de la radiación.

Tabla 2.1 Procesos predominantes en polímeros irradiados

Grupo I. RETICULACION	Grupo II. DEGRADACION
Poli(etileno)	Poli(isobutileno)
Polipropileno	Poli- α -metil(estireno)
Poli(acrilatos)	Polimet(acrilatos)
Poli(acrilamida)	Polimet(acrilamida)
Poli(cloruro de vinilo)	Celulosa
Poli(amidas)	Acetato de celulosa
Poli(esteres)	Teflón
Hule natural	Tereftalato de poli(etileno)
Alcohol polivinílico	Poli- α -metacrilonitrilo
Poli(siloxanos)	Poli(trifluorocloroetileno)
Poli(acroleína)	Acido polimet(acrílico)
Acido poli(acrílico)	Poli(cloruro de vinilideno)
Poli(etileno clorado)	
Poli(acrilonitrilo)	
Poli(etileno clorosulfonado)	
Poli(stireno sulfonado)	
Oxido de poli(etileno)	

Cuando el rompimiento o degradación predomina, el producto final es de muy bajo peso molecular. Esta reacción puede ser indicada como sigue



B. Evolución de gases

La evolución de gases ha sido observada en la radiólisis de todos los polímeros investigados. El producto de la formación total de gases fue usualmente determinada por la medida de la presión total y la composición de la mezcla de gases determinada por cromatografía de gases y espectrometría de masas.

Se ha determinado la evolución de gases tales como: hidrógeno, metano, etano, bióxido y monóxido de carbono.

La evolución de gases es mayor si la irradiación es llevada a cabo a altas temperaturas y particularmente si el polímero es irradiado arriba de su temperatura de transición vítrea.

C. Formación de dobles ligaduras

En muchos polímeros, la extensión de la instauración se incrementa con la irradiación. En pocos estudios, la cantidad de dobles ligaduras ha sido determinada por métodos químicos (por ejemplo absorción de bromo o yodo), ya que en la mayoría de los casos se han empleado métodos de absorción visible, UV y el más utilizado el IR.

La formación de dobles ligaduras en los polímeros es responsable de los cambios de color observados después de irradiar polímeros tales como PE, PVC, poli(metil metacrilato) y teflón.

En contraste, los hules que originalmente contiene un gran número de dobles ligaduras (poli(isopreno), polibutadieno y copolímeros de butadieno), la cantidad de instauración decrece con la irradiación.

D. Influencia del oxígeno

La presencia del oxígeno durante la irradiación es un factor importante, el cual en algunos casos tienen una influencia fundamental sobre el resultado final de la radiólisis de polímeros en estado sólido. Varios polímeros, en los que predomina el proceso de reticulación por irradiación, se degradan si se irradian en la presencia de oxígeno en una forma altamente dividida. Bajo tales condiciones, las reacciones adicionales tienen lugar en el sistema produciendo una fractura en la cadena principal, simultáneamente, los grupos carbonilo y carboxilo aparecen en la molécula polimérica como lo demuestra el espectro de IR.

Es más probable que cuando la irradiación es llevada a cabo en aire, algunos radicales poliméricos, los cuales podrían por otra parte conducir a la reticulación, reaccionen con el oxígeno para formar estructuras peroxídicas, las cuales eventualmente se descomponen y causan una degradación oxidativa de la cadena principal. Un posible mecanismo de esta reacción, basada en la convencional "degradación oxidativa".

II.4.-CARACTERIZACION DE POLIMEROS.

La caracterización de polímeros cada día requiere de mayor rapidez y exactitud, esto ha hecho lentos los métodos químicos y necesaria la búsqueda de métodos que aporten mayor información y con mayor rapidez.

Los métodos instrumentales son los que satisfacen estas necesidades que con ayuda de sistemas computarizados proporcionan velocidad, exactitud y simplicidad de manejo.

Sin embargo, uno de los problemas que se presentan antes de llevar a cabo este tipo de análisis es elegir el método instrumental adecuado.

Su elección y combinación dependerá del conocimiento de los principios básicos de los distintos métodos disponibles, así como sus ventajas y limitaciones.

II.4.1.-Métodos Espectroscópicos.

Uno de los métodos de mayor uso y disponibilidad con el que se cuenta para la identificación de los plásticos es la Espectrofotometría o Espectroscopía, la cual se apoya en sistemas de cómputo, los cuales poseen archivados en paquetes especializados la mayoría de los espectros correspondientes a plásticos.

La Espectrofotometría se ocupa del estudio de los espectros, que son la representación de diferentes tipos de radiaciones.

El espectro electromagnético está formado por radiaciones de diferente longitud de onda y frecuencia.

De acuerdo con la longitud de onda de las radiaciones se forman las diferentes regiones, es decir, rayos gamma, rayos X, rayos ultravioleta lejano y ultravioleta visible, infrarrojo, radio y microondas.

Debido a que la radiación electromagnética es muy amplia, sus diferentes regiones ocupan sus propias unidades con el fin de presentar un espectro fácil de leer.

Radiaciones del Espectro Electromagnético	
Radiación electromagnética	Intervalo de longitud de onda (m)
Rayos gamma	$5 \cdot 10^{-3}$ a $1 \cdot 10^{-11}$
Rayos X	$1 \cdot 10^{-11}$ a $5 \cdot 10^{-9}$
Ultravioleta	$5 \cdot 10^{-9}$ a $4 \cdot 10^{-7}$
Visible	$4 \cdot 10^{-7}$ a $7 \cdot 10^{-7}$
Infrarrojo	$7 \cdot 10^{-7}$ a $3 \cdot 10^{-3}$
Microondas	$1 \cdot 10^{-2}$ a $3 \cdot 10^{-1}$
Radio	$1 \cdot 10^{-3}$ a $1 \cdot 10^3$

II.4.1.1.-Espectroscopía de Absorción Ultravioleta y Visible.

Las moléculas absorben generalmente radiación ultravioleta o visible en forma de una o más bandas de absorción electrónica cada una de las cuales consta de un número muy grande de rayas discretas pero muy próximas unas de otras. Cada raya se debe a la transición de un electrón desde el estado fundamental a uno de los muchos estados de energía vibracionales y rotacionales asociados con cada estado de energía electrónico excitado. Debido al gran número de estados vibracionales y rotacionales posibles, sus energías difieren muy poco entre sí, y por lo tanto es muy grande el número de rayas contenidas en una banda típica y muy pequeña la separación entre ellas.

Dos tipos de electrones son responsables de que las moléculas orgánicas absorban radiación ultravioleta y visible: 1) electrones compartidos que participan directamente en la formación de enlaces y que están asociados a más de un átomo y 2) electrones externos no compartidos, localizados preferentemente en torno a átomos como oxígeno, halógenos, azufre y nitrógeno.

Las longitudes de onda a las que absorbe una molécula orgánica depende de la fuerza con que retiene a sus distintos electrones. Así, los electrones compartidos de

enlaces sencillos tales como carbono-carbono o carbono-hidrógeno están tan fuertemente sujetos que para excitarlos se requiere una energía que corresponde a longitudes de onda de la región del ultravioleta de vacío (por debajo de 180nm).

Los compuestos orgánicos que contienen dobles o triples enlaces presentan, por lo general, picos de absorción útiles en la región fácilmente accesible del ultravioleta, porque los electrones de enlaces no saturados están relativamente poco sujetos y por tanto son fácilmente excitados. Los grupos funcionales orgánicos no saturados que absorben en las regiones de ultravioleta y visible se llaman cromóforos.

II.4.1.2.-Espectroscopía Infrarroja.

La espectrofotometría de infrarrojos es una de las técnicas más eficaces que dispone el químico para identificar compuestos orgánicos e inorgánicos puros, porque, con la excepción de unas pocas moléculas homonucleares, tales como el O_2 , N_2 y Cl_2 , todas las especies moleculares absorben radiación infrarroja. Además, exceptuando las moléculas quirales en el estado cristalino, cada especie molecular tiene un único espectro de absorción de infrarrojos. Así, la coincidencia exacta entre el espectro de un compuesto de estructura conocida y la de un analito identifica a este último de forma inequívoca.

La espectroscopía de infrarrojos es una técnica menos satisfactoria para análisis cuantitativo que sus correspondientes ultravioleta y visible, porque dado que los picos que caracterizan la absorción en el infrarrojo son estrechos de ordinario no se cumple la ley de Beer. Además, las medidas de absorbancia infrarroja se consideran menos precisas.

A pesar de ello, cuando no es necesario una gran precisión, el carácter irreplicable de un espectro de infrarrojos aporta un grado de selectividad tal a la medida cuantitativa que puede compensar esas limitaciones.

En la región de infrarrojos tiene lugar absorción vibracional, dado que la energía de radiación es insuficiente para excitar transiciones de electrones.

Las variaciones de niveles rotacionales pueden también originar una serie de picos dentro de cada estado vibracional; sin embargo, en muestras líquidas o sólidas a menudo la rotación está impedida, y por tanto no se detectan los efectos de pequeñas diferencias de energía.

El número de formas como puede vibrar una molécula está relacionado con el número de átomos, y por tanto con el número de enlaces que contiene. Incluso en una molécula sencilla el número de vibraciones posibles es grande. Por ejemplo, el n-butanal ($CH_3CH_2CH_2CHO$) tiene 33 modos vibrationales, la mayoría de los cuales difieren entre sí en energía. No todas estas vibraciones producen picos en infrarrojos.

II.4.2.-Métodos Térmicos.

Cuando se requiere un conocimiento exacto del comportamiento de los plásticos por efecto de la aplicación de calor, se realizan métodos térmicos donde se registran los cambios que sufren los plásticos al variar la temperatura de los mismos.

Las pruebas se realizan en equipos diseñados para incrementar o disminuir la temperatura de la muestra de una forma controlada, a fin de permitir un registro adecuado de datos.

Los análisis permiten la identificación tanto cualitativa como cuantitativa de las sustancias involucradas en el proceso de experimentación conforme se aplican los incrementos o decrementos de temperatura.

Con estas técnicas se pueden conocer los calores de fusión, vaporización, cristalización, reacción, y transición al estado sólido, entre otros valores específicos para cada tipo de plástico.

