

00378



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA RADIACIÓN GAMMA EN LOS
POLIÉSTERES TERMOPLÁSTICOS DE MAYOR
IMPORTANCIA COMERCIAL.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E
INGENIERIA DE MATERIALES
P R E S E N T A
I.Q.I. ROSA MARIA MEDINA BARRON

Director de tesis: Dr. Octavio Manero Brito.



México, D.F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Rosa María

Medina Barrón

FECHA: 25/06/04

FIRMA: 

A Jesús Sebastián:

*Por ser la gran inspiración de mi
trabajo y darme con su sonrisa, la
mejor recompensa*

Gracias Señor Dios por permitirme existir, por darme la fe y a pesar de mis fallas dejarme sentir tu presencia cada minuto de mi vida.

A ti Jesús, gracias por compartir mi proyecto de vida; por tu amor, comprensión y compañía, pero sobre todo por tu apoyo incondicional, que hace de mi una mujer realmente afortunada

A mi familia, amigos y compañeros, por ser la sal de mi vida.

Gracias, a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Investigaciones en Materiales por proporcionarme una formación científica sólida y por poner a mi alcance todos los recursos humanos y materiales para la conclusión de mis estudios de maestría.

Gracias al CONACYT y a la DGEP por el soporte financiero otorgado a través de la beca crédito 166939, la beca de proyecto G21837U y el complemento de beca correspondiente.

Un agradecimiento especial a los técnicos académicos Alejandrina Acosta Huerta, Carmen Vázquez Ramos y Juan Manuel García León, por su contribución a este trabajo.

La presente investigación fue realizada conjuntamente entre el Instituto de Investigaciones en Materiales y el Instituto de Ciencias Nucleares,

Comité Tutorial.



Dr. Octavio Manero Brito

Tutor Principal – Director de tesis



Dr. Dmitri Likhatchev

Tutor



Dr. Roustam Aliev

Tutor

Sustentante



Ing. Rosa María Medina Barrón

Jurado Asignado.

Presidente	Dr. Octavio Manero Brito	Instituto de Investigaciones en Materiales
Vocal	Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua	Instituto de Ciencias Nucleares
Secretario	Dr. Modesto Javier Cruz Gómez	Facultad de Química
Suplente	Dr. Joaquín Palacios Alquisira	Facultad de Química
Suplente	Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez	Instituto de Investigaciones en Materiales

INDICE

Objetivos	iv
Introducción.	1
1. Generalidades	4
1.1 Poliésteres	4
1.1.1 Poli (Tereftalato de etileno)	7
1.1.2 Poli (Tereftalato de butileno)	11
1.1.3 Poli (2,6 Naftalen dicarboxilato de etileno)	13
1.2 Radiactividad	15
1.2.1 Decaimiento radioactivo	16
1.2.2 Tipos de radiaciones	16
1.2.3 Radiaciones nucleares.....	17
1.2.4 Interacción de la radiación γ con la materia	18
1.2.5 Fuente de radiación Co^{60}	19
1.2.6 Dosis absorbida	20
1.2.7 Rendimiento radioquímico	20
1.3 Química de las radiaciones en los polímeros	21
1.3.1 Producción de especies reactivas	21
1.3.2 Cambios químicos inducidos por radiación	25
1.3.3 Cálculo de G(x) y G(s)	27
1.4 Estado del arte	28
1.4.1 Irradiación de polímeros	28
1.4.2 Irradiación de poliésteres	30
1.5 Técnicas de caracterización	32
1.5.1 Viscosimetría	32
1.5.2 Cromatografía por permeación en gel (GPC)	33
1.5.3 Resonancia magnética nuclear	34
1.5.4 Espectroscopia ultravioleta-visible	35
1.5.5 Espectroscopia infrarrojo	36

1.5.6	Análisis térmico	37
1.5.6.1	Termogravimetría	37
1.5.6.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	37
1.5.6.3	Análisis dinámico mecánico (DMA)	38
2.	Desarrollo experimental	39
2.1	Materias primas	39
2.2	Irradiación de las muestras	40
2.2.1	Descripción del equipo	40
2.2.2	Irradiación	41
2.3	Caracterización	42
2.3.1	Disolución	43
2.3.2	Determinación del peso molecular	43
2.3.2.1	Viscosimetría	43
2.3.2.2	Cromatografía por permeación en gel (GPC)	45
2.3.3	Espectroscopia por resonancia magnética nuclear	45
2.3.4	Espectroscopia ultravioleta-visible	46
2.3.5	Espectroscopia infrarrojo	46
2.3.6	Análisis térmico	47
2.3.6.1	Termogravimetría	47
2.3.6.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	47
2.3.6.3	Análisis dinámico mecánico (DMA)	47
3.	Análisis de resultados	48
3.1	Disolución	48
3.2	Peso molecular	50
3.2.1	Viscosimetría	50
3.2.2	Cromatografía por permeación en gel (GPC)	53
3.3	Rendimiento radioquímico	56
3.4	Estructura química	58
3.4.1	Espectroscopia por resonancia magnética nuclear	58
3.4.2	Espectroscopia ultravioleta-visible	61
3.4.3	Espectroscopia infrarrojo	64

3.5	Propiedades termomecánicas	67
3.5.1	Termogravimetría	67
3.5.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	70
3.5.3	Análisis dinámico mecánico (DMA)	72
3.6	Mecanismos de modificación	77
3.6.1	Propiedades de enlace	77
3.6.1.1	Poli (Tereftalato de etileno)	77
3.6.1.2	Poli (Tereftalato de butileno)	79
3.6.1.3	Poli (Naftalen 2,6 dicarboxilato de etileno)	81
3.6.2	Evolución de gases	83
3.6.3	Mecanismos	84
3.6.3.1	Poli (Tereftalato de etileno)	84
3.6.3.2	Poli (Tereftalato de butileno)	86
3.6.3.3	Poli (Naftalen 2,6 dicarboxilato de etileno)	88
4.	Conclusiones	91
	Referencias	94
Apéndices		
A.	Termogramas DSC	97
B.	Espectros IR	106

OBJETIVO GENERAL:

Determinar como se modifican las principales propiedades químicas y físicas de los poliésteres: Poli (Tereftalato de etileno), Poli (Tereftalato de 1,4 butileno) y Poli (2,6 Naftalen dicarboxilato de etileno); al ser tratados con diferentes dosis de radiación gamma.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

Determinar la naturaleza de los cambios en la estructura química de estos poliésteres, que son inducidos por la irradiación gamma.

Relacionar los cambios estructurales en los poliésteres en estudio, con la modificación en sus propiedades térmicas y mecánicas.

INTRODUCCIÓN.

Las aplicaciones prácticas del proceso de irradiación de materiales, han evolucionado considerablemente desde la introducción de esta tecnología hace casi cincuenta años. Además de que el procesamiento por radiación ionizante, ha demostrado ser un medio muy efectivo para la tecnología de polímeros.

La radiación como herramienta en la tecnología de polímeros sigue ganado adeptos tanto en lo que refiere a la síntesis de polímeros o polimerización activada por radiación, como en las modificación de propiedades de materiales ya sintetizados, por efecto del cambio en su estructura química. Adicionalmente, la química de radiaciones ha logrado grandes avances en lo relacionado con el reciclaje de polímeros de alto consumo, que han encontrado múltiples aplicaciones de re-uso al ser irradiados, ya que mediante este proceso adquieren nuevas propiedades muy valiosas para algunos sectores.

La radiación de alta-energía produce ionización y excitación en las moléculas del polímero, dando origen a especies activas (radicales libres, iones). Estas especies ricas en energía sufren disociación, abstracción y reacciones de adición, en una sucesión que lleva a la estabilidad química. El proceso de estabilización, con frecuencia resulta en un entrecruzamiento o rompimiento de cadenas.

Muchas de las propiedades físicas o químicas más importantes de los polímeros pueden modificarse con la radiación; entre éstos el peso molecular, configuración, polidispersidad, grupos laterales, grupos terminales, fuerza de tensión, módulo de elasticidad, fuerza de impacto y fuerza de corte. Si se entiende el grado en que se modifican estas características como función del nivel de exposición a la radiación (dosis), entonces es posible predecir el desempeño y utilidad de los plásticos irradiados.

Desafortunadamente hasta hoy, las investigaciones sobre el efecto de la radiación se han limitado únicamente a un grupo reducido de polímeros (poliolefinas, PS, PTFE), lo que limita en gran medida la aplicación de esta tecnología en otro tipo de materiales.

Con el objeto de ampliar el conocimiento en el área de química de radiaciones en polímeros, en el presente trabajo se busca determinar de manera precisa que efecto tiene la radiación gamma sobre los poliésteres más representativos a nivel comercial.

Los poliésteres son polímeros de ingeniería que constituyen gran sector comercial y que tienen aplicación en casi todos los usos posibles como son: fibras textiles, cuerdas, piezas moldeadas, bienes de consumo, cintas magnéticas, película fotográfica, etc. Son un negocio en crecimiento, sobre todo cuando se contemplan nuevas tecnologías como la nanotecnología, que pueden incrementar sus aplicaciones en otros sectores como el magnético, óptico y mecánico.

Los poliésteres representan pues una de las familias de polímeros más versátiles en cuanto a propiedades, procesamiento, aplicaciones y costos se refiere, lo que nos lleva a pensar que al ser procesados por radiación, podrían modificar exitosamente sus propiedades para mejorar su desempeño en algunas de sus aplicaciones características y además diversificar su uso hacia nuevas aplicaciones.

Como resultado de la investigación realizada, se presenta un análisis detallado de cómo se modifican la estructura y principales propiedades físico-químicas de los poliésteres por efecto de la irradiación con rayos gamma.

Para llevar a cabo este estudio, se emplearon poliésteres comerciales en gránulos, a fin de establecer de manera general los cambios registrados en cada polímero, como materia prima, por efecto de la radiación, lo que servirá como base para inferir los cambios que puedan presentarse en los mismos materiales una vez procesados.

Las muestras se irradiaron con rayos gamma a diferentes dosis, para establecer la relación existente entre esta variable y la modificación estructural de los polímeros. Posteriormente, se buscó identificar cuáles fueron los cambios en la estructura química de los materiales irradiados, empleando para ello técnicas como espectroscopia por resonancia magnética nuclear, espectroscopia infrarrojo y espectroscopia ultravioleta-visible.

Para establecer, cómo se modifica el grado de polimerización (longitud de cadena) en los poliésteres irradiados, se determinó el peso molecular de cada muestra, por viscosimetría. Estos resultados se confirmaron llevando a cabo un análisis por cromatografía por permeación

en gel, técnica que adicionalmente proporcionó información complementaria, para determinar la magnitud de los cambios estructurales inducidos por radiación, en cada polímero.

Finalmente se evaluaron algunas de las propiedades térmicas y mecánicas más significativas de los poliésteres modificados por radiación, a fin de establecer una relación directa entre la dosis de radiación aplicada a los materiales y sus características macroscópicas finales.

1. GENERALIDADES.

1.1 Poliésteres.

Los poliésteres son macromoléculas que contienen en su cadena principal grupos funcionales éster.

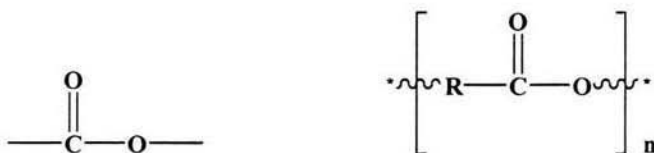


Figura 1. Grupo éster y unidad repetitiva poliéster.

Durante la primera guerra mundial, se desarrollaron poliésteres como el acetato de celulosa y el resultante de la reacción de anhídrido ftálico y glicerol, pero no fue hasta los estudios clásicos de Wallace Hume Carothers en los años treinta cuando los poliésteres alifáticos fueron examinados sistemáticamente. Los polímeros alifáticos estudiados tenían bajo punto de fusión y eran completamente solubles en solventes orgánicos comunes, lo que limitaba en gran medida sus aplicaciones. Con objeto de superar estas propiedades y obtener polímeros de aplicación textil, las investigaciones en este campo se orientaron hacia la obtención de poliésteres derivados de diácidos aromáticos.¹

La primera síntesis exitosa de un poliéster de alto peso molecular, con buenas propiedades físicas y químicas, se debe a los químicos ingleses J. R. Whinfield y J. T. Dickson, quienes en 1942 crearon el Poli (Tereftalato de etileno), (PET), que fue reconocido rápidamente como una buena base para la fabricación de fibras sintéticas, hecho que marcó el inicio de una rápida carrera en la síntesis y comercialización de los poliésteres termoplásticos.¹

Los poliésteres termoplásticos pueden sintetizarse a partir de las mismas reacciones por las que se obtienen los ésteres comunes. La única restricción es que los monómeros empleados para este proceso sean compuestos bifuncionales, que permitan la propagación de la cadena, hasta alcanzar pesos moleculares de utilidad. En la Tabla 1, se resumen los diferentes métodos por los que es posible obtener poliésteres. Sin embargo, los métodos de importancia comercial son únicamente la condensación de ácidos dicarboxílicos y dioles o esterificación; y la alcoholólisis o transesterificación.²

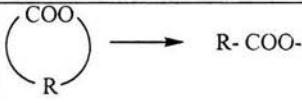
Esterificación. Condensación de ácidos di carboxílicos con dioles.	$R - COOH + R' - OH \longrightarrow R - COOR' + H_2O$
Transesterificación. Alcoholisis	$R - COOR'' + R' - OH \longrightarrow R - COOR' + R'' - OH$
Reacción de cloruros de acilo con dioles	$R - COCl + R' - OH \longrightarrow R - COOR' + HCl$
Reacción de anhídridos ácidos con dioles.	$(R - CO)_2O + R' - OH \longrightarrow R - COOR' + RCOOH$
Acidólisis	$R - COOR'' + R' - COOH \longrightarrow R - COOR' + R'' COOH$
Reacción de ácidos carboxílicos con epóxidos	$R - COOH + \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \longrightarrow R - COO - CH_2 - CH_2 - OH$
Desplazamiento nucleofílico	$R - COO + R' - Br \longrightarrow R - COOR' + Br$
Reacción de apertura de anillo de ésteres cíclicos (lactonas)	

Tabla 1. Métodos de obtención de poliésteres ²

La síntesis industrial de los poliésteres termoplásticos consta de dos etapas, Figura 2. La primera de ellas llamada de pre-polymerización consiste en una esterificación o transesterificación, dependiendo del tipo de monómero empleado, donde el diácido o el éster inicial reacciona con el diol, para formar un precursor del tipo Bis (hidroxi alquil) éster BHAe y algunos oligómeros lineales, liberando agua o alcohol, que se elimina del sistema por destilación. En el caso de transesterificación se utilizan como catalizadores sales organometálicas de Zn, Mn, Mg o Sn, que normalmente se extrae al final de la reacción, para evitar la degradación térmica del producto.¹