II.4.2.1.-Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En este método se registra el calor absorbido por las charolas, a cierta temperatura. Se colocan dos charolas, una de ellas se deja vacía y la otra contiene la muestra a estudiar. Las dos charolas están sujetas a las mismas condiciones térmicas, lo cual produce un ambiente controlado de variación de energía.

Cada charola se apoya sobre un calefactor de la cavidad de un bloque de transferencia de calor, como se muestra en la **figura 10**, éstos calefactores se encienden, cuando se indica en la computadora el flujo de calentamiento, éste es generalmente de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, el cual es exactamente el mismo a lo largo de todo el experimento.

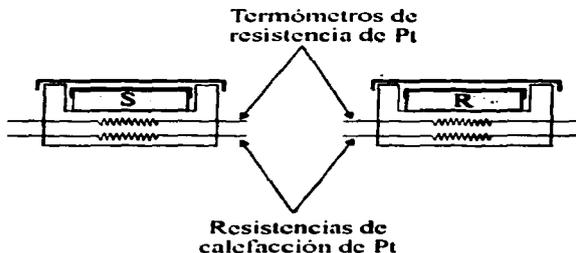


figura 10

A cada muestra se acopla un termopar para registrar los cambios de temperatura y a partir de estos valores, se determinan las diferencias entre ellas.

Se grafica el calor absorbido por la muestra contra la temperatura a la que ocurrían los cambios en la muestra.

La transición de un material se puede comprender como un cambio de estado físico: cristalización, fusión, temperatura de transición vítrea, entre otras.

Estos cambios de calor absorbido son dependientes del comportamiento de la muestra problema y permiten conocer sus transiciones a partir de la interpretación del termograma resultante.

El registro de los resultados del comportamiento de la muestra se realiza en termogramas, que son, en esencia, ejes cardinales cuya ordenada indica la temperatura en la que se presenta la transición, y la abscisa, el calor absorbido por la muestra.

La ordenada se divide en valores positivos y en valores negativos, que se localizan al igual que en un eje de coordenadas común.

II.4.2.2.-Análisis Termogravimétrico (TGA).

En esta técnica se registra el cambio de peso de una muestra de prueba por efecto de su enfriamiento o calentamiento, mediante intervalos controlados de energía como función del tiempo o de la temperatura preestablecida.

El análisis TGA es un método dinámico que mide los cambios de peso de la muestra de prueba como función de la temperatura (T), a partir de incrementos constantes, y también como función del tiempo (t) a temperatura constante; ésta última función se considera como un análisis Termogravimétrico Estático Isomérico.

La masa de la resina se registra continuamente conforme se realizan los incrementos constantes de la temperatura del sistema.

La pérdida de peso se debe a la liberación de sustancias volátiles al aumentar la temperatura de la resina, o al pasar el tiempo a una temperatura constante; y a temperaturas más altas, por la degradación de la resina al emitir compuestos con alta presión de vapor.

El diseño de los equipos debe ser idóneo debido a que tiene que cumplir con las características siguientes:

- a) Medir cambios de peso pequeños.
- b) Evitar la presencia de fuerzas convectivas debidas al ambiente que se genera.
- c) Evitar que los cambios de densidad en el ambiente que rodea al sistema afecten la medición del peso.
- d) Eliminar la posibilidad de que los volátiles condensen en el sistema de pesaje.

La figura 11 representa las etapas de una curva termogravimétrica.

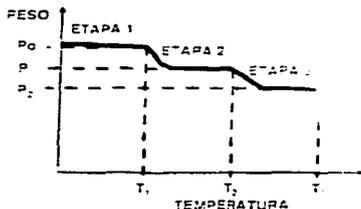


figura 11

1.-Representa la pérdida inicial de agua (P_0-P_1) o de algún compuesto volátil; pero si le corresponde una temperatura cercana a los 93°C , entonces se puede decir que si corresponde a la pérdida de agua.

2.-Esta etapa está representada por los intervalos, ya sea (P_1-P_2) o (P_2-P_3) que corresponden a la descomposición de la resina.

En una curva termogravimétrica se puede determinar cualitativa y cuantitativamente las etapas del proceso de pérdida de peso, que se puede traducir en desorción de agua o desprendimiento de materia volátil; pero en una curva termogravimétrica derivada se puede realizar, además, el análisis de la cinética de una reacción, es decir, de cómo se lleva a cabo un cambio químico en la resina.

A partir de la curva termogravimétrica se cuantifica la pérdida de peso al determinar la diferencia entre los cambios de la línea base, así como las temperaturas a las cuales se inicia y termina el proceso de pérdida de peso.

En este trabajo se utiliza esta técnica para tener un antecedente de la estabilidad térmica del material y de la degradación.

II.4.3.-Métodos de Microscopía.

II.4.3.1.-Microscopio de Luz Polarizada.

Existen distintos microscopios ópticos generales y de investigación que se diferencian en factores tales como la longitud de onda de la iluminación del espécimen, la alteración física de la luz que incide en la muestra y procesos analíticos que se aplican en la imagen final.

El microscopio de luz polarizada es una simple modificación del microscopio óptico.

El microscopio de luz polarizada contiene un filtro polarizante llamado polarizador entre la fuente de luz y la muestra, que transmite luz polarizada N-S y se

ubica un segundo polarizador, denominado analizador entre el objetivo y el observador, que transmite sólo la luz que vibra E-O.

A continuación se muestra la **figura 12**, en donde se observa un esquema simplificado que explica la trayectoria de luz a través del microscopio óptico de luz polarizada.



figura 12

Se puede rotar el polarizador y el analizador; la diferencia entre sus ángulos de rotación se usa para determinar el grado en que una estructura afecta el haz de luz polarizada.

La capacidad que tiene un cristal o estructura cristalina de rotar el plano de la luz polarizada se denomina birrefringencia.

II.4.3.2.-Microscopía de Fuerza Atómica.

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewton) a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de un *cantilever* muy sensible, terminado en una punta con un cristal de forma piramidal, usualmente duro, en la **figura 13** se muestra el microscopio (AFM).

La fuerza atómica, es evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra, detectándose a través de la torsión de aquél. La dirección del haz laser reflejado por la parte posterior del cantilever cambia con la torsión del mismo.

La longitud del cantilever es de 200 μm , y tiene una punta muy aguda de cristal en el extremo. La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones, mientras el cantilever traza la superficie de la muestra en detalle. Todos los movimientos son controlados por una computadora.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La resolución del instrumento es de menos de 1nm. y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones.

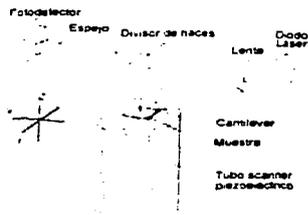


figura 13

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

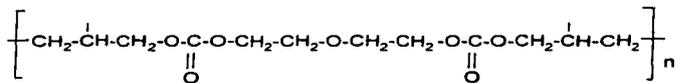
CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 Materiales

Se utilizaron películas de un tipo de policarbonato alifático (PC), el dietilenglicol bis alil dicarbonato, conocido comercialmente como CR-39 (Apéndice A). El proveedor de este tipo de PC es Pershore (Inglaterra).

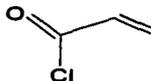
La estructura molecular del PC es la siguiente:



El PC tiene una Tg 59°C y su densidad es de 1.31 g/cm³.

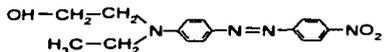
Las películas utilizadas tienen un espesor promedio de 0.25 mm y se cortaron con dimensiones de 1cm de ancho por 5cm de largo, las cuales para poder ser utilizadas, se lavan previamente con metanol y se secan a vacío.

El monómero utilizado es el cloruro de acrililo (AcC), el cual se seca y destila a vacío para eliminar inhibidor, impurezas y principalmente humedad. El proveedor de este monómero es Aldrich Chemical. La estructura química del cloruro de acrililo es la siguiente:



El punto de ebullición es de 72-76°C, la densidad es de 1.114g/cm³ y con una pureza de 96%.

Para funcionalizar el injerto se empleó el Rojo Disperso I (RD-1) (Apéndice C), cuyo nombre químico es 2-[etil[4-nitrofenil]azo]fenil]amino]-etanol, cuya estructura química es la siguiente:



La masa molecular del RD-1 es de 314.34 g/mol, su punto de fusión es de 160-162 °C, el cual contiene un 95 % del colorante. Este compuesto fue proporcionado por Aldrich y se empleó tal cual.

Los disolventes utilizados son: dicloroetano, tolueno, cloroformo y metanol; los cuales se secan con CaCl₂, CaSO₄, CaCl₂ y Na respectivamente, posteriormente se realiza una destilación simple. El proveedor de estos disolventes fue J. T. Baker

Los copolímeros de injerto, se realizaron empleando el método directo, con intensidades de 4.4 kGy/h y 0.37 kGy/h, variando la dosis absorbida, ésto se realizó utilizando una fuente de rayos gamma de ⁶⁰Co (Gammabeam 651PT), con una actividad de 42,000 Ci (mayo 2001).

Para caracterizar las películas se utilizaron métodos térmicos (DSC y TGA), de microscopía (AFM y luz polarizada) y espectroscópicos (FTIR y UV).

III.2.-Pruebas de hinchamiento.

Estas pruebas se realizan con el fin de conocer el disolvente adecuado para hinchar la matriz polimérica, facilitando la difusión del monómero en el proceso de injerto, y para saber el tiempo necesario en que las películas deben de permanecer en el disolvente. Estas pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

El hinchamiento se realizó mediante los siguientes pasos:

- Cortar las películas de PC de 1cm de ancho por 5 cm de largo.
- Pesar la película de PC.
- Vaciar aproximadamente 50ml de la solución que se va a utilizar para el registro del hinchamiento.

Las sustancias puras y soluciones utilizadas son las siguientes:

1.-Cloruro de Acriloilo (puro)

2.-Cloroformo (puro)

- 3.- Cloroformo-Cloruro de Acriloilo, concentración 10% en volumen de AcC en CHCl_3 .
 - 4.- Cloroformo-Cloruro de Acriloilo, concentración 20% en volumen de AcC en CHCl_3 .
 - 5.- Cloroformo-Cloruro de Acriloilo, concentración 30% en volumen de AcC en CHCl_3 .
 - 6.- Cloroformo-Cloruro de Acriloilo, concentración 50% en volumen de AcC en CHCl_3 .
 - 7.- Tolueno (puro)
 - 8.- Tolueno-Cloruro de Acriloilo, concentración 30 %
- d) Colocar la película en la solución, en ese momento se empieza a tomar el tiempo.
 - e) Después de 15 minutos, sacar la película de PC, secarla con papel y volverla a pesar.
 - f) Sumergir la película en la solución, esperar 15 minutos y volver a pesar.
 - g) El paso e y f se repetirán hasta que el peso de la película de PC permanezca constante (esto puede llegar a durar, hasta 48 horas).
 - h) Calcular el % de hinchamiento mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ hinchamiento} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \cdot 100$$

donde: M_f = masa final
 M_i = masa inicial

- i) Graficar % de hinchamiento = f(tiempo) (el % de hinchamiento máximo se obtiene cuando aparece la meceta).

III.3 Preparación de los copolímeros de injerto de AcC-g-PC por el método directo.

En trabajos previos se encontró que el mejor método para obtener copolímeros de injerto con acrilatos funcionales era el método directo. (16)

Para evitar la formación de peróxidos y/o hidroperóxidos, fue necesario eliminar la humedad, el oxígeno e impurezas contenidas en el aire a través del proceso de

desgasificación, el cual consiste en congelar con nitrógeno líquido el sistema película-solución, y una posterior eliminación del aire residual, mediante una línea de vacío, este proceso se repite como mínimo cinco veces. Finalmente se sellan las ampolletas. El proceso de desgasificación es el paso inicial para la aplicación del método de irradiación para obtener el copolímero de injerto.

La formación de los copolímeros de injerto empleando el método directo, implica los siguientes pasos:

- a) Lavar las películas de PC con metanol y secarlas perfectamente para eliminar el disolvente.
- b) Pesar la película de PC y colocarla en una ampolleta.
- c) Colocar el disolvente y el monómero en la ampolleta, variando la concentración de monómero en el disolvente.
- d) Colocar la ampolleta en la línea de vacío, congelandola con N_2 (líquido) para sólo extraer el oxígeno y por último sellarla.
- e) Irradiar la ampolleta con una intensidad determinada a cierta dosis.
- f) Abrir la ampolleta, extraer la película y colocarla en un frasco con dicloroetano, agitando aproximadamente por 24 horas, para retirar el homopolímero adherido a la película.

III.4.-Esterificación con Metanol.

La esterificación con metanol se realiza para encontrar la intensidad óptima, tanto para el monómero, como para el polímero.

- g) Sacar la película del dicloroetano y colocarla en una solución de metanol.
- h) Agregar unas gotas de trietilamina, dejar la película en la solución aproximadamente por 48 horas con agitación.
- i) Sacar la película del metanol y secarla a vacío por 24 horas.
- j) Pesar la película.

- k) Calcular el % de injerto por medio de gravimetría, utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Injerto} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \cdot 100$$

donde: M_f = masa final
 M_i = masa inicial

III.5 Esterificación con RD-1.

- g) Sacar la película del dicloroetano y colocarla en una solución que contiene RD1 disuelto en dicloroetano.

De trabajos previos se sabe que las mejores concentraciones de RD-1 disuelto en dicloroetano es de 0.01 M a 0.04 M. (16)

- h) Agregar unas gotas de trietilamina a la solución de RD-1 en dicloroetano, dejar la película en la solución aproximadamente por 48 horas con agitación.
- i) Extraer la película de la solución anterior y sumergirla en metanol, añadiendo unas gotas de trietilamina, agitar por 24 horas.

Nota: se realiza una re-esterificación con metanol, para asegurar la eliminación de sitios activos.

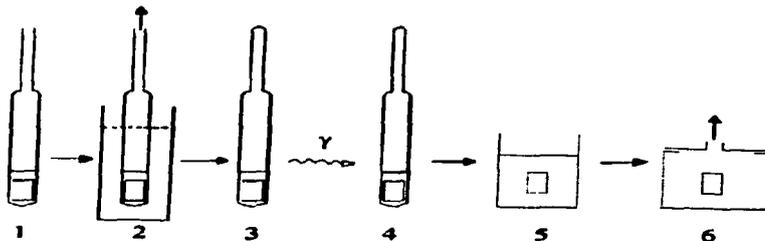
- j) Sacar la película del metanol y secarla a vacío por 24 horas.
- k) Pesar la película.
- l) Calcular el % de injerto por medio de gravimetría, utilizando la siguiente fórmula.

$$\% \text{ Injerto} = \frac{M_f - M_i}{M_i} * 100$$

donde: M_f = masa final
 M_i = masa inicial

Lo anteriormente expuesto se puede resumir en el siguiente diagrama:

Método directo en fase líquida



1) PC en AcC/disolvente
2) desgasificación y sellado
3) hinchamiento

4) irradiación
5) lavado
6) secado

$I = 0.38$ y 4.4 kGy/h
Espesor del PC 0.250 mm

- 1.-Película de PC en contacto con la solución de AcC-disolvente.
- 2.-Desgasificación y sellado de la ampolleta.
- 3.-Hinchamiento de la película de PC.
- 4.-Irradiación y formación de centros activos.
- 5.-Lavado de la película con dicloroetano
- 6.-Esterificación con Metanol o RD-1 y trietilamina(catalizador).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III.6 Caracterización de las películas de PC(CR-39), injertadas con cloruro de acrililo y funcionalizadas con RD-1.

Se caracterizaron la películas por las siguientes técnicas:

Métodos Térmicos.

1) Calorimetría Diferencial de Barrido.-Se utilizó un calorímetro de marca TA instruments modelo DSC-2010, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, empezando en una temperatura de -10°C a 290°C, el equipo pertenece al Instituto de ciencias Nucleares.

2) Análisis Termogravimétrico.-Se utilizó un analizador termogravimétrico de marca TA instruments modelo TGA Q50, se realizó un calentamiento de temperatura ambiente a 500°C, el equipo pertenece al Instituto de Ciencias Nucleares.

Métodos Espectroscópicos.

3) Infrarrojo (FTIR).-Se utilizó un espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier de marca Perkin Elmer modelo Paragon 500, se empleó una placa de selenuro de zinc en la cual, se colocaba la película y se ejercía presión, el equipo pertenece al Instituto de Ciencias Nucleares.

4) Ultravioleta.-Se utilizó un espectrofotómetro de UV-Visible de marca Varian modelo Cary 100, se trabajó con la película adherida a una placa de cuarzo, con una longitud de onda de 200cm⁻¹ a 700cm⁻¹, ésto se realizó después de que la película se irradió con una lámpara de UV, a diferentes tiempos, el equipo pertenece al Instituto de Ciencias Nucleares.

Métodos de Microscopía.

5)Microscopio de Luz Polarizada.-Se utilizó un microscopio de marca Olympus, se trabajó con la película colocada entre dos portaobjetos, y se realizó el calentamiento de temperatura ambiente hasta 250°C, con una rapidez de calentamiento de 10°C/min, el equipo pertenece al Instituto de Ciencias Nucleares.

6)Microscopio de Fuerza Atómica.-Se utilizó un Microscopio de marca Digital Instruments modelo Nanoscope Multimode, con una punta piramidal se realizó el barrido en la superficie, el equipo pertenece al Instituto de Química.

CAPITULO IV RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

IV.1 Pruebas de hinchamiento

El hinchamiento del polímero en la solución monómero-disolvente es efectiva en la polimerización de injerto por medio radiación, debido a la cercanía de las moléculas del monómero dentro de la matriz polimérica hinchada hacia los centros activos de la iniciación del injerto. La polimerización de injerto por el método de irradiación, usando puro monómero está restringida por la indeseable homopolimerización del monómero, la contribución de este proceso es menor e insignificante con el decremento de la concentración del monómero. Debido a esto es indispensable estudiar el comportamiento del hinchamiento de la matriz polimérica, en este caso el PC, en la mezcla monómero-disolvente a temperatura ambiente, y así evaluar la difusión que hay del monómero en el polímero hinchado en igualdad de condiciones a las que se efectuarán la reacción de copolimerización de injerto.

De trabajos anteriores fue posible determinar que el disolvente que mejor hincha al PC es el cloroformo, obteniendo un hinchamiento máximo del 35 % en este disolvente puro, sin embargo, se quiso estudiar el comportamiento del PC en un disolvente que prácticamente no lo hinche, como fue el caso del tolueno, eligiendo como concentración máxima del cloruro de acrililo el 30 % en cada uno de estos disolventes, debido a que a esta concentración no se observa la formación del homopolímero.

En la figura 4.1 es posible observar el porciento de hinchamiento en función del tiempo a temperatura ambiente, del PC en dos soluciones al 30 % de cloruro de acrililo en cloroformo y tolueno. En esta figura se observa claramente como en el sistema Cloruro de Acrililo/Cloroformo, el PC presenta un mejor hinchamiento, cerca del 20 %, siendo muy pequeño, alrededor del 5 % en el sistema Cloruro de Acrililo/Tolueno. Nuestro objetivo es obtener un copolímero de injerto del cloruro de acrililo en el PC en la superficie, por ello es deseable que el hinchamiento sea pequeño, para asegurar que sólo se modificará la superficie con esta reacción. Con un mínimo hinchamiento aseguramos que existe la mínima difusión en la matriz polimérica del sistema monómero/disolvente. Considerando lo anterior, se eligió trabajar empleando el sistema Cloruro de Acrililo/Tolueno al 30%, para estudiar la formación del copolímero de injerto del Cloruro de Acrililo en PC. En ambos casos no se observó cambio en la transparencia ni deterioro del PC.