La segunda etapa es una policondensación, durante la cual el BHAe, reacciona consigo mismo a temperaturas alrededor de los 280°C y en condiciones de vacío (0.5-2 torr), liberando un volumen proporcional de diol, que se elimina del sistema empleando alto vacío, con lo que la reacción se desplaza hacia adelante impidiendo el equilibrio. Para la policondensación se utilizan como catalizadores compuestos de estaño, titanio o antimonio. En esta etapa se da el crecimiento de las cadenas, se incrementa rápidamente el peso molecular y el sistema se hace cada vez más viscoso¹. El polímero que ha alcanzado viscosidad suficiente, se descarga hacia

un extrusor para obtener la presentación final granulada. El peso molecular obtenido hasta esta etapa alcanza los 30,000 g/gmol que para algunas aplicaciones es insuficiente.³

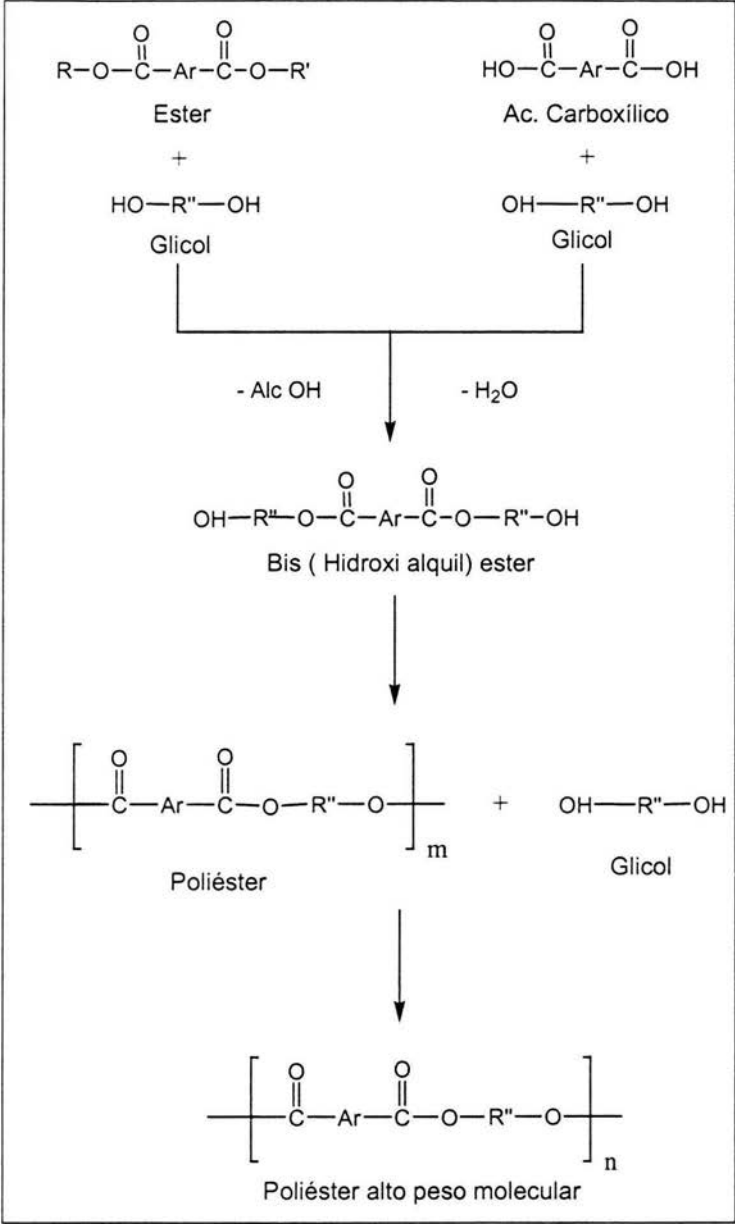


Figura 2. Reacciones de síntesis de poliésteres alifático aromáticos.

Para lograr que el peso molecular del poliéster sea el adecuado, el material que se obtiene de la condensación en forma de gránulos, se somete a un proceso adicional, conocido como polimerización en estado sólido (PES), en el cual el granulado amorfo se calienta hasta unos 20°C por debajo de su punto de fusión, con un flujo de gas inerte caliente o en vacío. En la PES los subproductos volátiles remanentes de la reacción se eliminan rápidamente por difusión a través del sólido, se activa nuevamente la reacción de condensación entre los grupos terminales de las cadenas existentes y el material se cristaliza. Para obtener poliésteres con características óptimas es importante controlar como variables claves, la temperatura y el tiempo de calentamiento del granulado.¹

1.1.1 Poli (Tereftalato de etileno), (PET).

El Poli (Tereftalato de etileno) fue el primer poliéster alifático-aromático en comercializarse y actualmente es el que presenta el mayor volumen de consumo a nivel mundial. Consiste en una cadena lineal con unidades tereftalato separadas entre sí por segmentos alifáticos de dos carbonos. Se obtiene industrialmente a partir de la reacción entre el ácido tereftálico o el tereftalato de dimetileno con etilenglicol.

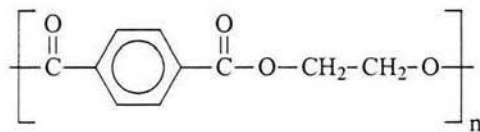


Figura 3. Unidad repetitiva del PET

Propiedades físicas y químicas.

El PET presenta buena resistencia a la tensión e impacto, baja constante dieléctrica, buena barrera a los gases y humedad, notable transparencia óptica, buena resistencia térmica y química. Sus propiedades mecánicas mejoran notablemente cuando sus moléculas se orientan para obtener un arreglo estructural mas compacto; esto significa mayor interacción entre los segmentos de cadena y una menor movilidad, lo que hace que el material adquiera mayor resistencia.^{1,4}

La orientación molecular también representa una reducción del volumen libre entre los segmentos de cadena. Los espacios por los que pueden penetrar los gases o vapores se hacen muy pequeños, razón por la cual el PET presenta buenas propiedades de barrera. En la industria del envase, esta cualidad permite el desarrollo de botellas para bebidas carbonatadas sustituyendo al vidrio, ya que este material tiene ventajas tales como la seguridad en su manipulación, ligereza y economía. Del mismo modo el arreglo estructural otorga al PET excelentes características térmicas, destacándose su temperatura de fusión dentro de un intervalo de 250-255°C, una temperatura de descomposición termo-oxidativa alrededor de los 350°C, una temperatura de distorsión térmica alrededor de 70°C y una temperatura de transición vítrea de 75°C.^{1,3,4}

La resistencia química del PET esta en función directa con su grado de cristalinidad. El PET semicristalino es resistente a los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, bases, ésteres y alcoholes. El PET amorfo es estable a los mismos agentes químicos además de presentar buena resistencia a los hidrocarburos halogenados.⁴

El PET semicristalino es un termoplástico opaco blanco, posee resistencia mecánica media, pero rigidez y dureza elevadas. Su resistencia al impacto es baja, sin embargo tiene una buena resistencia a la abrasión, posee alta absorción de agua, buena resistencia a la fisura por tensión, elevada impermeabilidad a los gases y vapor de agua.^{4,5}

Propiedad	Unidades	Valor
Densidad	g/cm ³	1.38
Temperatura de transición vítrea. Tg	°C	75
Temperatura de fusión. Tm	°C	255
Esfuerzo de tensión	N/mm ²	81
Elongación a ruptura	%	70
Resistencia dieléctrica	KV/cm	600

Tabla 2 Propiedades del PET semicristalino ⁽⁴⁾

El PET amorfo es un termoplástico transparente, su claridad óptica se debe al desorden de las cadenas que lo conforman, ya que no hay un empaquetamiento que origine que la luz se refleje. En cuanto a su resistencia mecánica, presenta menor rigidez y dureza, pero mejor resistencia al impacto. Su intervalo de temperaturas de uso continuo se encuentra entre -40 a 60 °C y en

vacío hasta los 0°C. Se cristaliza por encima de los 200° C provocando cierta turbidez a menos que se haya orientado o sometido a tratamiento térmico con anterioridad, como es el enfriamiento súbito.⁴

El PET es relativamente susceptible a la auto oxidación, por tener en su estructura segmentos de ésteres fácilmente oxidables, por lo que normalmente se formula con agentes antioxidantes. Estos antioxidantes son del grupo amino y se pueden agregar durante la policondensación o granulación en concentraciones del orden del 1%.^{1,4}

Propiedad	Unidades	Valor
Densidad	g/cm ³	1.34
Temperatura de transición vítrea. Tg	°C	70
Temperatura de fusión. Tm	°C	250
Resistencia a la tensión	N/mm ²	55
Elongación a ruptura	%	300
Resistencia dieléctrica	KV/cm	450

Tabla 3 Propiedades del PET Amorfo ⁽⁴⁾

Principales aplicaciones del PET.

Las propiedades físicas y químicas del PET, permiten que este tenga un buen desempeño en un gran número de usos. Una de sus principales aplicaciones es la fabricación de envases y contenedores para bebidas, alimentos, productos cosméticos y farmacéuticos, ya que posee una buena barrera a gases, transparencia óptica y resistencia química.^{2,5}

La presentación en forma de película ha tenido un remarcado éxito comercial que se debe a la combinación características mecánicas, eléctricas, químicas y térmicas; que lo hacen apropiado para aplicaciones como en cintas magnéticas, sistemas de aislamiento eléctrico, listones para la transferencia térmica, ventanas para celdas solares, lentes de seguridad, etiquetas, cintas adhesivas de contacto, películas para proyectores, microfichas y para la fabricación de películas fotográficas.⁶

Las fibras hechas a base de PET se emplean en la elaboración de telas tejidas y cordeles, partes para cinturones de seguridad, hilos de costura y refuerzos de llantas, refuerzos para

mangueras, partes de bicicleta, etc. Su resistencia química le permite ser usado en cerdas de brocha y cepillos de uso industrial.⁷

Importancia comercial del PET.

El gran número de aplicaciones que este material puede satisfacer, además de que sus costos de producción son relativamente bajos lo han colocado en la actualidad como uno de los poliésteres termoplásticos de mayor importancia comercial. Su demanda se incrementa considerablemente en el mundo año tras año. El mercado de consumo del PET se divide básicamente en un 65% para la producción de fibras, el sector de los envases alcanza un 25%, y finalmente las películas, piezas de ingeniería y láminas constituyen el 10 % restante.⁸

En el sector de resinas para fabricación de envases, la producción mundial en 1999 fue de 5.8 millones de toneladas. La demanda por región estuvo dominada por América del Norte con 2.4 millones de toneladas, 0.37 en América del Sur, 1.7 para el Oeste y Este de Europa, y el resto para Asia, África y Japón. En el caso de México el consumo fue aproximadamente de 290,000 toneladas anuales.⁸

De acuerdo con los pronósticos de especialistas se espera que durante el periodo 2004-2007 haya un crecimiento del 8.2% anual en el consumo mundial de envases, con lo cual se alcanzaría una demanda global de 12 millones de toneladas, por lo que se tendrá que aumentar la capacidad productiva en más de 5 millones de toneladas lo que equivale a instalar más de 30 nuevas plantas.⁸ Las perspectivas del incremento en la producción y consumo del PET, específicamente en resinas para empaques, convierten a este poliéster en uno de los más importantes termoplásticos, resaltando su enorme impacto económico, aunado también a que en los últimos años se ha impulsado mundialmente su reciclaje.^{4,5}

En lo que respecta a México, el PET es el material polimérico de mayor consumo en los últimos 15 años, ya que representa actualmente el 2.5% del total de plásticos industriales y se espera que su demanda siga aumentando. La segmentación del mercado del PET en México está dominada por los envases para bebidas carbonatadas que alcanzó en 1998 el 61.2% de la producción total, donde dominan los envases no retornables con un 42.1 % seguidos de los retornables con un 19.1%. Esto ha convertido a México en uno de los principales productores y consumidores de envases para bebidas carbonatadas en el mundo.⁵

1.1.2 Poli (Tereftalato de butileno) (PBT).

El Poli (Tereftalato de butileno) (PBT) pertenece al grupo de poliésteres alifático-aromáticos, fue introducido al mercado por Celanese Corporation en 1970 bajo el nombre de CELANEX y fue el primer poliéster termoplástico empleado como resina de moldeo.¹

Su unidad repetitiva esta constituida por grupos tereftalato separados entre si por una cadena alifática de cuatro carbonos.

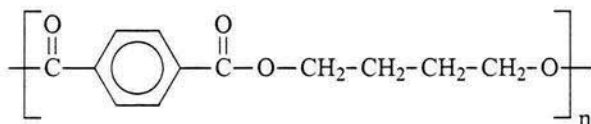


Figura 4 Unidad repetitiva del PBT.

Su obtención industrial se da por la reacción entre el ácido tereftálico o el tereftalato de dimetilo con el butano diol.

Propiedades físicas y químicas.

El PBT tiene la habilidad única de cristalizar rápidamente (tan rápido como el Nylon 6,6) en un molde frío, para proporcionar piezas sin defectos, sin la necesidad de aditivos o agentes nucleantes, por lo que es el material indicado cuando se requiere un moldeo de alta precisión. Es un material fuerte, rígido, con elevada resistencia al impacto y buenas propiedades eléctricas y dieléctricas. El PBT tiene excelente resistencia a las condiciones ambientales y algunos grados que contienen estabilizadores UV tienen una gran estabilidad en exteriores.¹

Tiene una temperatura de fusión en el intervalo de 220-225°C, dependiendo de su grado de cristalinidad. Su temperatura de transición vítrea es cercana a los 45°C, sin embargo, cristaliza tan rápidamente a partir del fundido que es difícil obtener alguna muestra amorfa.¹

Al igual que el PET el PBT es susceptible de ataque hidrolítico por humedad en estado fundido por lo que es recomendable secarlo hasta una concentración de menos de 50 ppm de agua.¹

El PBT es altamente cristalino y no sufre corrosión por efecto del solvente como lo hacen los materiales amorfos. Es resistente a la mayoría de los solventes, lubricantes, grasas y fluidos a temperatura ambiente. La acetona ataca al PBT, al igual que las soluciones alcalinas, bases fuertes y ácidos diluidos, particularmente a elevada temperatura.¹

Propiedad	Unidad	Valor
Gravedad específica		1.33
Temperatura de transición vítrea. Tg	°C	45
Temperatura de fusión. Tm	°C	222-224
Esfuerzo de tensión.	MPa	57
Elongación.	%	5
Constante dieléctrica ϵ .	100 Hz	3.2

Tabla 4 Propiedades del PBT¹

Principales aplicaciones del PBT.¹

Tiene gran aceptación en aplicaciones donde se requiere moldeo de precisión y un acabado de alta calidad. Aunque el PBT puede usarse sin modificar, en aplicaciones tales como conectores eléctricos y tubería para fibra óptica, este material tiene un mejor desempeño cuando es reforzado con cargas inorgánicas como fibra de vidrio, mica, talco, etc.