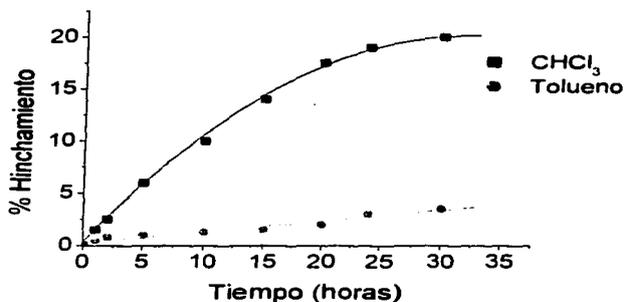
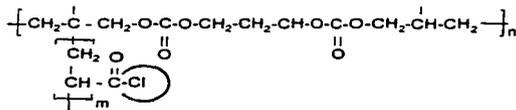
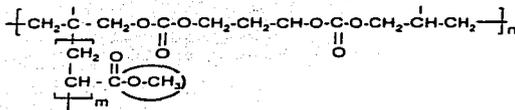


Figura 4.1 Hinchamiento del PC en el sistema Cloruro de Acriloilo/Disolvente al 30 % a temperatura ambiente

IV.2 Formación del copolímero de injerto AcC-g-PC

Se estudió la copolimerización del cloruro de acrililo en policarbonato, esterificándolo con metanol, para determinar de manera indirecta el porcentaje de injerto de este sistema, debido a que el cloruro de acrililo es muy higroscópico, por lo que absorbe mucha humedad del ambiente, al esterificarlo con el metanol, se sustituye el -Cl del cloruro de acrililo por el -OCH₃, siendo la masa molecular prácticamente igual (35 del cloro por 31 del -OCH₃).





En la figura 4.2 es posible observar el porcentaje de injerto del PC en el sistema Cloruro de Acrilato/Disolvente al 30 % a una intensidad de radiación de 4.4 kGy/h, al esterificar el sistema con metanol. En esta gráfica se evaluó la influencia del disolvente en la formación del copolímero de injerto, observando claramente que aún cuando se obtiene un hinchamiento mínimo de la matriz polimérica en el sistema del monómero en tolueno, la formación del injerto es prácticamente igual a la obtenida en el sistema del monómero en cloroformo, el cual presenta un máximo hinchamiento del PC, comprobando así que al trabajar en tolueno, podemos controlar la formación del injerto en la superficie del PC.

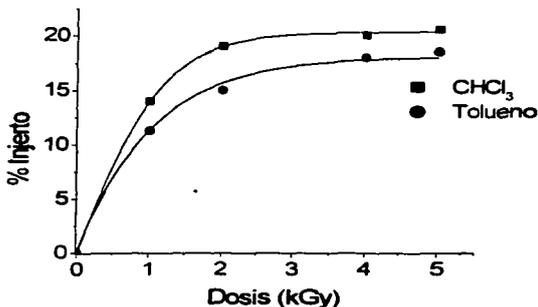


Figura 4.2 AcC-g-PC en soluciones al 30 % de AcC en cloroformo y tolueno a una intensidad de 4.4 kGy/h

En la figura 4.3 es posible observar la cinética de injerto del PC en el sistema Cloruro de Acriloilo/Tolueno al 30 %, a dos diferentes intensidades de radiación, al esterificar el sistema con metanol. En esta gráfica observamos claramente cómo a intensidades de radiación altas tenemos una cinética de injerto mayor. De acuerdo a esta gráfica es posible determinar las condiciones óptimas para obtener el AcC-g-PC, las cuales serían una dosis de radiación de 2 kGy a una intensidad de radiación de 4.4 kGy/h.

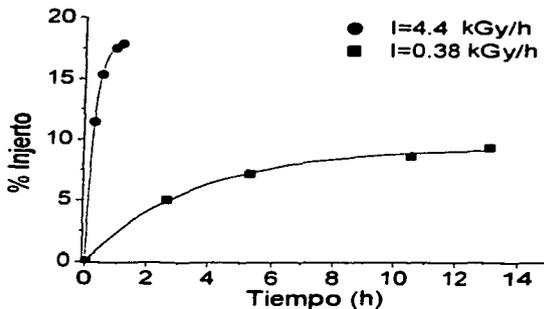


Figura 4.3 AcC-g-PC en soluciones al 30 % de AcC en tolueno, D=2 kGy, Temperatura ambiente, a diferentes intensidades de irradiación

IV.3 Funcionalización del copolímero de injerto AcC-g-PC con RD-1

En la figura 4.4 es posible observar el porcentaje de RD-1 inmovilizado en el copolímero de injerto del Cloruro de Acriloilo en Policarbonato en función de la dosis de irradiación a una intensidad de 4.4 kGy/h, a una concentración del 30 % de AcC en tolueno y a una concentración de 0.02 M del RD-1. En esta gráfica observamos que se obtiene la máxima concentración del RD-1 a una dosis de 2 kGy, sin que afecte la homopolimerización del cloruro de acrililo, por ello se eligió trabajar a esta dosis de radiación.

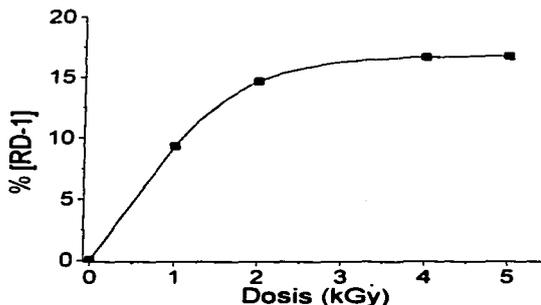


Figura 4.4 AcC-g-PC en soluciones al 30 % de AcC en tolueno esterificado con RD-1 a una intensidad de 4.4 kGy/h y una [RD-1] = 0.02M

Para determinar cuál es la concentración óptima del RD-1 para esterificarlo con el copolímero de injerto del AcC-g-PC se estudiaron distintas concentraciones del RD-1 desde 0.01 hasta 0.03 M, a temperatura ambiente. En la figura 4.5 podemos observar el porcentaje de RD-1 inmovilizado en el copolímero de injerto del Cloruro de Acriloilo en Policarbonato en función de la concentración del RD-1, a una intensidad de 4.4 kGy/h, una concentración del 30 % de AcC en tolueno. En esta gráfica observamos que la máxima concentración del RD-1 que se logra inmovilizar es alrededor del 15 %, este valor, menor al esperado, confirma que tal vez debido a un impedimento estérico del RD-1, no es posible aumentar este valor, aún cuando aumentemos la concentración del RD-1.

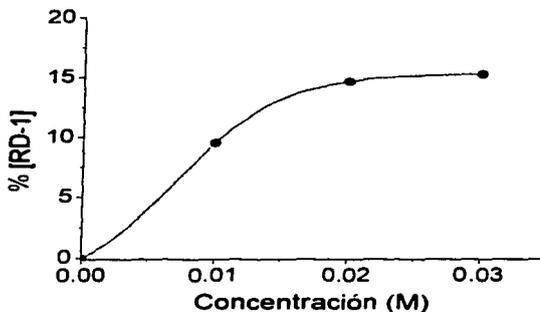


Figura 4.5 AcC-g-PC en soluciones al 30 % de AcC en tolueno esterificado con RD-1 a una intensidad de 4.4 kGy/h y una dosis de 2 kGy

Cuando se esterifica con una concentración de 0.03 M del RD-1, se observó que la película pierde transparencia, por lo que no es conveniente, además de que no se incrementa mucho la concentración del RD-1 inmobilizado. Es importante obtener una película transparente, considerando sus posibles aplicaciones en óptica. Si bien se trabajó sólo a tres concentraciones diferentes, podemos observar que la tendencia en cuanto a la cantidad de RD-1 inmobilizado, tiende a una meseta a concentraciones arriba de 0.02 M.

Para saber si la temperatura afecta el porcentaje del RD-1 inmobilizado en el AcC-g-PC, se modificó la temperatura de la solución del RD-1 en dicloroetano. En la figura 4.6 se puede observar el efecto que tiene en el porcentaje de RD-1 en función de la temperatura, a una intensidad de 4.4 kGy/h, $[RD-1]=0.02$ M y a una dosis de 2 kGy.

En esta gráfica podemos observar que no hay influencia de la temperatura en la inmobilización del RD-1.

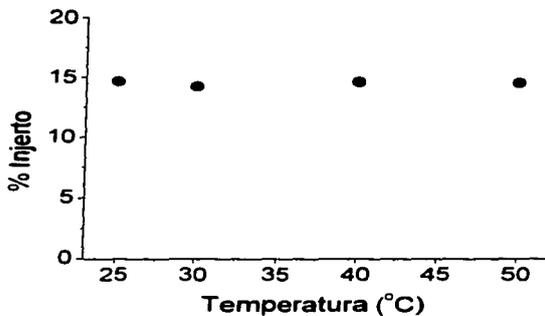


Figura 4.6 AcC-g-PC en tolueno, esterificado con RD-1 como función de la temperatura. $[\text{AcC}]=30\%$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $D=2\text{ kGy}$, $I=4.4\text{ kGy/h}$, $[\text{RD-1}]=0.02\text{ M}$

Considerando el tipo de copolímero formado, era importante saber si la temperatura tenía una influencia significativa al intentar inmovilizar el colorante en el copolímero formado, observando en la figura 4.6 que la temperatura no juega un rol importante en la inmovilización de este compuesto.

IV.4 Caracterización de los copolímeros de injerto

IV.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo

Se empleó la técnica de espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) para poder identificar los principales grupos funcionales del sistema polimérico, así como del copolímero de injerto y su posterior funcionalización con el RD-1.

La determinación de los espectros de infrarrojo se efectuaron por transmitancia y empleando el accesorio de reflectancia total atenuada horizontal (ATR), el cual permite evaluar sólo la superficie (penetración $\approx 5\mu\text{m}$).

En la figura 4.7 se muestra el espectro de infrarrojo del PC, en ésta es posible observar las bandas características de los grupos funcionales del polímero: 2944 y 2908 cm^{-1} , $\text{CH}_{\text{saturado}}$, 1732 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$, 1451 cm^{-1} , CH_2 , 1224 cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}_{\text{éster}}$, 1131 y 1046 cm^{-1} , $\text{C}(\text{=O})-\text{O}_{\text{éster}}$ y $\text{O}-\text{C}-\text{C}_{\text{éster}}$.

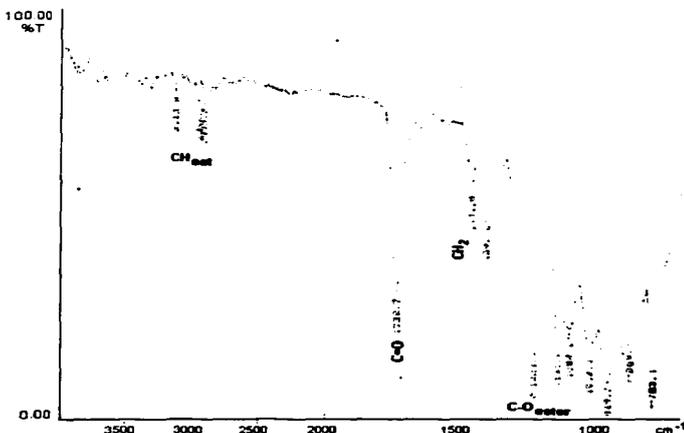


Figura 4.7 Espectro FTIR del Policarbonato CR-39

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la figura 4.8 es posible observar la comparación del espectro FTIR de una muestra del AcC-g-PC funcionalizado con RD-1 y del PC. Este espectro se tomó por transmitancia. En esta figura seguimos observando las mismas bandas características del PC, al parecer no ha habido esterificación con el RD-1, las condiciones de la muestra presentada son: I=4.4 kGy/h, 30%AcC/tolueno, D=2 kGy, T=25 °C, [RD-1]=0.02M, con un porcentaje de RD-1 inmovilizado del 16.6 %.

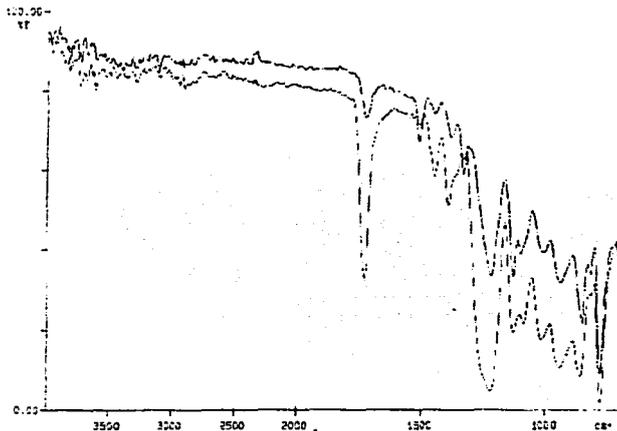


Figura 4.8 Espectro FTIR (transmitancia) de AcC-g-PC esterificado con RD-1 (arriba) y PC (abajo)

TESIS CON
YALLA DE ORIGEN

Con el objeto de comprobar si se había o no esterificado el copolímero de injerto con el RD-1, los espectros de infrarrojo se hicieron utilizando el accesorio de ATR. En la **figura 4.9** se muestran los espectros FTIR-ATR de cuatro muestras distintas, una la del PC puro y tres copolímeros de injerto esterificados con el RD-1, con diferentes porcentajes de RD-1 inmovilizado. En esta figura se muestra la parte del espectro de IR donde se observan más cambios en las bandas, la región comprendida de 2000 a 1000 cm^{-1} . Los principales cambios mostrados se centran en la gradual aparición de las bandas correspondientes a los anillos bencénicos (1600 y 1500 cm^{-1} , C=C_{aromático}) y del grupo -NO₂ (1328 cm^{-1}), lo que nos confirma que el rojo disperso ha sido inmovilizado en la superficie del copolímero de injerto del AcC-g-PC y no en volumen, ya que el espectro anterior comprueba que no hay presencia de RD-1 en el interior del copolímero.

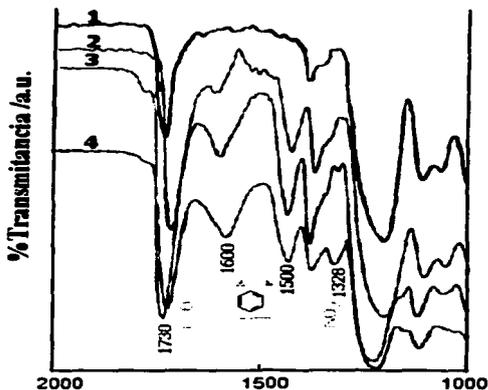


Figura 4.9 FTIR-ATR (1) PC inicial, (2) % [RD-1]=9.3 %, (3) % [RD-1]=14.3 %
 (4) % [RD-1]=16.6 %
 I=4.4 kGy/h, 30%AcC/tolueno, D=2 kGy, T=25 °C, [RD-1]=0.02M

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

IV.4.2 Análisis Térmico

En la figura 4.10 es posible observar la estabilidad térmica del PC, de este termograma tomamos la temperatura de inicio de descomposición del PC, considerando una pérdida del 5 %, lo cual corresponde a una temperatura de 300 °C.

Comment: ATM DE N2 10°C/MIN.

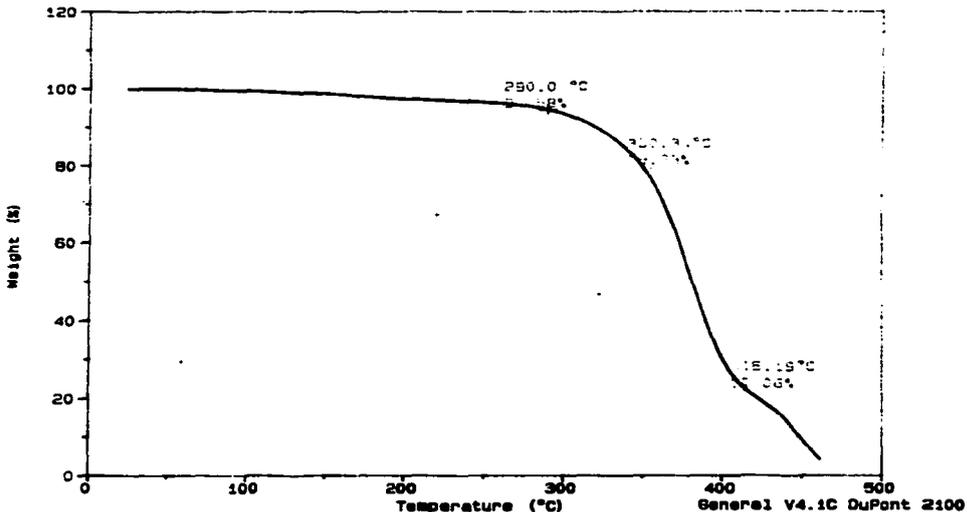


Figura 4.10 TGA del Policarbonato

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la figura 4.11 se muestra el DSC del PC, aquí es posible observar el valor de la temperatura de transición vítrea del polímero, la cual corresponde a 51.94 °C.

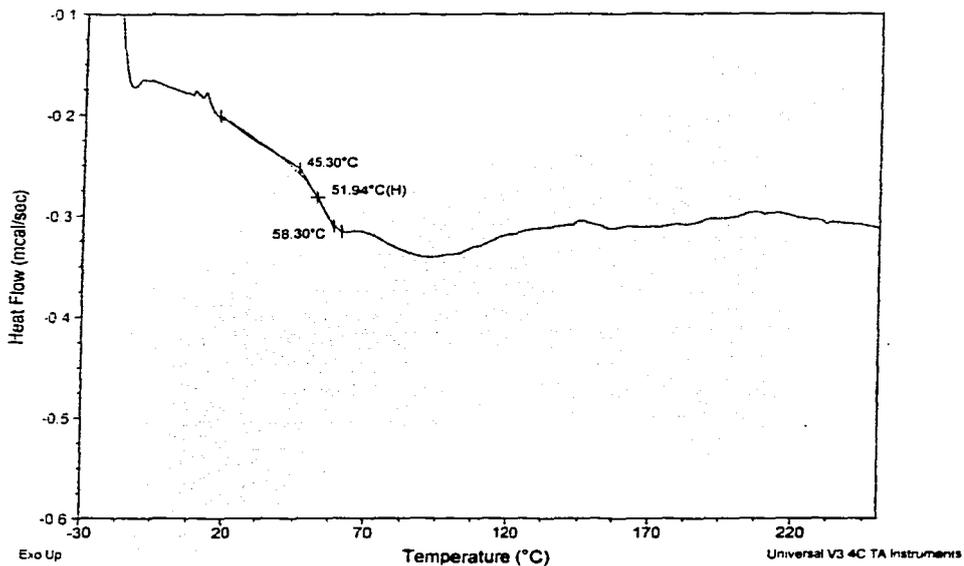


Figura 4.11 DSC del Policarbonato CR-39

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la figura 4.12 se muestra el DSC del rojo disperso, en esta figura podemos ver los valores de la mesofase del RD-1, lo que demuestra que este cromóforo presenta propiedades de cristal líquido.

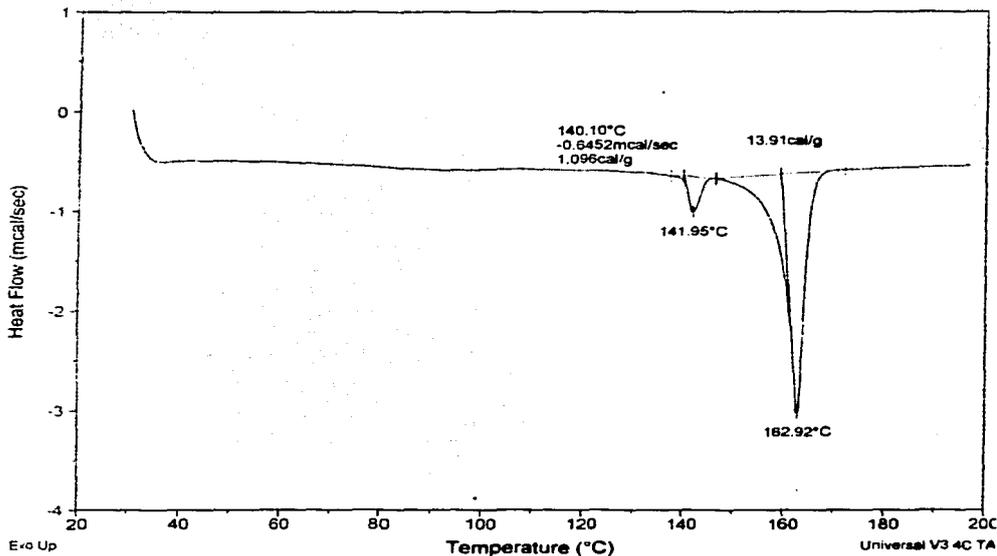


Figura 4.12 DSC del Rojo Disperso 1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la figura 4.13 podemos observar el DSC de una muestra de AcC-g-PC funcionalizada con RD-1, las condiciones de esta muestra son: I=4.4 kGy/h, 30%AcC/tolueno, D=2 kGy, T=25 °C, [RD-1]=0.02M, con un porcentaje de RD-1 inmovilizado del 16.6 %. En esta figura es posible observar que el PC ha sido funcionalizado con el RD-1, aún cuando los valores son diferentes a los esperados.