Las aplicaciones típicas del PBT incluyen el moldeo de piezas eléctricas y de electrónica como conectores, contactos, clavijas, componentes del teclado de máquinas y computadoras, tableros de circuitos, pequeños componentes de motores eléctricos.

El PBT es usado ampliamente en la industria automotriz en componentes del sistema eléctrico y de encendido, como: bobinas, tapones, brazos de limpia parabrisas, bases de faros y otros accesorios. También se emplea en algunas partes de aparatos electrodomésticos como: licuadoras, secadoras para el cabello, cafeteras, tostadores y cámaras fotográficas y de video.

El PBT es uno de los termoplásticos que han tenido un gran crecimiento comercial. Este crecimiento se debe principalmente a los mercados eléctrico, electrónico y automotriz; que en conjunto absorben más de la mitad del PBT comercializado. En el futuro se espera que el

consumo de PBT a nivel mundial continúe incrementándose dado que actualmente esta comenzando a desplazar a algunos materiales termofijos.

1.1.3 Poli (2,6 Naftalen dicarboxilato de etileno), (PEN).

El Poli (2,6 Naftalen dicarboxilato de etileno) (PEN) es un poliéster que fue sintetizado por ICI en el año de 1948, sin embargo su investigación y desarrollo se estancó durante mucho tiempo. Este polímero combina en su unidad repetitiva un grupo naftaleno con un grupo alifático de cadena corta, esta estructura le confiere características físicas y químicas superiores al poli (tereftalato de etileno) (PET).¹

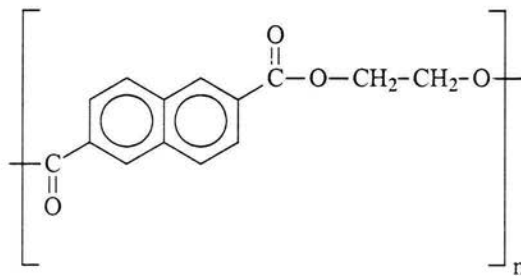


Figura 5. Estructura química del PEN.

Una de las principales razones por las cuales el uso de PEN no se ha generalizado es el alto costo de producción de los monómeros a partir de los cuales puede sintetizarse, su costo es casi cinco veces mayor que el del Dimetil tereftalato o el del Acido Tereftálico. Una de las empresas que comenzaron a producir los monómeros para la síntesis de PEN, el ácido 2,6-naftalen dicarboxílico (2,6-NDA) y el 2,6-naftalen dicarboxilato de dimetilo (2,6-NDC), fue Amoco Chemicals Inc. En 1998 la producción de este compuesto alcanzó las 27,000 toneladas. En 1997 la empresa Eastman construyó la primera planta en el mundo que produciría en forma continua PEN con una capacidad de 10,000 toneladas métricas, usando como monómero de partida al 2,6-NDC.⁹

El PEN de alto peso molecular puede obtenerse a partir del proceso de esterificación directa, sin embargo la calidad del ácido 2,6-naftalen dicarboxílico (2,6-NDA) no es la adecuada ya que comercialmente se produce con una pureza menor al 95% y este factor influye en la calidad final del producto. Es por ello que el proceso de transesterificación se prefiere generalmente su

producción, el monómero que se usa para este fin es el 2,6 naftalen dicarboxilato de dimetilo (2,6-NDC) que alcanza una pureza cercana al 98%.⁹

Propiedades físicas y químicas del PEN.

El PEN tiene propiedades físicas, químicas y mecánicas superiores a las del PET. Esto se debe principalmente a su arreglo estructural, ya que el PEN tiene un fragmento naftalénico en sus cadenas, lo que impide que la libre rotación de los segmentos alifáticos, provocando que la cadena sea mas rígida. Esta rigidez de las cadenas le confieren al PEN buenas propiedades mecánicas, alto esfuerzo a la tensión y módulo de Young, también en una baja elongación.¹⁰

Propiedad	Unidad	Valor
Gravedad específica		1.3
Temperatura de transición vítrea. Tg	°C	124
Temperatura de fusión. Tm	°C	264
Esfuerzo de tensión.	MPa	60
Elongación.	%	80
Módulo de elasticidad	Kg/mm ²	1800

Tabla 5 Propiedades del PEN ⁽¹⁰⁾

Debido a los grupos funcionales éster, el PEN es susceptible a la hidrólisis, es decir tiene la capacidad de tomar humedad de la atmósfera. Sin embargo, tiene cuatro veces mas resistencia a la hidrólisis que el PET. Asimismo este poliéster es resistente a la mayoría de disolventes excepto al ácido sulfúrico, nítrico y clorhídrico concentrados.^{4,10}

Con respecto a la barrera a la difusión de gases es también superior a la del PET, su permeabilidad al vapor de agua, O₂ Y CO₂ es únicamente de 1/3 a 1/5 de los valores correspondientes al primero, lo que lo convierten en un potencial material para el envasado de bebidas carbonatadas y alimentos en general. Otra característica de este polímero es su comportamiento frente a los rayos UV. Bajo estas circunstancias el PEN bloquea la luz en una longitud de onda par debajo de los 380 nanómetros, lo que quiere decir es que tiene mucho mejor estabilidad frente a los rayos del sol que el PET. La permeabilidad del PEN muestra que su estabilidad térmica es mejor que la del PET, manteniendo su valor normal para nitrógeno

hasta los 65°C. En el caso del dióxido de carbono muestra una variación menor con respecto al PET.^{3,4,6.}

Principales aplicaciones del PEN.

En el sector de envases ofrece una variedad de ventajas, por ejemplo, su transparencia óptica, resistencia química, alta estabilidad térmica y una alta barrera al O₂ y CO₂, de esta manera se puede usar en envases para alimentos, bebidas carbonatadas, cervezas. En general, las aplicaciones del PEN son para productos que deben ser envasados en sistemas de llenado en caliente, aunado a su protección contra los rayos UV.^{3,6}

Las películas de PEN pueden ser utilizadas para soldar sobre ellas partes electrónicas soportando temperaturas de hasta 260°C durante un periodo de 10 segundos. También pueden ser utilizadas en capacitores, encapsulado de celdas solares y placas para identificación con código de barras. En audio y video, la tendencia a la miniaturización ha forzado el desarrollo de especímenes mas delgados, permitiendo mayor duración de estas en los casetes de tamaño estándar. Un proceso similar está sucediendo en la industria de películas fotográficas, donde existe la necesidad de producir cartuchos de película mas compactos para cámaras de menor tamaño.^{5,11}

Como fibra, el PEN es un atractivo candidato para el reforzamiento de materiales que requieren una elevada resistencia mecánica, como las llantas.⁷

1.2 Radiactividad.

La radiactividad es el fenómeno que presentan ciertos átomos, consiste en la emisión espontánea de partículas subatómicas o radiaciones electromagnéticas, debido a la desintegración del núcleo atómico, para alcanzar una configuración mas estable energéticamente. Este fenómeno fue descubierto en 1896 por el físico francés Antoine Henri Becquerel.^{12,13}

1.2.1 Decaimiento radiactivo.

Muchos núcleos son radiactivos, esto significa que son inestables y se descomponen emitiendo partículas, transformándose en un núcleo diferente, con un estado de energía más bajo; proceso conocido como decaimiento radiactivo.¹²

Cada decaimiento radiactivo, ocurre de manera espontánea y sin que pueda impedirse, y va acompañado de al menos una radiación. La energía perdida por el núcleo da a las radiaciones sus dos características más útiles: poder penetrar la materia y poder depositar su energía en ella.^{12,13}

Existen diferentes tipos de decaimiento radiactivo, la diferencia entre ellos es la partícula o energía, emitida por el núcleo. Cada proceso de decaimiento tiene una vida media definida.

1.2.2 Tipos de radiaciones.

El espectro electromagnético se divide, según su frecuencia y energía en: radiación ionizante y no ionizante.¹⁴

Radiación no ionizante.

Se extienden desde 0 hasta aproximadamente 3×10^{15} Hz. Poseen niveles de energía que decrecen con las bajas frecuencias, tienen longitudes de onda grandes y aunque sean de alta intensidad, no pueden causar ionización.

Radiación Ionizantes.

Las radiaciones ionizantes pueden definirse como aquellas que tienen suficiente energía para convertir al menos un átomo o molécula neutral en un par iónico. Se extienden desde 3×10^{15} hasta 10^{27} Hz. La energía depositada por estas radiaciones es tan localizada y tan relativamente grande, que pueden romper los enlaces que caracterizan a las especies moleculares y reconfigurarlos en un espacio de tiempo muy corto.

Un mecanismo alternativo producto de la radiación es la excitación en el cual el átomo o molécula alcanza un nivel más alto de energía, sin ganar energía suficiente para liberar un electrón y convertirse en un par electrónico. Convencionalmente se utiliza el término 'Ionizar' para ambos mecanismos ionización y excitación.

Las radiaciones ionizantes pueden dividirse en dos grupos:¹⁴

- Radiaciones directamente ionizantes. Son partículas cargadas como los electrones, protones, partículas alfa y iones pesados; que tienen energía suficiente para producir una ionización por coalición con los electrones del material absorbente.
- Radiaciones indirectamente ionizantes. Son ondas o partículas neutras, fotones y neutrones. Los fotones incidentes (rayos X, rayos γ) desprenden electrones secundarios y los neutrones incidentes desprenden partículas cargadas del núcleo, los cuales a su vez ocasionan la mayor parte de excitación y ionización en el material absorbente.

La mayor diferencia entre las radiaciones directa e indirectamente ionizantes es que estas últimas experimenta un menor número de colisiones cada una acompañada de una gran pérdida de energía.

1.2.3 Radiaciones nucleares.

Las radiaciones emitidas por decaimiento radiactivo nuclear son cuatro principalmente:^{12,13}

- a) Partículas α , consisten en 2 neutrones asociados con 2 protones. Pueden ser consideradas como núcleos de átomos de helio. Tienen una masa de 4 u.m.a. (unidad de masa atómica) y 2 cargas positivas.
- b) Partículas β , son partículas de masa despreciable (su masa es la del electrón, aproximadamente 1/1832 de aquella del protón y 1/1834 de aquella del neutrón) y presentan carga negativa o positiva. La partícula β^- , o negatrón es un electrón emitido por el núcleo y la partícula β^+ , o positrón, es emitida cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo.

- c) Los neutrones son partículas sin carga, con una masa de aproximadamente 1 u.m.a. Por tanto, los núcleos que pierden neutrones no cambian su número atómico, pero su número de masa disminuye en una unidad por cada neutrón emitido.
- d) Los rayos γ son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucho menor longitud de onda y en consecuencia con mayor energía. Se producen por la transición energética de un átomo, se consideran como paquetes de energía con valor constante. No tienen carga, ni masa.

1.2.4 Interacción de la radiación γ con la materia.

Las radiaciones γ carecen de carga eléctrica por lo tanto, no sufren desviaciones en su trayectoria como producto de la acción de campos eléctricos de núcleos atómicos o electrones. Tales características permiten que la radiación γ sea capaz de traspasar grandes espesores de material y de ionizar indirectamente las sustancias que encuentra en su recorrido. Un rayo γ es capaz de sacar un electrón de su orbita atómica. El electrón arrancado producirá ionización en nuevos átomos circundantes, lo que volverá a suceder hasta que se agote toda la energía de la radiación gamma incidente.^{15,16}

Los principales mecanismos de interacción de la radiación con la materia son:¹⁴

Efecto fotoeléctrico.

El proceso fotoeléctrico, ocurre cuando un fotón incidente cede toda su energía a un electrón atómico de una capa interna, el cual es expulsado del átomo. La absorción fotoeléctrica es energéticamente posible, cuando la energía del fotón es mayor que la energía necesaria para remover el electrón de la influencia del núcleo.

El ion con carga positiva permanece eléctricamente inestable, con una vacante en una de sus capas internas. Esta se llena con un electrón que cae de una de las orbitas superiores, liberando energía. Esta emisión de energía, se manifiesta frecuentemente como un fotón de rayos X, que tiene una energía igual a la diferencia entre las energías de los dos niveles electrónicos involucrados. Sin embargo, no todas las de-excitaciones generan emisiones de

radiación característica. Existen transiciones sin radiación, que pueden ocurrir cuando la energía de de-excitación se usa para desplazar un electrón de las capas externas de un ion positivo. Este fenómeno se conoce como Efecto Auger.

Efecto Compton.

Un fotón también puede interactuar con uno de los electrones externos de un átomo. En este caso, el fotón solamente es capaz de transferir parte de su energía al electrón, que es desplazado del átomo, mientras que el fotón se desvía de su dirección original, con una energía reducida.

Producción de pares electrónicos.

Es energéticamente posible para un fotón con energía mayor a la de dos electrones (1.022 MeV), convertirse espontáneamente en un par electrón-positrón en el campo de un núcleo atómico. La presencia del núcleo es necesaria para conservar la energía y el momento simultáneamente. La producción de pares es más probable cuando se tiene una energía muy alta y cuando se incrementa el número de protones en el núcleo.

1.2.5 Fuente de radiación Co^{60} .

La radiación ionizante es una poderosa herramienta para el procesamiento industrial de los polímeros y en la esterilización de diversos productos. Es de importancia comercial que las fuentes de radiación empleadas puedan proporcionar la dosis requerida a una velocidad de dosificación lo suficientemente alta para permitir una adecuada penetración en el producto. Adicionalmente la dosis absorbida debe ser uniformemente distribuida en el material.^{15,17}

Los rayos gamma son ventajosos para la irradiación de muestras gruesas debido a su gran penetración y a que se emite en todas direcciones.

El Cobalto 60 es un radioisótopo que se caracteriza por emitir energía en forma de rayos β y γ . Se le obtiene a partir del Cobalto en su estado natural, llamado Cobalto 59, cuando es expuesto a un flujo de neutrones térmicos.

Propiedad	⁶⁰Co
Rayos γ (MeV)	1.17 y 1.33
Rayos β (MeV)	0.306
Fotones por desintegración	100%
Estado físico	Metálico
Vida media (Años)	5.3
Reducción de actividad anual	12%
Actividad por kW de potencia de salida (kCi)	68

Tabla 6. Propiedades radiactivas del isótopo Co ⁶⁰ (14,15)

1.2.6 Dosis absorbida.

El resultado de la interacción entre los fotones incidentes en un material absorbente, es la deposición de energía en ese material por ionización. La dosis absorbida es la medida de la energía depositada por unidad de masa, independientemente del material del que se trate.¹⁴

La unidad mas conveniente para medir la energía de las radiaciones nucleares es el mega electrón voltio (MeV), que se define como un millón de veces la energía adquirida por un electrón cuando es acelerado por una diferencia de potencial de 1 voltio. Un mega electrón voltio es equivalente a 1.6×10^{-6} ergios, y a 3.827×10^{-14} calorías.¹⁴

La unidad de dosis absorbida se denomina Gray (Gy), 1 Gy corresponde a una energía absorbida de 1 J/kg de material. Una dosis absorbida de 1 rad es una energía de deposición de 10^{-2} J/kg; es decir, $1\text{Gy} = 1 \text{ J/Kg} = 100 \text{ rad}$.