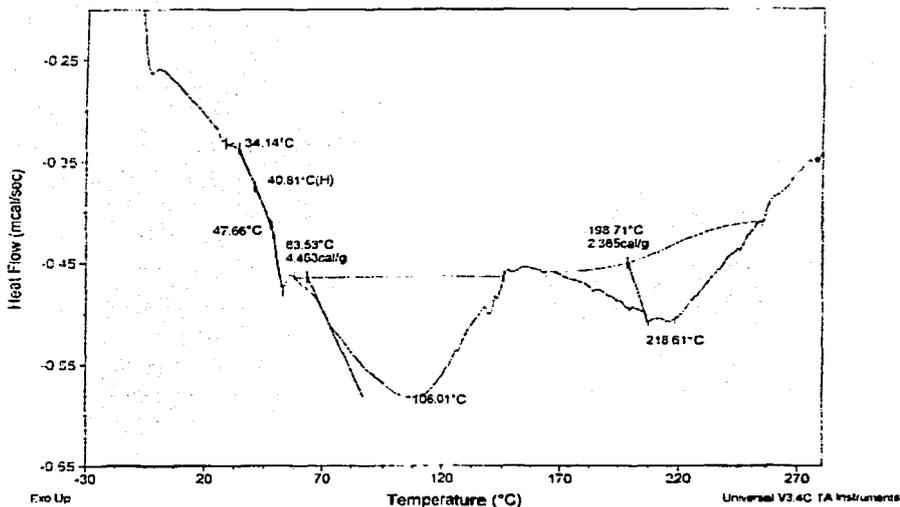
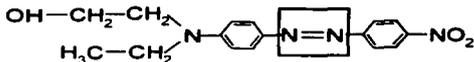


Figura 4.13 DSC de una muestra de AcC-g-PC funcionalizada con RD-1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.4.3 Espectroscopía UV-Visible

El RD-1 es un cromóforo del tipo *azo*:



Este tipo de compuestos *azo* presentan una isomerización *trans-cis-*, que cuando se trata de cromóforos que tienen grupos polares en la estructura, ésta se da de manera simultánea e instantánea. Este cromóforo presenta propiedades de fotocromismo, es decir, que puede modificar su absorción en función de la irradiación con luz visible.

Las películas que se obtuvieron del AcC-g-PC esterificadas con RD-1 son transparentes y presentan un color rojo oscuro, este color varía de la concentración que tengan las películas de RD-1, siendo más intenso este color a concentraciones más altas de RD-1 inmovilizado en la superficie del copolímero de acrilato.

A fin de comprobar la propiedad de fotocromismo, se irradió una muestra de AcC-g-PC (I=4.4 kGy/h, 30%AcC/tolueno, D=2 kGy, T=25 °C, [RD-1]=0.02 M, con un porcentaje de RD-1 inmovilizado del 16.6 %), con una lámpara de luz UV de presión media, en atmósfera de argón, para evitar la foto-oxidación.

La **figura 4.14** muestra el espectro de absorción UV-Visible de copolímero de injerto de AcC-g-PC funcionalizado con RD-1. En esta figura podemos observar que el máximo de absorción se encuentra 515 nm, al irradiar la muestra observamos que el color de la muestra va disminuyendo, por lo que el máximo de absorción va disminuyendo al aumentar el tiempo de irradiación, la muestra se torna naranja, lo cual indica que el grupo cromóforo va orientándose en la superficie. Se ha observado que los cromóforos tipo *azo* presentan un color rojo cuando se encuentran desacoplados, pero al irse acoplando de manera ordenada, el color se torna naranja.

Después de 160 minutos de irradiación, se observa que el máximo de absorción prácticamente ha desaparecido, si se deja a temperatura ambiente la película, se observa que el color rojo va apareciendo nuevamente, lo que comprueba que este comportamiento es reversible.

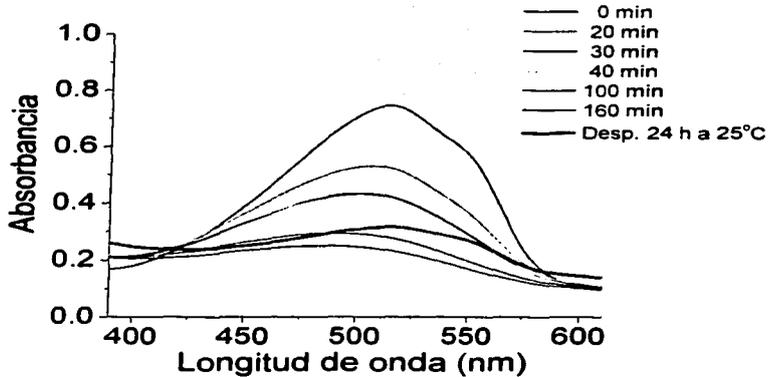


Figura 4.14 Espectro de absorción UV-Visible de AcC-g-PC esterificada con RD-1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.4.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

En la **figura 4.15** podemos observar la morfología del policarbonato puro.

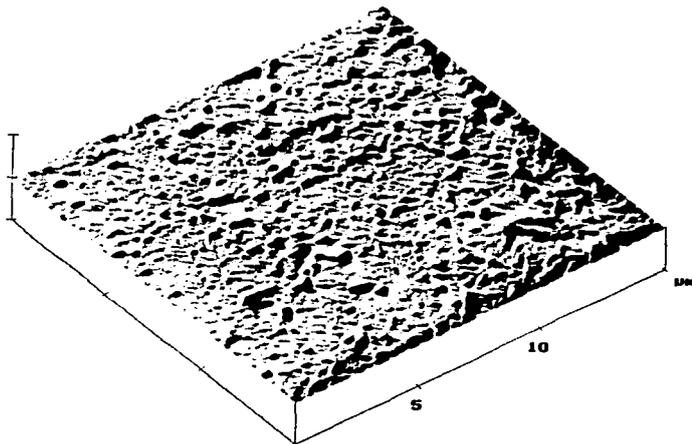


Figura 4.15 AFM del PC puro

En esta figura observamos la textura que tiene el policarbonato, en donde se observa que ésta no es del todo regular a nivel microscópico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la **figura 4.16** podemos observar la morfología de una muestra del copolímero de injerto AcC-g-PC funcionalizado con RD-1, con un porcentaje de RD-1 de 9.3.

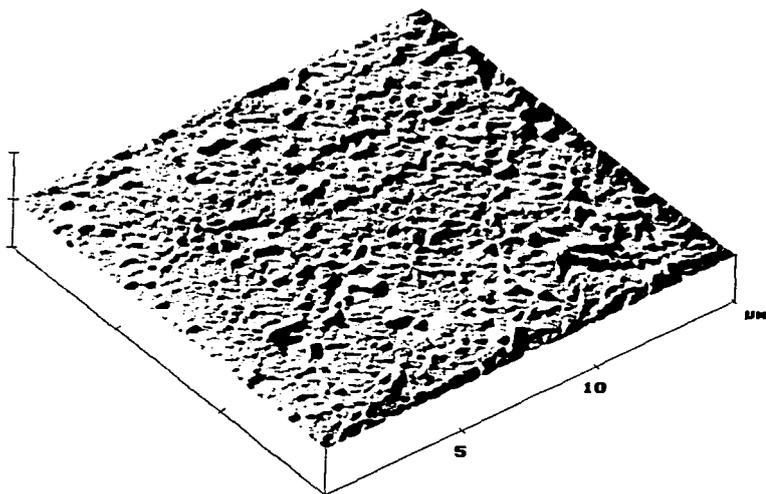


Figura 4.16 AFM de AcC-g-PC funcionalizado con RD-1 (9.3 %)

En esta figura observamos cómo la textura del policarbonato se modificó al formar el copolímero de injerto con el cloruro de aciloilo y al funcionalizarse con el RD-1, en donde vemos que la superficie va tornándose más regular y uniforme.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la **figura 4.17** podemos observar la morfología de una muestra del copolímero de injerto AcC-g-PC funcionalizado con RD-1, con un porcentaje de RD-1 de 16.6.

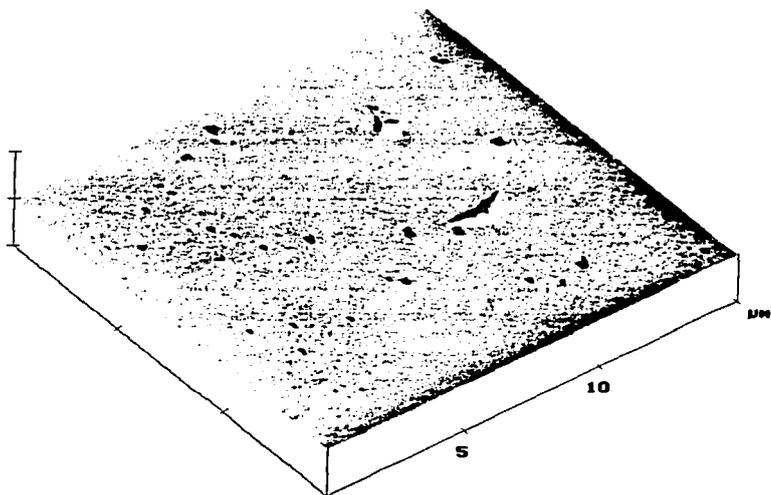


Figura 4.17 AFM de AcC-g-PC funcionalizado con RD-1 (16.6%)

Por medio de la microscopía de fuerza atómica es posible observar cómo a medida que aumentamos el porcentaje de RD-1 funcionalizado en el copolímero de injerto, la superficie se hace más homogénea y regular, lo que garantiza que lo que se va modificando es la superficie de la matriz polimérica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.4.4 Microscopía de Luz Polarizada (MLP)

Considerando que el rojo disperso 1 es un cromóforo que presenta propiedades de cristal líquido, se empleó el microscopio de luz polarizada para identificar texturas en los copolímeros de injerto funcionalizados con el RD-1. En la **figura 4.18** observamos la textura obtenida de una muestra AcC-g-PC funcionalizado con 9.3 % de RD-1.