1.2.7 Rendimiento radioquímico.

La energía unitaria 1 kw h es igual a 6.24×10^{23} eV, mientras una dosis de 1 kGy (0.1 Mrad) representa, por definición, una absorción de 1 J/g (0.624×10^{19} eV/g).^{14,15}

El rendimiento radioquímico para una reacción específica, G(reacción), se define como el número medio de reacciones de un tipo específico, que se llevan a cabo en el material irradiado por cada 100 ev de energía absorbida.

1.3 Química de las radiaciones en los polímeros.

La interacción de radiaciones de mayor energía con la materia se lleva a cabo por medio de tres procesos principales:¹⁴

- La reacción con el núcleo, que produce un nuevo arreglo nuclear o estructural
- El desplazamiento del núcleo que da origen a un nuevo arreglo atómico o molecular, y
- La interacción con los orbitales electrónicos, en el que no se presenta cambio en la estructura nuclear y no ocurren rearrreglos atómicos, pero en cambio se generan especies químicas reactivas.

El objetivo de la química de radiaciones se dirige principalmente a los cambios químicos resultantes de este último efecto.¹⁴

Al estudiar los efectos de la radiación en los polímeros se deben considerar diferentes etapas:

1. La absorción de energía genera radicales libres y con menor frecuencia iones
2. Los radicales libres y especies iónicas reaccionan entre sí, para generar entrecruzamientos o bien ocasionar rompimientos de cadena u otros cambios químicos
3. El resultado de esos cambios químicos se traduce en cambios en las propiedades del material, principalmente en sus propiedades físicas.

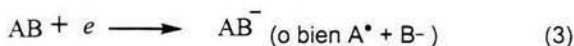
1.3.1 Producción de especies reactivas.

La interacción primaria de radiación con la materia lleva a la formación de iones positivos y/o moléculas excitadas. Así, en un medio constituido de moléculas de una sustancia AB, los eventos químicos primarios por radiación pueden describirse como:¹⁵



Los electrones desplazados en la reacción (1) poseen energía cinética suficiente para ionizar y excitar otras moléculas, AB. Finalmente, los electrones que han perdido la mayor parte de su

energía pueden unirse a una molécula neutra, o bien recombinarse con un ion positivo, para dar origen a una molécula excitada.



Las moléculas excitadas formadas en las reacciones 2 y 4 pueden disociarse para formar radicales libres:



Los iones y radicales libres formados son los responsables de la mayoría de los cambios químicos observados.

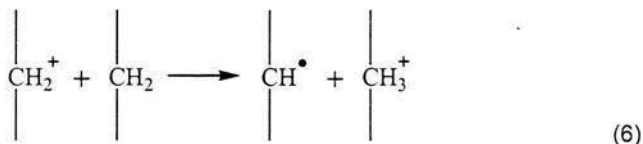
Si la sustancia irradiada es un sólido, estos intermediarios reactivos permanecen atrapados a menudo durante un tiempo considerable después de la irradiación y dan origen a transformaciones químicas posteriores.

El oxígeno juega un papel principal en los procesos inducidos por radiación. Si está presente durante la irradiación o en contacto con la sustancia después de la irradiación, pueden generarse otro tipo de especies reactivas, los peróxidos.

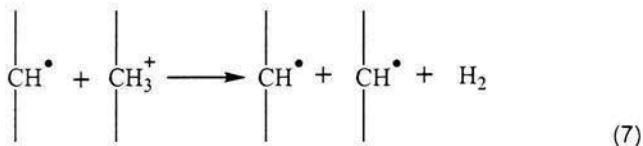
Especies iónicas ^{15,16}

Existe poca información a cerca del papel que juegan los iones en las transformaciones que ocurren en los polímeros irradiados, lo que ha dado lugar a numerosas especulaciones. La mayoría de los mecanismos de reacciones iónicas que han sido sugeridos, se basan en extrapolar la conducta conocida de fragmentos iónicos en el espectrómetro de masa. Así, se han propuesto reacciones como:

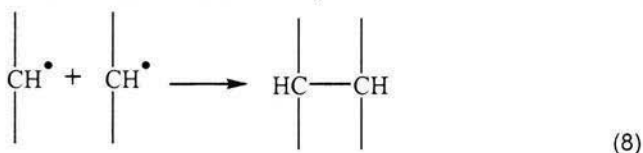
Transferencia del protón



Neutralización



Esta última reacción conlleva a la formación de dos radicales poliméricos adyacentes que normalmente se recombinan para formar un entrecruzamiento:



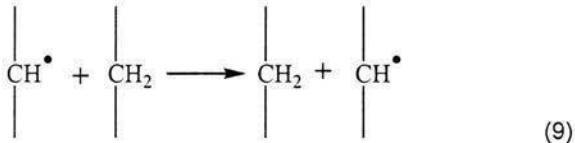
Las especies iónicas están indudablemente presentes en los polímeros irradiados y persisten durante un tiempo considerable después de la irradiación. Esto se demuestra por la conductividad radiación-inducida observada en la mayoría de los aislantes plásticos y por el decaimiento lento de esta conductividad que todavía puede observarse varios meses después de la irradiación.

El hecho de que los iones pueden inducir reacciones químicas en los sólidos orgánicos irradiados, se demuestra claramente por la reacción de ciertos monómeros cristalinos, que solamente polimerizan en presencia de catalizadores iónicos.

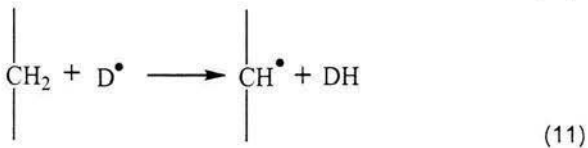
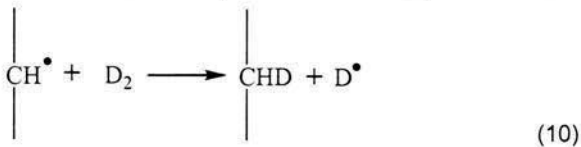
Radicales libres¹⁵

Los radicales libres se producen en la radiólisis de todas las moléculas orgánicas, y en el caso de sólidos, permanecen atrapados en la sustancia después de la irradiación. El valor real de la concentración de radicales atrapados depende fuertemente del estado físico del polímero dado que este determina la movilidad de los radicales en el medio.

La combinación de dos radicales implica varios problemas algunos de los cuales aún no se han resuelto satisfactoriamente. Si los radicales se producen en pares, o por un mecanismo de átomo de hidrógeno, se combinarían casi instantáneamente a las temperaturas ordinarias. Por otro lado, los radicales distribuidos al azar en un polímero sólido son estables y sólo pueden encontrarse si se transportan largas distancias a través del sólido. La migración física en un polímero parece improbable debido a las bajas velocidades de difusión de las macromoléculas; por ello, se han sugerido varios procesos químicos que permiten la migración eficaz de radicales, entre ellos:



Más recientemente se ha establecido que las moléculas de hidrógeno (el deuterio) se intercambian con el polímero irradiado, por medio de las siguientes reacciones.



La migración química "simple" vía transferencia de hidrógeno, es un proceso lento a temperatura ambiente dado que esta reacción requiere una energía de activación de 10 kcal. por mol para los hidrocarburos alifáticos.

Una explicación alternativa puede darse considerando un proceso químico que involucra a las especies iónicas de larga duración, presentes en los polímeros irradiados y qué podría detonar simultáneamente al intercambio de hidrógeno y la migración radical libre. Sin embargo, cualquier proceso de este tipo sería de carácter especulativo en la actualidad.

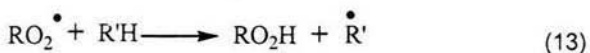
Peróxidos. ^{15,16}

Si un polímero se irradia en presencia de oxígeno, los radicales libres producidos son rápidamente convertidos en los radicales peróxidos.



El destino final de estos radicales depende en gran medida de la naturaleza de la sustancia irradiada, así como de varios parámetros físicos del experimento; como la temperatura, velocidad de dosificación y la dosis total. Las dos reacciones principales que involucran a los radicales peróxidos son:

Abstracción de Hidrógeno



qué origina un proceso de peroxidación en cadena, dado que R' será rápidamente convertida en R'O₂ por la reacción 12.

Recombinación



Estas dos reacciones compiten. La reacción 13 requiere una energía de activación significativa y por consiguiente se favorecerá a temperaturas elevadas y en polímeros que contienen enlace hidrógenos terciarios. También puede ocurrir a dosis bajas cuando la concentración de RO₂[•] es demasiado pequeña para favorecer una recombinación. Esta reacción es responsable del proceso de autoxidación que se presenta en ciertos polímeros a dosis de radiación reducidas. Recíprocamente, la reacción 14 tendrá lugar a temperaturas bajas y dosis elevadas y aplicará principalmente a polímeros lineales, no sustituidos.

Los dos productos formados en las reacciones 13 y 14; hidroperóxidos y diperóxidos, respectivamente exhiben propiedades diferentes, lo que hace viable asignar un mecanismo de reacción a un proceso de peroxidación dado, si es posible establecer la naturaleza del peróxido resultante.

1.3.2 Cambios químicos inducidos por radiación.

Cuando un polímero se irradia, se forman centros reactivos, resultado de la excitación o ionización de átomos, en una concentración proporcional a la dosis local. Sin embargo, las reacciones químicas estabilizantes asociadas que siguen, son proporcionales a la concentración local de reactantes. Dado que la concentración de reactantes difiere por la

localización, la relación resultante de reacciones químicas de estabilización se hace heterogénea.¹⁵

La radiación normalmente afecta a los polímeros en dos maneras básicas: rompimiento de cadenas o degradación, y entrecruzamiento o recombinación de las macromoléculas. Con frecuencia, los dos mecanismos ocurren a la par, pero comúnmente predomina uno de ellos dentro de un polímero específico. La relación resultante entre entrecruzamiento y rompimiento de cadena, variará de un polímero a otro y hasta cierto punto de una sección a otra del mismo material, con base en la composición química y morfología del polímero, la dosis total de radiación absorbida y la velocidad de dosificación. La proporción también se afecta significativamente por el ambiente presente durante la irradiación (sobre todo la presencia o ausencia de oxígeno), y el ambiente de almacenamiento postirradiación (la temperatura y oxígeno).^{15,19}

Se ha observado que en los polímeros con cadenas (esqueleto) carbono-carbono generalmente predomina el entrecruzamiento, si los carbonos tienen uno o más átomos de hidrógeno; mientras que el rompimiento de cadenas es más significativo en los polímeros con cadena de carbonos tetra-sustituídos. También por regla general, los polímeros que contienen moléculas aromáticas son más resistentes a la degradación, que los polímeros alifáticos; esto es cierto sin importar si el grupo aromático forma parte o no de la cadena principal.^{15,19,20}

Degradación (rompimiento) en polímeros lineales.

La degradación por radiación consiste en un rompiendo aleatorio de los enlaces en la cadena principal del polímero, lo que reduce gradualmente su peso molecular. Los polímeros que contiene unidades -CRR-, donde cada átomo de carbono en la cadena principal está totalmente sustituido, con frecuencia se rompen por radiación. Como resultado del rompimiento de cadenas, pueden aparecer fragmentos de muy bajo peso molecular, desprendimiento de gases y enlaces no saturados.^{18,19}

Entrecruzamiento.

El entrecruzamiento es el proceso donde dos cadenas de polímero se unen por un enlace químico. Los polímeros que se construyen con unidades -CH₂-CHR-, con al menos un átomo

de hidrógeno en cada átomo de carbono en la cadena principal pueden ser entrecruzados por radiación. El entrecruzamiento ocasiona un aumento en el peso molecular, una reducción en la solubilidad y el aumento en el punto de fusión del polímero. El entrecruzamiento también produce cambios dramáticos en las propiedades físicas, como un aumento inicial en la resistencia a la tensión, disminución de la resistencia al impacto y al incrementar la dosis, el polímero se vuelve quebradizo.¹⁸⁻²⁰

Las moléculas de polímero con peso molecular bajo pueden entrelazarse entre ellas de varias formas, sin embargo el entrecruzamiento al azar es el que se ha estudiado más frecuentemente. Las moléculas pueden unirse mediante una cadena pequeña o series de enlaces cortos, distribuidos al azar a lo largo de la cadena principal. También es posible que tengan un enlace en el extremo de la cadena o bien entrecruzamientos en arreglos como escalera, peine u otros.

Para el entrecruzamiento simple inducido por radiación, el número de enlaces entrecruzantes, distribuidos al azar, es proporcional a la dosis en un intervalo muy amplio. A dosis de radiación y densidad de entrecruzamiento bajas, hay un aumento en el peso molecular promedio, sobre todo en los promedios altos, dado que entre más grande sea la molécula, es más probable que intervenga en el entrecruzamiento.

Cuando la dosis se incrementa, hay mayor oportunidad de que los entrecruzamientos se den entre partes diferentes de la misma molécula, por lo que los enlaces no disminuirán el número de moléculas independientes. La naturaleza de la configuración molecular crece en complejidad lo que dificulta expresar estos cambios en un modelo simple. Un cambio dramático ocurre una vez que la densidad de entrecruzamientos excede el valor crítico, conocido como el punto de gelación, momento en que empieza a formarse entre las moléculas, una red tridimensional insoluble.

1.3.3 Cálculo de $G(x)$ y $G(s)$.

El rendimiento de entrecruzamiento $G(x)$ y de rompimiento de cadenas $G(s)$ pueden determinarse por la medición de los cambios en peso molecular por irradiación. Las teorías estadísticas para describir los cambios en el peso molecular han sido definidas por varios autores considerando diferentes tipos de distribuciones iniciales.

Cuando ocurren simultáneamente el entrecruzamiento y rompimiento de cadena, los cambios en el peso molecular, para todo tipo de distribución inicial se define como:²¹

$$\frac{Mn}{Mn_0} = \frac{1}{[1 + u(y - x)]}$$

y para distribuciones al azar

$$\frac{Mw}{Mw_0} = \frac{1}{[1 + u(y - 4x)]}$$

donde Mn y Mw son los pesos moleculares número y peso promedio respectivamente y Mn_0 y Mw_0 son sus valores iniciales, u es el valor del grado de polimerización promedio, x es el número de entrecruzamientos por unidad estructural y y es el número de rompimientos de cadena por unidad estructural.

$G(x)$ y $G(s)$ Pueden calcularse a partir de las siguientes ecuaciones:²¹

$$G(x) = \frac{100N_A x}{D}$$

$$G(s) = \frac{100N_A y}{D}$$

Donde N_A es el número de Avogadro y D es la dosis de irradiación en eV/g.

1.4 Estado del Arte.

1.4.1 Irradiación de polímeros.

El uso de la radiación ionizante como la fuente principal de energía para la síntesis y modificación de materiales poliméricos es en la actualidad un campo de investigación altamente recurrido, ya que ha probado ser un proceso viable económica y técnicamente, además de que los avances logrados en sus aplicaciones han alcanzado gran impacto económico y social.^{14,15,22}

La importancia de la radiación ionizante en la modificación de las propiedades de los polímeros; se debe particularmente a que los cambios que origina se llevan a cabo en materiales en estado sólido, contrariamente a lo que ocurre en las reacciones químicas y térmicas que se llevan a cabo en el material fundido. Cualquier cambio en las características o desempeño de los materiales provocado por la radiación es gobernado por la relación estructura-propiedades que son análogas a aquellas generadas por los procesos químicos y térmicos.^{22,23}

Cuando la radiación ionizante atraviesa un material, deposita una cantidad de energía tal que puede generar un número considerable de especies químicas muy reactivas que son el origen de procesos complicados entre los que se incluyen polimerización, entrecruzamiento, injerto, cambios de saturación, rompimiento de cadenas (degradación), oxidación y otros derivados. La gran ventaja de la radiación ionizante es que permite generar estas especies reactivas 'in-situ' y de una manera muy precisa. Es decir, el número total de especies reactivas puede controlarse a partir de la dosis de radiación suministrada al material.²³

Actualmente la irradiación de polímeros está utilizándose ventajosamente en campos como la industria, la agricultura y la medicina, en aplicaciones como:

Esterilización de Productos Médicos. Se emplea para esterilizar productos que no puedan ser esterilizados por calor o vapor, principalmente material de plástico desechable. Algunas de las ventajas de la esterilización por radiación son: Es conveniente para la esterilización de una variedad de materiales, penetra cada parte de un producto o cualquier tipo de empaque, es seguro para el medio ambiente y para el usuario, los productos esterilizados por radiación pueden usarse inmediatamente después de la esterilización.²³

Preservación de alimentos empacados. La radiación ionizante constituye una herramienta útil para la conservación de alimentos. Este proceso destruye las bacterias dañinas, insectos y larvas retrasa la maduración y deterioro. Los productos irradiados son seguros y sanos, su calidad se mejora y su vida de anaquel se extiende. La comida tratada con radiación puede embarcarse, guardarse o servirse inmediatamente después de procesar.²³

Polimerización. La polimerización es el proceso para la formación de macromoléculas (polímeros) a partir de monómeros o moléculas pequeñas. Los radicales libres y las especies iónicas normalmente son los iniciadores de la polimerización de la cadena. Estas especies pueden producirse fácilmente por radiación ionizante. La polimerización inducida por radiación es una técnica limpia, no requiere de ningún químico, ni genera residuos no deseados y puede llevarse a cabo a cualquier temperatura y velocidad de dosificación.^{14,15,23}

Entrecruzamiento. Es el efecto más importante de la irradiación de polímeros y tiene el mayor número de aplicaciones porque normalmente puede mejorar las propiedades mecánicas y térmicas así como la estabilidad química, medioambiental y a la radiación, tanto para materiales

moldeados como a granel. Algunos ejemplos de aplicaciones son alambre y cable, productos termoencogibles, neumáticos, tuberías plásticas, espumas plásticas, hidrogeles.^{19,20,23}

Curado. El curado representa una combinación de polimerización y entrecruzamiento inducidos por radiación. El curado inducido por radiación presenta muchas ventajas como la reducción o eliminación de compuestos orgánicos volátiles, mayor velocidad de reacción, se lleva a cabo a temperatura ambiente (lo que reduce considerablemente esfuerzos internos) y permite un buen control de proceso.^{18,23}

Los materiales que han sido investigados de manera más profunda en lo que refiere a su modificación inducida por radiación ionizante, están en Polietileno^{24,25}, Polipropileno²⁵, Poli (cloruro de vinilo), Poli (tetra fluoro etileno), Poliamidas²⁶, Poli(metil meta acrilato) y algunos hules²⁷.

Aunque en los pasados cincuenta años se ha llevado a cabo una intensa investigación y desarrollo para el procesamiento de polímeros por radiación y hoy en día existen muchas aplicaciones comercializadas exitosamente, esta tecnología tan versátil todavía presenta un gran potencial en nuevas aplicaciones a futuro. Como un medio útil para modificar materiales poliméricos, el procesamiento por radiación representa una manera barata, eficaz y segura de proporcionar un valor agregado a los polímeros de gran volumen, de especialidad, de ingeniería y de alto desempeño.

1.4.2 Irradiación de poliésteres.

En el caso de los poliésteres, aunque se trata de materiales de gran aplicación comercial, en la actualidad, no se cuenta con información suficiente acerca de cómo se modifican sus propiedades al ser tratados con radiación ionizante.

Sobre la irradiación del PET, existen algunos antecedentes documentados, mientras que sobre la irradiación del PBT y PEN, la información existente se limita a los listados de estabilidad a la irradiación²⁸, así como algunos estudios de rendimiento de gases efectuados recientemente.

La mayor parte de investigación reportada para el PET se desarrollo durante la década de 1960 a 70 por un grupo de científicos del Laboratorio Camille Dreyfus en Carolina del Norte, bajo la dirección de D.T. Turner y D. Campell.

Entre las investigaciones efectuadas por el grupo Turner se encuentra un estudio por ESR de una serie de muestras irradiadas de PET, orientado a definir la naturaleza de los radicales libres formados por efecto de la irradiación, como parte del cual se definieron los rendimientos radioquímicos de dichos radicales²⁹. También se efectuó un análisis de las reacciones de los radicales libres que se llevan a cabo una vez que ha concluido el proceso de irradiación, lo que brinda un panorama general del efecto de las reacciones post irradiación en los cambios estructurales del material.³⁰

En la misma década D.E. Kline y J.A. Sauer,³¹ estudiaron el efecto de la radiación nuclear sobre las propiedades dinámico mecánicas del PET, concluyendo que la radiación modifica, además de las propiedades térmicas, las propiedades de fricción del material.

En publicaciones subsecuentes se reportó un análisis de cómo contribuye la dosis de radiación ionizante a la formación de una red entrecruzada en el PET, estudio que presenta una comparación entre el efecto de la irradiación con electrones acelerados y el efecto de una radiación gamma, sobre la reticulación del material³². Así como el primer estudio de rendimiento de gases y grupos carboxílicos, producto de la irradiación del PET con rayos gamma, lo que sentó las bases para definir el mecanismo de degradación inducido por irradiación³³.

A últimas fechas el estudio del efecto de la irradiación ionizante sobre los poliésteres de importancia comercial ha adquirido mayor relevancia lo que se refleja en los trabajos efectuados por Gehring, Buttafava, Navarro y Tenorio-Burillo.

J. Gehring³⁴, publicó en 2000 una compilación de la información referente a los éxitos industriales alcanzados para el entrecruzamiento industrial de los plásticos de ingeniería, entre los que destaca el PBT, haciendo énfasis especial en la mejora de sus propiedades mecánicas.

Buttafava A., et.al.³⁵ reportaron en 2002 los cambios estructurales registrados en el PET comercial tratado con radiación gamma, concluyendo la existencia de un proceso de degradación por rompimiento de cadenas.

Tenorio-Burillo³⁶ presentaron también en 2003, un estudio muy detallado a cerca del efecto de la radiación por electrones acelerados sobre el PET de alto peso molecular, en el que se presenta información contundente del proceso de degradación que sufre el material.

Finalmente, Navarro³⁷ llevó a cabo en 2003, una investigación de los productos gaseosos formados por irradiación gamma de PET, PBT y PEN en vacío y determinó el rendimiento radioquímico de la producción de gases para cada material, además de establecer el orden de estabilidad a la radiación entre ellos.

Sin embargo, con relación a la irradiación del PET, a lo largo del presente trabajo se observa que entre las investigaciones documentadas existe controversia en puntos tan críticos como las modificaciones estructurales y los cambios en las propiedades térmicas inducidos por radiación.

Lo anterior, aunado a la escasez de información referente a la irradiación del PBT y PEN, hace necesario llevar a cabo un análisis minucioso a fin de precisar en lo posible, cómo se modifica la estructura de los poliésteres al ser tratados con diferentes dosis de radiación, así como cual es el efecto de estos cambios estructurales sobre sus principales propiedades físicas y químicas, que puedan ser determinantes para pronosticar cuál será su desempeño en aplicaciones o procesos específicos.

1.5 Técnicas de caracterización.

1.5.1 Viscosimetría. ^{38,39}

La viscosidad es una propiedad de los fluidos que caracteriza su resistencia a fluir, debida a las fuerzas de fricción entre capas de fluido que se desplazan a diferente velocidad.

En el caso de una disolución, la viscosidad (al igual que muchas otras propiedades), depende no sólo de la naturaleza de los materiales mezclados, sino también de la cantidad presente de cada uno de ellos en la mezcla. Un ejemplo particularmente importante se presenta al medir la viscosidad de la solución de un material polimérico en un solvente de moléculas pequeñas.

En la práctica se puede describir la dependencia viscosidad-concentración de manera general a partir de la fórmula empírica de Mark-Houwink

$$[\eta] = K M^{\alpha}$$

donde K y α son dos parámetros que dependen del solvente y polímero de estudio. Una vez que K y α se conocen por una combinación de polímero y solvente, es posible usar la viscosidad intrínseca para determinar la masa molar promedio de un material.

Tratamiento de datos.

El viscosímetro capilar es conceptualmente simple: el tiempo que toma un volumen de solución del polímero para fluir a través de un capilar delgado se compara con el tiempo de flujo del solvente puro. El tiempo de flujo es proporcional a la viscosidad e inversamente proporcional a la densidad del fluido.

$$\eta_{\text{solvente}} = \frac{t_{\text{solvente}}}{\rho_{\text{solvente}}} \qquad \eta_{\text{sol'n}} = \frac{t_{\text{sol'n}}}{\rho_{\text{sol'n}}}$$

Se define la viscosidad relativa como la relación $\eta_{\text{sol'n}} / \eta_{\text{solvente}}$. Para la mayor parte de los polímeros a las concentraciones de interés, $\rho_{\text{sol'n}} / \rho_{\text{solvente}} \approx 1$. Así que, en una aproximación muy buena, la viscosidad relativa es una proporción de tiempo simple:

$$\eta_{\text{rel}} = t_{\text{sol'n}} / t_{\text{solvente}}$$

También se define una viscosidad específica, que se refiere al cambio fraccionario en la viscosidad por adición de polímero al solvente:

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\eta_{\text{sol'n}} - \eta_{\text{solvente}}}{\eta_{\text{solvente}}}$$

La viscosidad intrínseca se determinó por el método gráfico a partir de la viscosidad específica y la viscosidad inherente, mediante la relación

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c}$$

1.5.2 Cromatografía por Permeación en Gel (GPC).⁴⁰

Cuando tratamos con polímeros comunes, no es posible hablar de un peso molecular único, sino más bien de una distribución de pesos moleculares. Normalmente se habla de un peso molecular promedio y se describe la distribución de pesos moleculares alrededor del promedio. El principio de la GPC consiste en hacer pasar una solución que contiene el polímero de interés a través de una columna empacada con un material poroso. Debido a la difusión, el polímero intenta entrar en los poros del material del empaque, pero sólo las moléculas de menor tamaño

pueden entrar en los poros. De esta manera, las moléculas grandes viajan rápidamente a través del volumen libre, mientras que las moléculas pequeñas viajan a través del material de empaque poroso, se detienen a lo largo de la columna y la abandonan en último lugar. A partir del tiempo que toma una molécula en salir de la columna, es posible aproximar de manera confiable su peso molecular.

La GPC no es un método absoluto, ya que no se mide la masa sino el volumen hidrodinámico de las moléculas del polímero, es decir, cuánto espacio ocupa una macromolécula cuando se encuentra en solución. Es posible aproximar el peso molecular de los resultados obtenidos de este análisis a partir del conocimiento de la relación exacta entre el peso molecular y el volumen hidrodinámico para el estándar de calibración.

1.5.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).⁴¹

La resonancia magnética nuclear, o NMR, es un fenómeno que ocurre cuando se sumergen los núcleos de ciertos átomos en un campo magnético estático y posteriormente se exponen a un segundo campo magnético oscilante. Algunos núcleos experimentan este fenómeno y otros no, dependiendo de si poseen que una propiedad llamada spin.

El spin es una propiedad fundamental de las partículas subatómicas debida a su naturaleza como carga eléctrica y masa. El spin se expresa en múltiplos de 1/2 y puede ser + o -. Los electrones, protones y neutrones no apareados poseen spin de 1/2. Cuando dos o más partículas con spin que tienen señales opuestas pueden eliminar las manifestaciones de spin. Casi todos los elementos de la tabla periódica tienen un isótopo con un spin nuclear diferente de cero, pero la RMN sólo puede realizarse en isótopos cuya abundancia en la naturaleza es tal que puedan ser detectados, entre ellos: hidrógeno, carbono y nitrógeno.

Cuando un protón se somete a un campo magnético externo, su vector spin se alinea con el campo externo, como un imán. Hay una configuración de energía baja donde los polos del spin se alinean N S-N S con respecto al campo magnético y una configuración de alta energía cuando el spin toma una alineación N N-S S. El protón puede sufrir transiciones entre los dos niveles de energía, debido a la absorción de un fotón. Una partícula en el estado más bajo de energía absorbe un fotón para alcanzar el estado de energía superior. La energía de este fotón debe coincidir exactamente con la diferencia energética entre los dos estados.

La señal de espectroscopia de NMR es el resultado de la diferencia entre la energía que absorben los spins que hacen una transición del estado más bajo de energía al estado de energía superior y la energía emitida por los spins que simultáneamente hacen una transición del estado de energía superior al más bajo estado de energía. La señal es proporcional a la diferencia de la población entre los dos estados.

Debido a que las frecuencias de resonancia para cada núcleo son una consecuencia de sus ambientes moleculares diferentes, la espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una herramienta confiable para elucidar la estructura química de un material, sin embargo también es usada para determinar la estereorregularidad e isomerismo de los materiales poliméricos.