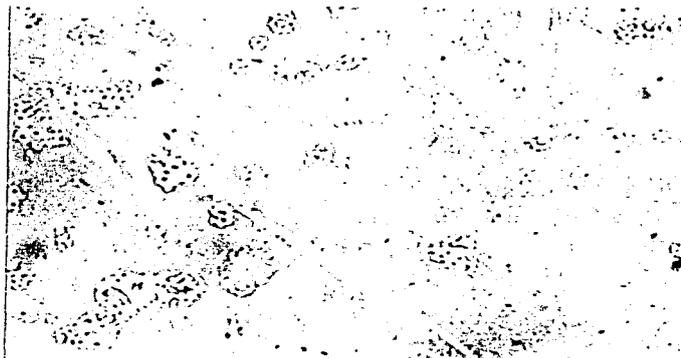


Figura 4.18 MLP de AcC-g-PC funcionalizado con 9.3 % de RD-1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la figura 4.19 observamos la textura obtenida de una muestra AcC-g-PC funcionalizado con 16.6 % de RD-1.



Figura 4.19 MLP de AcC-g-PC funcionalizado con 16.6 % de RD-1.

No fue posible observar ningún tipo de textura en las muestras, sólo pudimos comprobar que el RD-1 está funcionalizado en los copolímeros de injerto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO V

CONCLUSIONES

En este trabajo se cumplieron los objetivos planteados, ya que se determinaron las condiciones óptimas para obtener por primera vez el copolímero derivado de acrilato injertado en policarbonato (CR-39), por medio del estudio de los siguientes parámetros: dosis e intensidad de radiación, disolvente, método de injerto, concentración del monómero, temperatura y tiempo de reacción.

El injerto fue llevado a cabo por el método directo, a una intensidad de dosis de 4.4 kGy/h, en función de la dosis de radiación, la concentración del cloruro de acrililo en tolueno, a dosis de 1 a 5 kGy, a temperatura ambiente. El cloruro de acrililo que no reaccionó, así como su homopolímero, fueron removidos por extracción en dicloroetano destilado y seco. El porcentaje de injerto fue determinado gravimétricamente después de la esterificación del cloruro de acrililo con metanol. Las condiciones óptimas para obtener el copolímero de injerto con el cloruro de acrililo fueron: disolvente tolueno, dosis de 2 kGy, intensidad de radiación de 4.4 kGy/h, concentración del cloruro de acrililo en tolueno del 30 %, temperatura ambiente.

Así mismo se evaluaron las condiciones óptimas para llevar a cabo la esterificación con rojo disperso 1 (RD-1), esto es: disolvente, concentración de RD-1, temperatura y tiempo de reacción. En este caso, una vez que se obtenían los copolímeros de injerto en las condiciones óptimas arriba mencionadas, se determinó que para funcionalizar el copolímero de injerto obtenido era necesario trabajar a una concentración de 0.02 M en dicloroetano, a temperatura ambiente, logrando obtener un 16.6 % de rojo disperso 1 inmovilizado en la matriz del copolímero.

Las películas de PC funcionalizadas con el rojo disperso, fueron caracterizadas por espectroscopía FTIR-ATR, espectrofotometría UV-Visible, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopio de luz polarizada (MLP). Las caracterizaciones efectuadas, confirman que la

funcionalización del RD-1 ocurrió solamente en la superficie del copolímero obtenido del cloruro de acrilato en el PC.

El CR-39, es un tipo de policarbonato alifático, que resulta particularmente interesante para que sirva como matriz polimérica, para la inmovilización de compuestos como cristales líquidos, por ejemplo. El CR-39 es un polímero amorfo, con una buena estabilidad térmica y mecánica, así como excelentes propiedades ópticas. No se han encontrado trabajos reportados en la literatura sobre la formación de copolímeros de injerto de este polímero, lo cual lo hace aún más interesante.

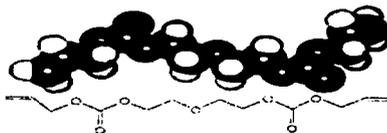
La polimerización de injerto empleando radiación es el más prometedor debido a su poder de penetración en la matriz polimérica, lo que da por resultado la formación rápida y uniforme de sitios activos para iniciar así el injerto en la matriz polimérica.

La posibilidad de obtener nuevos materiales, empleando los polímeros ya existentes, los cuales una vez funcionalizados, son matrices útiles para inmovilizar distintos compuestos, abre nuevas perspectivas en la ciencia de los materiales.

APÉNDICE A

Propiedades del Policarbonato CR-39 (dietilenglicol bis-carbonato alílico).

Polímero Sólido es el nombre genérico del polímero fabricado con el monómero dietilenglicol bis(carbonato alílico). Ver la figura de abajo que muestra su estructura molecular.



El polímero sólido ha sido especialmente desarrollado para su aplicación en lentes ópticos.

El polímero sólido pertenece a la clase denominada "resinas termoestables". Esto significa que la estructura del polímero está altamente entrecruzado y no se ablandará con el calor. Otros ejemplos de resinas termoestables son el poliéster, la melamina-formaldehído, la poliamida, etc.

Los polímeros que no están entrecruzados se denominan "termoplásticos". Ejemplos de termoplásticos son el polietileno, PVC, poliestireno, policarbonato, etc.

Los termoplásticos se ablandan a temperaturas más altas y entonces pueden procesarse por medio del llamado moldeo por inyección.

Las resinas termoestables muestran generalmente las siguientes propiedades: gran resistencia a las altas temperaturas gran resistencia a los productos químicos gran dureza. Estas propiedades hacen que el polímero sea muy adecuado para su aplicación en lentes ópticos: la resistencia a las altas temperaturas proporciona una buena estabilidad de la curvatura de la lente incluso a mayores temperaturas. La gran resistencia a los productos químicos proporciona una buena durabilidad y solidez de color.

Ver la figura siguiente en la que se muestra la Estructura del Polímero Sólido.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



El monómero de polímero sólido (dietilenoglicol bis(carbonato alílico)) es un líquido claro, parecido al agua. El producto se fabrica a partir del dietilenoglicol y el carbonato alílico por medio del dietilenoglicol cloroformato o por medio de transesterificación directa con dimetilcarbonato.

PPG, Akzo Nobel y Great Lakes son los únicos productores del mundo del monómero de polímero sólido.

El monómero de polímero sólido puede ser solidificado añadiendo un agente endurecedor ("catalizador") y calentando la mezcla en un horno o a baño María. El catalizador peróxido de disopropil peróxidocarbonato es el catalizador más ampliamente utilizado para solidificar (polimerización) el monómero de polímero sólido. La solidificación requiere un tiempo de alrededor de 15 - 20 horas a fin de conseguir un producto de buena homogeneidad óptica libre de tensiones.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APÉNDICE B

Irradiadores

El Instituto de Ciencias Nucleares cuenta con dos fuentes de irradiación.

Irradiador GAMMACELL 200

Este es un irradiador autoblandado Gammacell 200, con una carga original de 3.650 Curies de cobalto-60 que se adquirió con el fin de emplearlo en apoyo a la instalación especial, con edificio propio y los equipos necesarios para garantizar la seguridad de operación.

Este irradiador de alta intensidad y dosis variable se utiliza para realizar trabajos de investigación, así como en irradiaciones de material industrial. Su carga de ^{60}Co radiactivo fue actualizada a 50 mil Curies en noviembre de 1996.

Irradiador GAMMABEAM 651-PT.

La segunda fuente de irradiación es el irradiador de rayos gamma GAMMABEAM 651-PT, cuya carga actual es de aproximadamente 25,000 Curies, con el cual se pueden realizar irradiaciones con propósitos académicos o industriales. La aplicación industrial más frecuente es la de esterilización de productos de uso médico, farmacéutico y alimenticio.

Sin embargo, investigaciones realizadas en el ICN abren la posibilidad para el empleo de este tipo de fuentes en la ciencia de polímeros a nivel industrial.

Seguridad radiológica en la unidad de irradiación GB651 PT.

A fin de optimizar y acrecentar las tareas de los servicios de irradiación, se considera necesario y conveniente establecer una Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica con las siguientes características.

Esta unidad garantizará el apoyo a los sectores de investigación, educación e industrial que requieren servicios de irradiación y asegurar la continuidad en el manejo y operación segura de los irradiadores dentro de las normas establecidas por la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias (CNSNS), de la Secretaría de Energía.

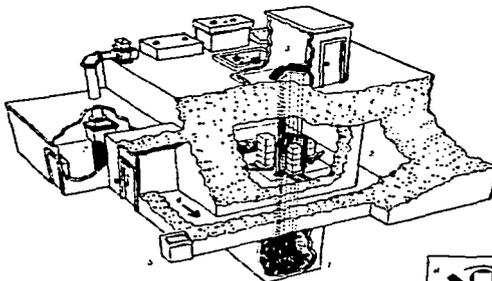
La unidad estará integrada por personal académico, con conocimientos en las áreas siguientes: I) irradiaciones gamma, II) fuentes selladas de radiación, III) fuentes abiertas de radiación, IV) dosimetría.

El nivel de fiabilidad en la operación y el mantenimiento preventivo del irradiador gamma es verificado periódicamente.

El irradiador consta de las siguientes partes.

1. Alberca de agua deionizada y de blindaje biológico.
2. Detector de radiación L118.
3. Cable manual de emergencia.
4. Interruptor para flotador de nivel de agua.
5. Dispositivos para control de tope de cables de acero.
6. Interruptor de llave de seguridad.
7. Interruptor del tapón del techo de la cámara de irradiación.
8. Extractor de ozono.
9. Filtros para ventilación y detector contra-incendio.
10. Luz de advertencia de presencia de alto nivel de radiación.
11. Indicador de nivel de radiación y alarma L118 exterior.
12. Interruptor de llave y fuente radiactiva de prueba.
13. Puerta de acceso de cerrado automático.
14. Interruptor general de movimiento de las fuentes.

A continuación se muestra la unidad de irradiación (GB651PT), la cual se encuentra en la Universidad Nacional Autónoma de México, en el Instituto de Ciencias Nucleares.



Esquema 1. Descripción del irradiador Gamma-beam 651 PT.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

APENDICE C

Cromóforo; Rojo disperso-1 (RD-1)

Las tres clases más importantes de materiales orgánicos con propiedades ONL de segundo orden son: cristales orgánicos, películas de Langmuir-Blodgett y polímeros polarizados. Los polímeros polarizados constituyen el material más versátil de los tres.