1.5.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible.⁴²

El espectro electromagnético incluye radiaciones con longitudes de onda que van desde los ángstrom (como los rayos gamma y rayos X), hasta los metros (como las microondas y las ondas de radio). La región visible del espectro comprende longitudes de onda entre 380 y 800 nm, con energías de fotón entre 36 y 72 kcal/mol, y la región ultravioleta cercana, por encima de 200 nm, extiende este intervalo de energía hasta 143 kcal/mol. Estas energías son suficientes para promover o excitar un electrón molecular a un orbital de mayor energía. Existen varios tipos de excitaciones electrónicas, que pueden ocurrir en moléculas orgánicas, figura 6. Sin embargo sólo las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ se alcanzan por las energías disponibles en el intervalo UV-Vis.

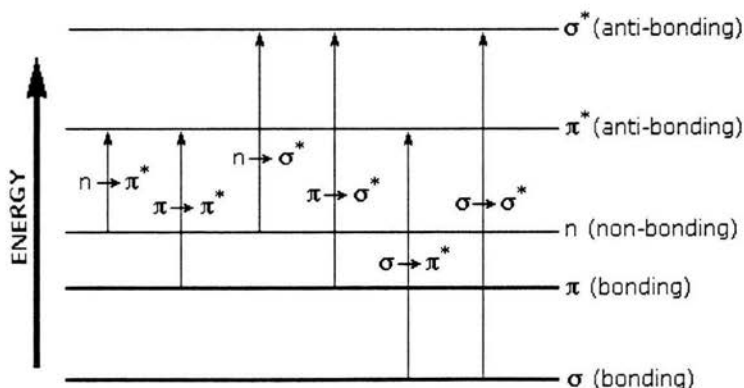


Figura 6. Transiciones electrónicas posibles en las moléculas orgánicas.

Cuando una muestra de material orgánico se expone a la luz que posee la energía que coincide con una transición electrónica dentro de sus moléculas, parte de la energía luminosa se absorbe y el electrón se promueve a un orbital de mayor energía. El espectrómetro óptico, registra la longitud de onda en la que tuvo lugar la absorción, así como el grado de absorción para cada longitud de onda. La absorbancia de una muestra será proporcional al número de moléculas absorbentes que contenga. El espectro resultante se presenta como una gráfica de absorción contra longitud de onda.

Las moléculas diferentes absorben radiación en longitudes de onda diferentes. El espectro de absorción de una muestra mostrará varias bandas características de los grupos funcionales que constituyen sus moléculas. Los grupos funcionales que absorben luz reciben el nombre de cromóforos.

1.5.5 Espectroscopia de Infrarrojo.⁴³

La espectroscopia es el estudio de la interacción de radiación electromagnética con la materia. Las diferentes regiones del espectro electromagnético proporcionan diferentes tipos de información como resultado de las tales interacciones. La porción de radiación infrarroja útil para el análisis de compuestos orgánicos se encuentra en un intervalo de longitud de onda de 2,500 a 16,000 nm, con una frecuencia entre 1.9×10^{13} y 1.2×10^{14} Hz. Las energías de fotón, asociado con esta sección del infrarrojo (del orden de 1 a 15 kcal/mol), no son lo suficientemente grandes para excitar los electrones de la materia, pero pueden inducir un movimiento vibracional de los enlaces covalentes entre los átomos y grupos funcionales.

Los requisitos previos para que ocurra una absorción infrarroja son que la frecuencia de la radiación debe ser igual a la frecuencia de vibración de enlace entre dos átomos de la molécula y que el momento dipolar de la molécula debe sufrir un cambio cuando tiene lugar la vibración molecular. Si se reúnen estas condiciones, entonces la molécula absorberá la energía del haz infrarrojo que la atraviesa.

La complejidad de un espectro en la región de 1450 a 600 cm^{-1} dificulta la asignación de bandas de absorción y dado que en este intervalo se observan modelos únicos para cada compuesto, se le conoce normalmente como región de huella digital. La región de bandas de absorción

entre los 4000 y 1450 cm^{-1} se debe normalmente a las vibraciones por estiramiento de unidades diatómicas y por ello se conoce como región de frecuencias de grupo.

La espectroscopia por IR es útil para determinar la concentración de grupos terminales en una muestra de polímero particularmente cuando la medición de propiedades, también es de gran utilidad para determinar la naturaleza de los cambios estructurales en polímeros, por ejemplo el proceso de degradación.

1.5.6 Análisis Térmico.

1.5.6.1 Termogravimetría.⁴⁴

La termogravimetría es una técnica en la que se determina el cambio en la masa de una muestra como función de la temperatura o el tiempo. Los cambios de masa detectables en una termobalanza son:

- Cambios físicos. Sublimación, vaporización, absorción, desorción y adsorción.
- Cambios químicos. Todas aquellas reacciones en las que esté presente un gas ya sea como producto o reactivo.

Se efectuó el análisis termogravimétrico a fin de determinar si por efecto de la irradiación se modificaron, y en que proporción, las temperaturas de degradación de los tres polímeros de estudio. Los resultados obtenidos proporcionaron la base para definir las condiciones, para efectuar el análisis dinámico-mecánico.

1.5.6.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).⁴⁴

La DSC, es una técnica utilizada para determinar las transiciones energéticas que tienen lugar en un material, en función de la temperatura y/o el tiempo. Tales mediciones proporcionan información cualitativa y cuantitativa, acerca de los cambios físicos y químicos que involucran procesos endotérmicos y exotérmicos, así como cambios en la capacidad calorífica del material.

Por este método es posible determinar entre otros cambios: temperaturas de transición (transición vítrea, fusión, cristalización), determinaciones de pureza, estabilidad termo oxidativa, cinética de reacciones, absorción, desorción y % de cristalización.

1.5.6.3 Análisis Dinámico Mecánico (DMA).^{45,46}

El DMA es una técnica de gran utilidad para la caracterización de materiales, que suministra información acerca de sus propiedades mecánicas (viscosidad, elasticidad, rigidez), así como de transiciones térmicas secundarias o terciarias. El principio del DMA es una carga oscilatoria que se aplica a una muestra, analizando la respuesta del material a esa carga, efectuando la medición de cuatro magnitudes: temperatura, carga (esfuerzo), posición de la sonda (tensión) y tiempo o ángulo de fase (δ). El DMA difiere de otras técnicas de determinación de propiedades mecánicas, en que trabaja dentro de la región viscoelástica lineal, lo que lo hace un método más sensible.

Cuando se aplica esfuerzo a un material viscoelástico, la tensión en respuesta se conoce como tensión compleja. El módulo complejo es una medida de la resistencia global a la deformación, que involucra al módulo de almacenamiento y al módulo de pérdida.

$$E^* = E' + iE''$$

El módulo del almacenamiento es una medida de la elasticidad del material, mientras que el módulo de pérdida el módulo de la porción viscosa del material.

Tangente δ es una medida de la relación que existe entre el módulo de pérdida con respecto al módulo de almacenamiento, $\tan \delta = E''/E'$.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1 Materias primas.

Los materiales empleados en el desarrollo de la presente investigación incluyen básicamente las resinas poliéster, sometidas al proceso de irradiación gamma, así como una serie de solventes requeridos para preparar las soluciones necesarias para la caracterización por técnicas espectroscópicas, de los polímeros antes y después del proceso de radiación. La lista de los materiales utilizados, así como sus principales propiedades se presenta en las tablas 7.

Polímero	Proveedor	Mw (g/gmol)	I. V. (dl/g)	d (g/cm³)	Tg (°C)	Tm (°C)
Poli (Tereftalato de butileno) PBT	Aldrich	-----	0.76	1.31	46	228
Poli (Tereftalato de etileno) PET	Celanese	32 162	0.79	1.36	80.3	249.7
Poli (2,6 Naftalen dicarboxilato de etileno) PEN	Eastman	24 538	0.51	----	121.6	274.8

Tabla 7 A. Resinas poliéster.

Nombre	Fórmula semidesarrollada	Proveedor	Propiedades Físicas
Tetracloroetano	Cl ₂ CHCHCl ₂	Aldrich	M.p. (°C) -44 B.p. (°C) 146.5 ρ (g/cm ³) 1.586 Pureza % 99+
Fenol	C ₆ H ₅ OH	Baker	M.p. (°C) 94.11 B.p. (°C) 41 ρ (g/cm ³) 1.071 Pureza % 98
Acido dicloroacético	Cl ₂ CHCO ₂ H	Aldrich	M.p. (°C) -2.5 B.p. (°C) 168.4 ρ (g/cm ³) 1.25 Pureza % 99+

Nombre	Fórmula semidesarrollada	Proveedor	Propiedades Físicas
Acido Trifluoroacético	F ₃ CCO ₂ H	Aldrich	M.p. (°C) -15.4 B.p. (°C) 72.4 ρ (g/cm ³) 1.48 Pureza % 99+
Cloroformo deuterado	CDCl ₃	Aldrich	M.p. (°C) -63.5 B.p. (°C) 62 ρ (g/cm ³) 1.484 Pureza % 99+

Tabla 7 B. Solventes

2.2 Irradiación de las muestras.

2.2.1 Descripción del equipo.

Para llevar a cabo la irradiación de las muestras de los polímeros, se empleó el irradiador Gammabeam 651 PT, fabricado por Nordion International Inc., con una fuente de rayos gamma del isótopo Cobalto 60, y una actividad aproximada de 45,000 curies*. Este irradiador tiene un arreglo de nueve fuentes distribuidas en dos líneas en ángulo recto.

Las partes principales de este equipo son:

1. Fuentes de Co⁶⁰
2. Depósito de agua
3. Consola de control
4. Laberinto de acceso
5. Cámara de radiación
6. Motores para el movimiento de las fuentes
7. Extractor
8. Cuarto de compresores, planta purificadora y tablero de control

* Curie: Unidad de actividad radiactiva, equivalente a $3,7 \times 10^{10}$ becquerels, o desintegraciones por segundo, símbolo Ci. Se basa en la tasa de desintegración de un gramo de radio 226.

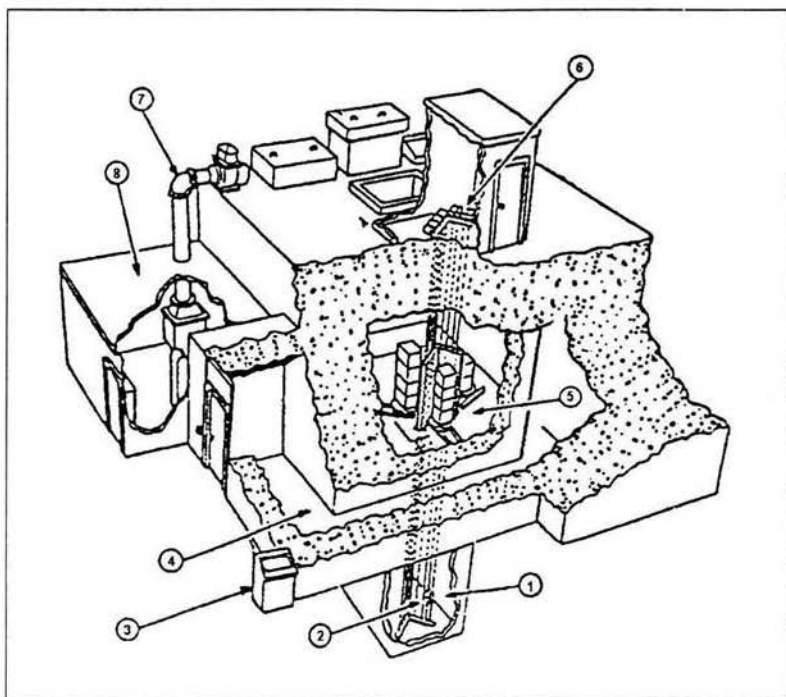


Figura 7. Esquema general del irradiador GB 651 PT

2.2.2 Irradiación.

Se prepararon un total de catorce muestras de los poliésteres de estudio, cinco de PBT, cinco de PET y cuatro de PEN, para ser irradiadas a diferentes dosis, dependiendo el tipo de material y según se lista en la tabla 8.

Debido a que los poliésteres son higroscópicos, antes de ser sometidos a cualquier tipo de procesamiento, se debe eliminar el agua retenida en su interior, ya que ésta puede producir reacciones de hidrólisis que ocasionan una degradación prematura del material. Por lo anterior, los polímeros en forma de gránulos se secaron en una estufa de vacío Cole Palmer a 110°C y un vacío de 25 in Hg, durante 5 horas.

Cada muestra se preparó depositando aproximadamente 20 g del poliéster correspondiente en gránulos y seco, dentro de una ampollita de vidrio pirex con cuello largo. Las ampollitas con

polímero fueron inyectadas con un flujo de Argón a una presión de 2 Bar, durante 15 minutos, a fin de asegurar la total eliminación del aire y posteriormente fueron selladas a la flama.

Las ampollitas selladas se colocaron dentro del equipo Gamabeam 651 PT, para ser irradiadas a diferentes dosis, entre 1 y 4 MGy, según se describe en la tabla 8. La dosificación de la radiación se efectuó a una velocidad constante de 6 kGy/h.

Número de muestra	Polímero	Dosis de radiación (MGy)
1	PBT	0 (Testigo)
2		1
3		1.5
4		2
5		2.5
6	PET	0 (Testigo)
7		1
8		1.5
9		2
10		2.5
11	PEN	0 (Testigo)
12		2
13		3.2
14		4

Tabla 8 Dosimetría de radiación para los poliésteres de estudio.

La razón por la cual se irradió el PEN a dosis más elevadas que la empleadas para el PBT y PEN, es que debido a que contiene el grupo naftaleno en su estructura, se espera que posea una mayor resistencia a la radiación y que las modificaciones importantes en su estructura sólo se presenten al exponerlo a dosis de radiación elevadas²¹.

2.3 Caracterización.

Al finalizar los periodos de irradiación, se recuperaron las muestras de los polímeros, para efectuar la caracterización correspondiente.

2.3.1 Disolución.

Se efectuaron ensayos de disolución de todas las muestras de polímero, irradiadas y sin irradiar, esto a fin de determinar como se modifica este parámetro en cada material, por efecto de la dosis de radiación suministrada y con ello formular hipótesis sobre el tipo de cambios estructurales que podemos esperar para cada poliéster. Las pruebas de disolución se llevaron a cabo de acuerdo con la siguiente metodología.

Se pesaron 0.125 ± 0.0005 gramos de cada una de las muestras de los poliésteres, en forma de gránulos, y se colocaron en un vaso de precipitados, con aproximadamente 25 ml de una mezcla de solventes Fenol/ tetracloroetano en una proporción 40/60% Volumen. Posteriormente se elevó la temperatura del sistema hasta los $80 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, aplicando agitación magnética a razón de 150 rpm.

Para cada muestra, se registró el tiempo requerido para la disolución total del material, así como las observaciones relevantes de este proceso.

2.3.2 Determinación de Peso Molecular.

2.3.2.1 Viscosimetría.

Se efectuaron pruebas de viscosimetría para determinar con base en la viscosidad intrínseca, el peso molecular de cada una de las muestras de poliésteres; esto a fin de estimar como afecta la radiación gamma, a la longitud de cadena de los polímeros de estudio.

Para la determinación de la viscosidad, se utilizó un Viscosímetro Ubbelohde 1B Cannon Instruments, sumergido en un baño de agua con control de temperatura constante Cannon Instruments 550.

Para preparar las soluciones, se pesaron 0.125g de cada muestra de polímero y se disolvieron, en aproximadamente 20 ml de solvente o mezcla de solventes correspondiente, en función del tipo de material (ver tabla 9), a una temperatura de aproximadamente 120°C y con agitación vigorosa. Una vez disuelto el material, cada solución se dejó enfriar, se filtró y se aforó con el

mismo solvente, previamente filtrado, a un volumen de 25 ml, con lo que se obtuvo una concentración de 0.5 g/dl.

Dado que los parámetros K y α , de la ecuación de Mark Houwink, se definen de manera única para un sistema polímero-solvente y para una temperatura de medición específica, en la tabla 9 se establecen además de los solventes, las temperaturas que fueron usadas para determinar la viscosidad intrínseca de cada material.

Polímero	Solvente	Temperatura	K	α
PET ⁴⁷	Fenol/ Tetracloroetano 40/60 W	25°C	1.4×10^{-3}	0.64
PBT ⁴⁸	Fenol/ Tetracloroetano 60/40 W	30°C	1.166×10^{-4}	0.871
PEN ⁴⁹	Ac. Dicloroacético	25°C	3.307×10^{-3}	0.523

Tabla 9. Constantes de Mark Houwink

A fin de obtener datos suficientes para determinar por método gráfico la viscosidad intrínseca de las muestras de polímero, cada una de las soluciones fue sometida al siguiente procedimiento.

1. Se tomaron 10 ml de solución y se colocaron en el viscosímetro Ubbelohde, dentro del baño a la temperatura especificada para cada material, el sistema se dejó en reposo por 15 minutos aproximadamente, para estabilizar la temperatura de la solución, a ± 0.5 °C la temperatura del baño.
2. Una vez que la solución se encontró a la temperatura adecuada, se cronometró su tiempo de escurrimiento, promediando entre cinco lecturas consecutivas.
3. Posteriormente, se agregaron dentro del viscosímetro 2 ml adicionales de solvente filtrado, lo que redujo la concentración de la solución original.
4. La nueva solución se dejó reposar, para homogeneizar su composición y estabilizar su temperatura, y a continuación se determinó su tiempo de escurrimiento, promediando nuevamente entre cinco lecturas consecutivas.
5. Los pasos 3 y 4 se repitieron tres veces más, con lo que se determinó la viscosidad de la solución madre y cuatro diluciones de la misma, para cada muestra de poliéster.
6. Finalmente se determinó el tiempo de escurrimiento de los tres sistemas de solventes, siguiendo los pasos 1 y 2 de este procedimiento.

2.3.2.2 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

El análisis por GPC se llevó a cabo con objeto de comprobar la variación en los pesos moleculares obtenidos por viscosimetría, además de obtener la polidispersidad de cada muestra, que es de gran importancia para calcular el deterioro químico por radiación de cada material.

Se utilizó un equipo Waters GPC Hi Temp., con una columna P 1258, recomendada para trabajar a temperaturas entre -15 a 150°C , resistente a solventes aromáticos y adecuada para separar correctamente fracciones de peso molecular entre 5×10^3 y 3×10^6 g/gmol.

El equipo se calibró con soluciones de estándares de poliestireno, con pesos moleculares en el intervalo de 1×10^3 a 2×10^6 , en m-cresol con una concentración de 0.05% peso. Las soluciones de las muestras de poliésteres se prepararon disolviendo 0.0288 g de polímero en m-cresol previamente destilado, para obtener en todos los casos una concentración de 0.05% en peso.

Las muestras y los estándares se disolvieron a una temperatura de 120°C , con agitación vigorosa (vibración dentro del equipo GPC) en un promedio de 12 horas y se inyectaron a la columna de cromatografía por triplicado, a fin de garantizar la reproducibilidad de resultados.

2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

El análisis por RMN se llevó a cabo empleando únicamente las muestras de polímeros sin irradiar y las muestras de los mismos materiales que recibieron la mayor dosis de radiación gamma, a fin de establecer, a partir de la comparación entre los espectros de los testigos y de los mismos materiales sometidos a la dosis más elevada de radiación, una hipótesis general de los cambios químicos más significativos que se llevaron a cabo en cada polímero.

Inicialmente se preparó una mezcla de solventes, Acido Trifluoroacético/Cloroformo, ambos deuterados, en proporción 30/70 en volumen. Se pesaron 20 mg de los polímeros y se disolvieron en 1 ml de la mezcla de solventes a temperatura ambiente. Las muestras en solución se sometieron a un análisis de RMN de protones, empleando un equipo Varian Unity , a una frecuencia de 300 MHz.

2.3.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible.

Un efecto común indeseable de la irradiación de algunos polímeros es la coloración (normalmente amarillamiento) debido a la formación de cromóforos específicos o centros de color en el polímero. El desarrollo de coloración que ocurre a diferentes dosis en varios polímeros y puede disminuir o aumentar con el tiempo de almacenamiento posradiación. A menudo, la coloración aparece antes que cualquier pérdida medible en las propiedades físicas del material y está directamente relacionada con la cantidad de moléculas que sufrieron alteraciones durante el proceso de irradiación.

El análisis de espectroscopia UV-Visible, se llevó a cabo para identificar la presencia de cromóforos específicos en los poliésteres irradiados. Esto a fin de complementar la información obtenida sobre los cambios estructurales inducidos por radiación en estos materiales.

Para efectuar el análisis por espectroscopia UV-Visible, con cada una de las muestras de polímero se preparó una solución con una concentración de polímero de 0.01g/dL, empleando como solvente una mezcla de fenol-tetracloroetano en una proporción 40/60 en peso. Las determinaciones se llevaron a cabo en un equipo Varian UV-VIS en modo de absorción.

2.3.5 Espectroscopia de Infrarrojo.

En el presente trabajo se utilizó la espectroscopia IR como una herramienta, para obtener información cualitativa de mayor precisión, sobre los cambios estructurales que se llevaron a cabo en los polímeros de estudio, por efecto de la radiación gamma.

Este análisis se llevó a cabo únicamente para las muestras de polímeros sin irradiar y las muestras de los mismos materiales que recibieron la mayor dosis de radiación gamma, las cuales se prepararon de la siguiente forma: los polímeros se pulverizaron, empleando un micro molino de aspas y se mezclaron con sal inerte de KBr seco, para formar una mezcla sólida muy diluida (concentración aproximada 0.01% peso). La mezcla resultante se comprimió sobre el porta muestras, para formar una pastilla compacta a través de la cual se hizo pasar el haz IR.

Las determinaciones se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Bruker IR 500 y los resultados se reportan en el modo de absorción.

2.3.6 Análisis térmico.

2.3.6.1 Termogravimetría.

La determinación se efectuó únicamente para las muestras de los poliésteres sin irradiar y las muestras de los mismos materiales que recibieron la mayor dosis de radiación, usando una Termobalanza TA Instruments TGA 2950. Se colocaron en la balanza aproximadamente 10 mg de muestra y se obtuvieron sus termogramas en un intervalo de 20 a 500°C, empleando una atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.3.6.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El análisis por DSC se llevó a cabo para todas las muestras de poliésteres, irradiados y testigos, en un equipo TA Instruments DSC 2910, en un intervalo de temperatura de 20 a 300°C, atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se utilizaron 10 mg de muestra y la referencia fue un porta muestra de aluminio vacío.

2.3.6.3 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)³⁵

Para efectuar el análisis por DMA se prepararon, por vaciado, probetas rectangulares de cada uno de los tres poliésteres sin irradiar y de las muestras de los mismos poliésteres irradiados a una dosis común de 2MGy, esto con objeto de determinar cuál de ellos sufre mayores alteraciones en sus propiedades mecánicas.

En un molde de cobre con dimensiones de 2x1x1 cm, se colocaron 2 gramos de polímero en polvo, el molde se introdujo a un horno a temperatura constante de 300°C, por espacio de 10 minutos. Posteriormente el molde se retiró del horno, permitiendo que enfriara a temperatura ambiente por medios naturales. El resultado fueron probetas de cada una de las muestras con dimensiones aproximadas de 2x1x0.2 cm, sin ninguna tensión u orientación molecular inducida.

Las probetas se analizaron en un equipo TA Instruments Q800, empleando un dispositivo de cantiliver sencillo, en el modo fuerza controlada / deformación, en un intervalo de temperatura de 30 a 180°C con una velocidad de calentamiento de 3°C/min.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

3.1 Disolución.

Los resultados de las pruebas de disolución se resumen en la tabla 10. Es importante hacer notar que los coeficientes de disolución reportados se asignaron de manera arbitraria, tomando como unidad, el tiempo mínimo requerido para la disolución del total de la muestra sin irradiar de PET.

Muestra	Tiempo aproximado de disolución (min)	Coefficiente de disolución (CD)	% de cambio en el CD inducido por radiación
PBT INICIO	45	1.1	0
PBT 1 MGy	50	1.3	15
PBT 1.5 MGy	55	1.4	27
PBT 2 MGy	65	1.6	45
PBT 2.5 MGy	70	1.7	55
PET INICIO	40	1	0
PET 1 MGy	50	1.3	10
PET 1.5 MGy	55	1.4	30
PET 2 MGy	60	1.5	50
PET 2.5 MGy	65	1.6	70
PEN INICIO	65	1.6	0
PEN 2 MGy	90	2.3	45
PEN 3.2 MGy	140	3.5	120
PEN 4 MGy	175	4.3	170

Tabla 10. Coeficientes de disolución.

Considerando únicamente la estructura química del PBT y el PET, es de suponer que el PBT sin irradiar se disuelva más rápidamente que el PET sin irradiar, en la mezcla de solventes empleados durante este ensayo. Sin embargo, en la experimentación el PET se disolvió en un tiempo menor que el PBT, lo que puede atribuirse a que como se definió en el punto 1.3.3, el PBT es un material altamente cristalino, lo que limita el acceso del solvente a las cadenas de polímero reduciendo su capacidad para disolver el material. Adicionalmente, cabe mencionar

que el tamaño de los gránulos de PBT es en promedio el doble del tamaño de los gránulos de PET, lo que le proporciona a este último una mayor superficie de contacto con el solvente, mejorando considerablemente su disolución.

Las muestras de PET irradiado se disolvieron totalmente lo que coincide con Pezdirtz G.F.²⁵, que establece que la exposición del poli (tereftalato de etileno) a electrones de alta energía, resulta en la formación de una red entrecruzada alcanzando el punto gel a dosis en el intervalo de 100-1000 Mrad; mientras que la exposición de este material en vacío a rayos γ , no deriva en la formación de red tridimensional, aun a dosis por encima de los 5000 Mrad.

En los tres polímeros de estudio, el tiempo requerido para su disolución se incrementa a la par de la dosis de radiación suministrada, lo que puede observarse claramente del análisis de los coeficientes de disolución asignados. Lo anterior, evidencia la existencia de cambios químicos o físicos considerables en cada uno de los polímeros. Estos cambios pueden presentarse directamente en la estructura química del material o bien solo puede tratarse de cambios importantes en su morfología. Durante la presente investigación, se busca definir con cierta precisión la naturaleza de estos cambios inducidos por la radiación gamma.

El incremento en el coeficiente de disolución por efecto de la irradiación se da en mayor proporción en el PEN, lo que se observa al comparar el % de cambio en el CD registrado en las muestras de PBT, PET y PEN, irradiadas a una dosis de 2 MGy; lo que nos indica que cualquiera que sea la naturaleza de los cambios internos inducidos por radiación en el PEN, estos tienen un mayor efecto en las propiedades macroscópicas del polímero, con relación a los cambios registrados en el PBT y PET.

Adicionalmente se debe mencionar que, previo a la disolución total de las muestras de PEN irradiado, se observó la formación de pequeñas regiones de gel, cuya proporción aumento en relación directa con la dosis de radiación suministrada al polímero; hecho que nos permite suponer que uno de los cambios registrados en este material por efecto de la irradiación gamma es el entrecruzamiento de sus macromoléculas.

3.2 Peso molecular.

3.2.1 Viscosimetría.

En la tabla 11, se listan los cambios registrados en el peso molecular de las muestras de los poliésteres, como función de dosis de radiación a que fueron sometidos, mientras que la figura 15, presenta claramente la tendencia que siguen estos cambios.

Muestra	Mn	%Cambio
PBT INICIO	28637	0
PBT 1 MGy	24825	-13.31
PBT 1.5 MGy	20653	-27.88
PBT 2 MGy	17524	-38.81
PBT 2.5 MGy	15176	-47.01
PET INICIO	33809	0
PET 1 MGy	22603	-33.15
PET 1.5 MGy	17320	-48.77
PET 2 MGy	14256	-57.83
PET 2.5 MGy	11073	-67.25
PEN INICIO	24632	0
PEN 2 MGy	31109	26.30
PEN 3.2 MGy	38367	55.76
PEN 4 MGy	50973	106.94

Tabla 11. Pesos moleculares por viscosimetría

En el caso del PBT y PET se observa que el peso molecular y la dosis de radiación presentan una relación inversamente proporcional; es decir, al aumentar la dosis de radiación el peso molecular de los materiales disminuye. Esto sugiere que ambos polímeros sufren rompimientos en su cadena principal por efecto de la radiación, proceso mejor conocido como deterioro o degradación.

Para el PEN, se observa que su peso molecular se incrementa al aumentar la dosis de radiación a que es sometido, lo que puede considerarse como consecuencia de un proceso de ramificación.

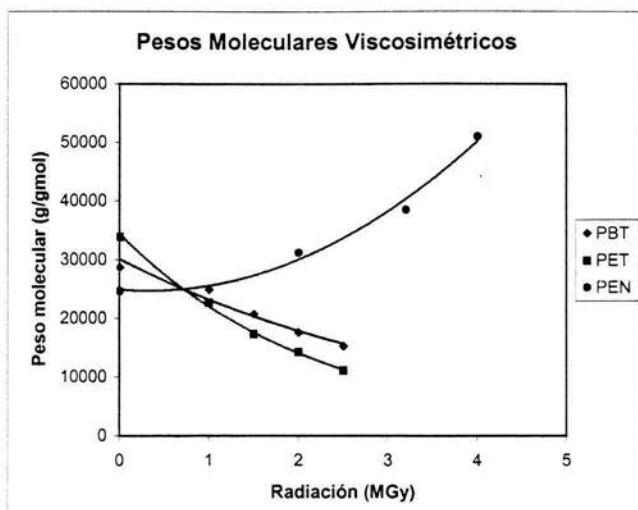


Figura 8. Tendencia de variación de pesos moleculares por viscosimetría

El cambio en el peso molecular en el PBT y PET se opone a lo establecido en Ghering J.³⁴ y Woods RJ⁵⁰, que indican que estos materiales tienen tendencia preferente al entrecruzamiento por radiación, debido a que contienen en su estructura carbonos secundarios, lo que hace suponer que su peso molecular debería aumentar por efecto de la irradiación.