Los materiales que constituyen los dispositivos ONL deben cumplir simultáneamente diversas propiedades como son: transparencia óptica, resistencia mecánica y térmica y una alta actividad ONL, así como ser compatibles con los diversos materiales y técnicas de fabricación de los dispositivos. Los polímeros orgánicos son un material muy valioso para el diseño de materiales con propiedades ONL ya que su gran versatilidad les permite ajustar todas estas propiedades según las necesidades particulares del dispositivo que se desee fabricar. A continuación se muestran los distintos tipos de polímeros utilizados para la fabricación de materiales orgánicos con propiedades de óptica no lineal de segundo orden.

& Polímeros termoplásticos

1. **Cromóforo disuelto en el polímero.** Consiste en la incorporación de una molécula ONL, denominada molécula huésped, disuelta en el polímero. Se han estudiado sistemas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y poliestireno (PS) con distintas moléculas huésped.

La principal ventaja de éste método es su sencillez de preparación si bien presenta varias desventajas, como son:

a) Solubilidad limitada de las moléculas polares ONL en varias matrices poliméricas (menor del 5% en peso) lo que da lugar a bajos valores de susceptibilidad.

b) Distribución no homogénea de los cromóforos debido a esta insolubilidad y formación de cristales del huésped, lo que lleva a pérdida de calidad óptica como son los procesos de dispersión de luz y opacidad en el material.

c) Actuación del cromóforo como plastificante, disminuyendo Tg y modificando las propiedades mecánicas del sistema resultante.

d) Rápida caída de la orientación del cromóforo. Esta caída depende: de la historia térmica, del tamaño del huésped, a menor tamaño se produce la caída más rápidamente; de las interacciones cromóforo-polímero, en algunos casos la existencia de estas interacciones (como son los puentes de hidrógeno) hace que no se produzca caída de la polarización; y de Tg, se sabe que cuanto menor sea este valor mayor es la caída de la polarización.

2. **Cromóforo unido a la cadena lateral del polímero.** El cromóforo se encuentra unido al polímero por un espaciador cuya misión es desacoplar el movimiento del

esqueleto polimérico y el cromóforo, normalmente es una cadena alquílica de C_2 a C_6 . Las propiedades del polímero vienen determinadas por el esqueleto polimérico, el espaciador y el cromóforo. Debido a que los homopolímeros presentan muy baja solubilidad lo que les hace intratables, se han sintetizado copolímeros solubles. Se han estudiado principalmente, copolímeros de PMMA/PMMA-cromóforo y PS/PS-cromóforo.

Las ventajas encontradas respecto al sistema anterior son: una alta concentración del cromóforo en el polímero (hasta 68% en peso), aumentando el valor de la susceptibilidad, mayor estabilidad térmica y química, no se produce separación de fases ni se dan procesos de cristalización, mejorando la calidad óptica, aumento de T_g , y por último, la caída de la polarización es más lenta al encontrarse el movimiento del cromóforo más impedido.

Como contra partida en este caso resulta más difícil inducir la polarización debido a la menor movilidad del polímero y se observa una caída de la polarización, después de eliminar el campo eléctrico, debida al volumen libre local alrededor del cromóforo.

3. Cromóforo en la cadena principal. Se pensó que la caída de la polarización debería estar restringida en sistemas donde el cromóforo se encuentre en el esqueleto polimérico. Se han estudiado fundamentalmente los tres siguientes casos, que son: cromóforos orientados cabeza-cola a lo largo de la cadena polimérica, cromóforos con el momento dipolar perpendicular a la cadena, y polímeros en acordeón. En todos los casos se encontró que el proceso de polarización estaba obstruido debido a que el enmarañamiento de las largas cadenas restringe la movilidad no alcanzándose la orientación de equilibrio.

& Polímeros termoestables o redes poliméricas

De los sistemas poliméricos estudiados hasta ahora son los polímeros con el cromóforo anclado a la cadena lateral los que presentan mejores propiedades, ya que a temperatura ambiente no existe caída de la polarización en periodos largos de tiempo. El problema surge cuando se encuentran a elevadas temperaturas (próximas a T_g), donde se produce la pérdida de la alineación molecular en pocos minutos.

En algunas aplicaciones de dispositivos ONL esta previsto que el material se pueda exponer a temperaturas por encima de los 150°C durante cortos periodos de tiempo. La estabilidad molecular en estas condiciones y otras más duras es crítica para la aplicación de un polímero en la fabricación de un determinado dispositivo. Las redes poliméricas se presentan como una alternativa para la mejora de la estabilidad del orden polar a altas temperaturas. Idealmente en las redes poliméricas el orden polar se mantiene estable independiente de la temperatura, y la estabilidad es un factor sólo limitado por la estabilidad térmica del polímero y del cromóforo.

Las redes poliméricas son sistemas insolubles y por tanto intratables, a parte de que permiten una escasa movilidad molecular. Esto implica que para la preparación de estos polímeros sea necesaria la formación de un estado prepolimérico en la que los

materiales puedan ser procesados y polarizados antes de la formación de los entrecruzamientos químicos para formar las redes. El entrecruzamiento se puede inducir térmica o fotoquímicamente.

Existen tres tipos generales de redes que pueden ser estudiadas:

1. Cromóforo disuelto en la red polimérica.
2. Cromóforo unido a la red como un grupo lateral.
3. Cromóforo unido a la red formando parte del entrecruzamiento.

Las resinas epoxi son uno de los materiales termoestables más estudiados ya que presentan un gran número de aplicaciones industriales. Es por tanto, que existe una gran cantidad de estos compuestos, y por tanto, no es casualidad que hayan sido las primeras resinas entrecruzadas estudiadas con propiedades ONL.

Las resinas epoxi están compuestas por un monómero polifuncional epoxi (oligómero) y un iniciador o endurecedor (aminas, anhídridos, ácidos, amidas) el curado final o endurecimiento de los prepolímeros es acompañado por calentamiento para producir una red insoluble y densa.

El cromóforo puede introducirse dentro de la resina, como una molécula huésped, o bien puede encontrarse formando parte del esqueleto polimérico, en este caso puede estar o no implicado en el entrecruzamiento, y se puede introducir en el grupo epoxi, en el endurecedor o en ambos simultáneamente.

1. Cromóforo disuelto en la red polimérica. Se han estudiado diversos sistemas basados en resinas epoxi. La polarización se lleva a cabo a altas temperaturas mientras que la resina epoxi es curada y vitrificada, esta polarización se mantiene hasta que la muestra se enfría a temperatura ambiente.

En estos sistemas se observa una mejora de la estabilidad temporal de la polarización respecto a sistemas sin entrecruzamiento, debido a la inmovilidad parcial del cromóforo por el entrecruzamiento del polímero.

Las desventajas de estos sistemas son:

- a) Baja densidad de cromóforos y separación de fases debido a la baja solubilidad del cromóforo en el polímero.
 - b) Efectos de plastificación del cromóforo sobre el polímero.
 - c) Capacidad limitada de inmovilización del cromóforo no unido químicamente con la matriz entrecruzada.
- 2. Cromóforo unido a la red como un grupo lateral.** En este caso se introduce el cromóforo unido a la cadena polimérica como un grupo lateral sin que intervenga en el entrecruzamiento.

Se observó un aumento de la estabilidad temporal, así como un aumento en la susceptibilidad debido a la mayor concentración del cromóforo en el polímero. No existen problemas de separación de fases.

- 3. Cromóforo unido a la red formando parte del entrecruzamiento.** Con objeto de aumentar la estabilidad térmica se estudian diversas resinas epoxi donde el cromóforo forma parte del entrecruzamiento. Para aumentar la densidad de cromóforos se va introduciendo el cromóforo en la molécula de epóxido, en el endurecedor y simultáneamente en ambas moléculas (se obtiene un 63% de cromóforo en el sistema polimérico). En estos sistemas la red polimérica mantiene el orden polar a elevadas temperaturas y la relajación de los cromóforos se encuentra obstruida.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Ing. Rafael Blanco Vargas. Enciclopedia del plástico. Tomo I, Tomo II. 2000.
- 2) Manuel Navarrete y Luis Cabrera. Introducción al estudio de los radioisótopos. 1993.
- 3) Chapiro Adolphe. Radiation Chemistry of polymeric systems. 1962
- 4) Robert J. Woods and Alexei K. Pikaev. Applied Radiation Chemistry . 1994
- 5) Skoog Douglas, West Donald M. and Hollert F. James. Fundamentos de química analítica. Tomo II. 1997.
- 6) D. Campbell and J.R. White. Polymer Characterization Physical. 1989
- 7) T. Hatakeyama and F.X. Quinn. Thermal analysis fundamentals and applications. 1995
- 8) Perrin, Douglas Dalzell. Purification of laboratory chemicals. 1988
- 9) Chi-Ming Chan. Polymer surface modification and characterization. 1994.
- 10) Colin Booth and colin Price. Comprehensive polymer science. Vol.1. 1989.
- 11) J. Messier, F.Kajzar, P.Prasad and D. Ulrich. Nonlinear optical effects in organic polymers. 1988
- 12) Castellanos Guzmán A.G. Microscopía de Polarización principios y aplicaciones. 1999
- 13) Paul J.Flory. Principles of polymer chemistry. 1953
- 14) Hawley. Diccionario de química y productos químicos. 1993
- 15) Loyola Vargas Victor Manuel. Apuntes sobre química nuclear y radioquímica
- 16) Neñali Cabrera Cruz. Tesis. Preparación de películas de polímeros injertadas con Acrilatos funcionales. 2001
- 17) Demetrio Mendoza Anaya. Tesis. Los efectos de la temperatura en el daño producido por la radiación en detectores plásticos. 1996
- 18) Olgun Guven. Radiation Physical Chemical. 1997. Vol.50. No.2. pp.165-170.
- 19) Hui-qi Zhang. European Polymer. 1998. Vol.34. No.10. pp.1521-1529.
- 20) Jessica A. Ekhoif. Langmuir. 2001. Vol.17. pp.7079-7084
- 21) Chengzhi Cai. Organic Letters. 1999. Vol.1. No. 11. pp.1847-1849.
- 22) M.P.Carreón. Polymer Bulletin. 1999. Vol.43. pp.403-408.