Por otra parte los resultados obtenidos para el PET son acordes con lo reportado por Pezdirtz G.F.³², Buttafava A³⁵ y Tenorio LC³⁶, quienes afirman que el principal efecto que causa la radiación de alta energía en este material es la reducción del peso molecular, lo que puede considerarse como consecuencia del rompimiento de cadenas.

Con objeto de definir puntualmente la relación existente entre la estructura química de los poliésteres y el efecto de los cambios inducidos por radiación en su peso molecular, se efectuará un análisis comparativo entre polímeros de estructura homóloga.

Comparativo PBT- PET.

Ambos materiales PBT y PET contienen en su unidad estructural al grupo tereftalato, seguido de una cadena de carbonos alifáticos, que corresponden al grupo butileno (cuatro carbonos) y al grupo etileno (dos carbonos) respectivamente.

De acuerdo con los datos de estabilidad a la radiación reportados para materiales poliméricos²⁸, el PBT resiste la radiación ionizante hasta una dosis promedio de 200 KGy, valor que es considerablemente menor al registrado para el PET, al que se asigna una resistencia a la radiación hasta dosis por encima de los 1300 KGy. Este comportamiento se atribuye normalmente a la mayor proporción de carbonos alifáticos que contiene la unidad repetitiva del PBT con respecto a la del PET, ya que los hidrocarburos alifáticos poseen en general una baja resistencia a la radiación ionizante; lo anterior, considerando que los grupos tereftalato que actúan como excelentes protectores antirradiación, son comunes a las estructuras químicas de ambos poliésteres.

Sin embargo, el cambio en el peso molecular del PET y PBT registrado en el presente estudio es inverso a lo esperado con base en las declaraciones anteriores, ya que al tratar a los dos materiales con la misma dosis de radiación el cambio en el peso molecular en el PBT es menor que en el PET. El PBT tratado con una dosis de 2.5 MGy, ha reducido su peso molecular en proporción menor al cincuenta por ciento, mientras que el PET tratado con la misma dosis de energía ionizante, registra una pérdida en peso molecular, cercana al 70%.

De acuerdo con esto último, se plantea la hipótesis de que el efecto antirradiación que genera el grupo fenileno en el PBT y PET, es independiente de la longitud de la cadena alifática que los separa. Lo que lleva a considerar que la diferencia en el comportamiento de estos materiales frente a la radiación ionizante se debe a otros factores como su morfología y sobre todo a los posibles mecanismos de modificación inducida por radiación, que se presentan en cada uno de ellos.

Comparativo PET-PEN.

Tanto PET como el PEN, son ésteres de etileno lo que indica que ambos poseen en su unidad repetitiva la misma cadena alifática, el grupo etileno. Sin embargo, difieren en el grupo aromático, que en el PET corresponde a un grupo fenileno y en el PEN a un grupo naftaleno. Con base en el hecho de que los anillos aromáticos tienen la facultad de disipar energía, es de esperar que el PEN posea mayor resistencia a la radiación, dado que no contiene uno sino dos anillos en su unidad estructural.

Analizando los cambios de peso molecular registrados en estos materiales, el efecto de la irradiación es mayor en el PET que en el PEN, ya que en el PEN irradiado a una dosis de 2MGy

su peso molecular se ha modificado solamente en un 26 %, mientras que en el PET sometido a la misma dosis de radiación, el peso molecular se ha modificado en casi un 60%. Adicionalmente se debe enfatizar, que los cambios en el peso molecular de estos materiales son opuestos; mientras que en el PET el peso molecular se reduce por efecto de la radiación ionizante, en el PEN se incrementa. Lo anterior, permite establecer que el efecto del grupo naftaleno en el comportamiento del PEN frente a la radiación ionizante, no sólo implica una mayor resistencia a la irradiación del material, sino también un mecanismo de reacciones inducidas diferente.

3.2.2 Cromatografía por permeación en gel (GPC).

Los pesos moleculares determinados por este método, corresponden en tendencia a aquellos obtenidos por viscosimetría. Sin embargo, los valores difieren de los resultados viscosimétricos, con relación directa al aumento de rigidez en las moléculas del polímero, lo que puede explicarse en función de la diferencia que existe entre el volumen hidrodinámico de los poliésteres de estudio y el de las moléculas de los estándares de poliestireno.⁴⁰

Muestra	Mn	Mw	Mw/Mn
PBT INICIO	32682	91805	2.81
PBT 1 MGy	26173	88524	3.38
PBT 1.5 MGy	22315	52243	2.34
PBT 2 MGy	18964	67023	3.53
PBT 2.5 MGy	15961	64052	4.01
PET INICIO	43439	301163	6.93
PET 1 MGy	36086	223908	6.20
PET 1.5 MGy	23527	91984	4.49
PET 2 MGy	19930	104513	5.24
PET 2.5 MGy	15376	90740	5.90
PEN INICIO	38333	198872	5.19
PEN 2 MGy	41356	293681	7.10
PEN 3.2 MGy	63413	360235	5.68
PEN 4 MGy	84970	425142	5.00

Tabla 12 Pesos moleculares obtenidos por GPC

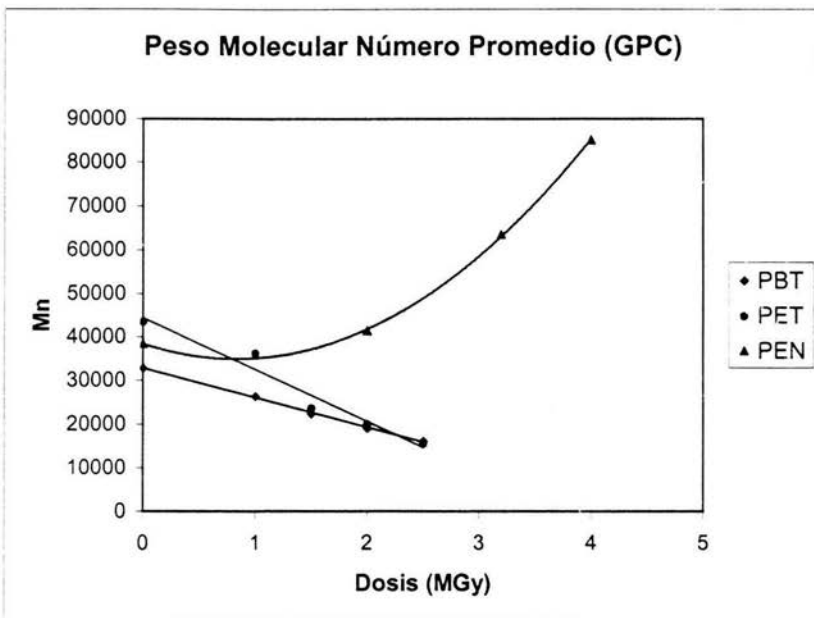


Figura 9. Modificación de pesos moleculares número promedio obtenidos por GPC

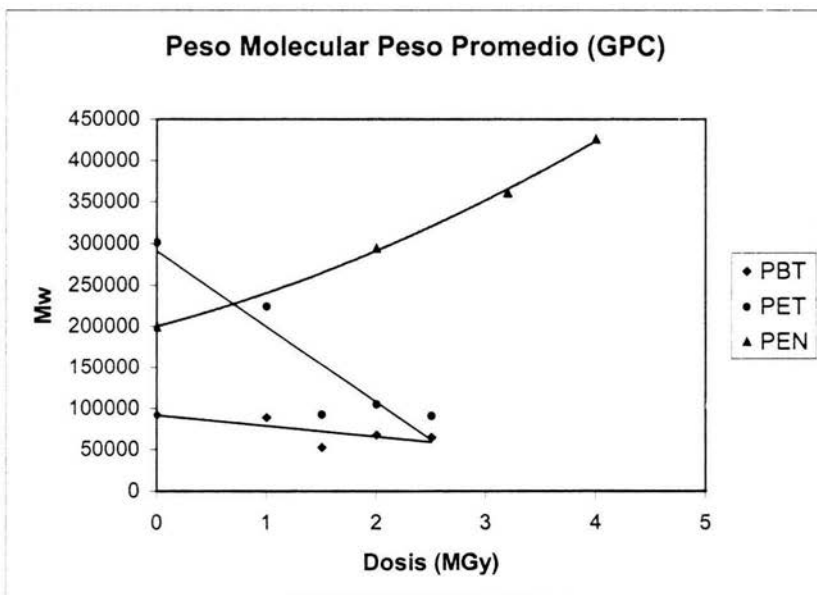


Figura 10. Modificación de pesos moleculares peso promedio obtenidos por GPC

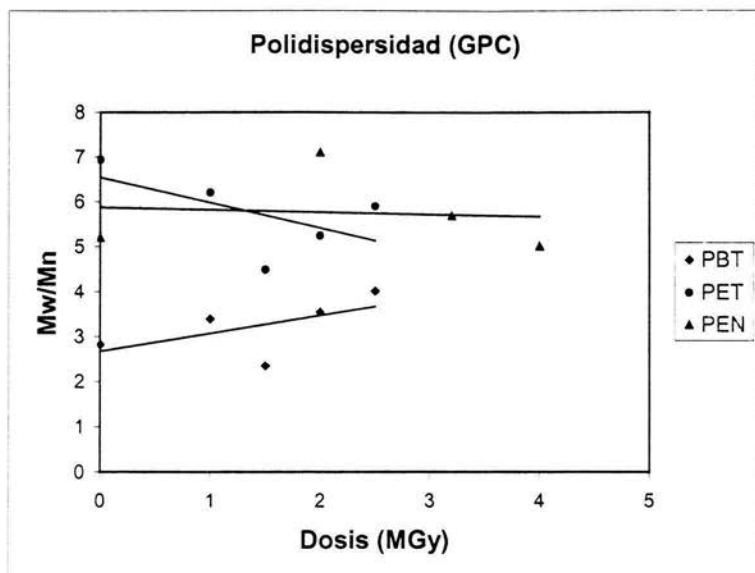


Figura 11. Tendencia de modificación de la polidispersidad obtenida por GPC

Para el caso del PBT se observa que tanto el Peso Molecular Número Promedio (M_n), como el Peso Molecular Peso Promedio (M_w) se reducen, pero no lo hacen en la misma proporción, el M_n decrece con mayor rapidez que el M_w , lo que resulta en un incremento considerable de la polidispersidad. La reducción global del peso molecular se justifica considerando que el proceso de modificación inducida por radiación dominante, para este material, es el rompimiento de macromoléculas. El aumento en la polidispersidad puede explicarse adecuadamente de dos maneras. La primera considera que por efecto de la radiación, sólo se fracturan una cantidad reducida de macromoléculas, mientras que la mayor parte de ellas permanecen con su grado de polimerización inicial; la segunda proponiendo que entre las macromoléculas originales y los fragmentos de cadena producto del rompimiento, se lleva a cabo un proceso de ramificación y/o entrecruzamiento, que a pesar de presentarse en un menor grado que la degradación, resulta representativo para atenuar la reducción de M_w . Ambos mecanismos de modificación, ocasionan que la distribución de pesos moleculares en el polímero irradiado se presente en un intervalo más amplio que en el polímero inicial.

En el PET, el Peso Molecular Número Promedio (M_n) y el Peso Molecular Peso Promedio (M_w), se reducen conforme se incrementa la dosis de radiación suministrada al material, pero en este

caso el M_w se reduce con mayor rapidez que el M_n , ocasionando que la polidispersidad también disminuya. Lo anterior es evidencia de que en este material predomina también el rompimiento de cadenas, inducido por radiación. Sin embargo, en este caso se supone que el proceso de ramificación o entrecruzamiento se presenta en una proporción insignificante, lo que conlleva a que la proporción de moléculas de bajo peso molecular aumente, dando como resultado que la polidispersidad disminuya.

Para el PEN, tanto el peso molecular número promedio como el peso molecular peso promedio, se incrementan de manera equivalente conforme aumenta la dosis de radiación, por lo que se registra una polidispersidad constante. Lo anterior confirma que en este material predomina el proceso de entrecruzamiento o recombinación de moléculas, inducido por radiación, que se encuentra aún muy por debajo del punto de gel, hecho que queda de manifiesto al no registrarse fracción insoluble.

Cabe subrayar que la polidispersidad de los polímeros sin irradiar obtenida, sobre todo en el caso del PET y PEN, es considerablemente mayor a la polidispersidad teórica asignada a los polímeros obtenidos por policondensación ($MWD=2$), lo que se atribuye básicamente a dos factores uno de ellos el error inherente al método y al equipo de trabajo (párrafo inicial de esta sección), mientras que el segundo factor a considerar es una posible degradación en los materiales previa a la realización de este trabajo, inducida por el medio y el almacenamiento prolongado.

3.3 Rendimiento radioquímico.

A partir de los valores de pesos moleculares promedio obtenidos por GPC, se determinó el rendimiento radioquímico de fraccionamiento de cadena $G(s)$ y de entrecruzamiento $G(x)$, para cada uno de los poliésteres de estudio, según las ecuaciones descritas en la sección 1.3.3.

Cabe mencionar que los valores obtenidos por estas fórmulas sólo se presentan como una base, para ayudar a definir los procesos químicos inducidos por radiación que se llevan a cabo en los poliésteres de estudio y no como valores absolutos, ya que la distribución de pesos moleculares de estos materiales no corresponde a una distribución al azar. Sin embargo, los resultados obtenidos poseen confiabilidad suficiente, para ser utilizados como parámetros comparativos. Los valores de $G(s)$ y $G(x)$ para cada poliéster, se muestran en la siguiente tabla.

Polímero	G(s)	G(x)
PBT	2.412	0.237
PET	1.643	0*
PEN	0*	0.093

* Los valores son despreciables

Tabla 13 Rendimiento radioquímico.

Los resultados confirman lo establecido tanto en Tabata Y.²¹, como en la normalización internacional²⁸, que coinciden en que los poliésteres alifático aromáticos se clasifican como materiales con buena resistencia a la radiación, teniendo como base para esta clasificación sus valores de rendimiento radioquímico de entrecruzamiento y rompimiento de cadenas.

Polímero	G(s)	G(x)
Poliestireno	0.019	0.049
Nylon 66	2.40	0.92
Polietileno	0.40	2.53
Poli (Cloruro de vinilo)	0.14	3.50
Hule natural	0.49	3.50
Poliisobutileno	4.10	0.05
Poli (Oxi metileno)	11.1	6.50

Tabla 14. Valores de G(s) y G(x) de diferentes polímeros²¹.

De los tres polímeros analizados, el que posee mayor resistencia a la irradiación es el PEN, lo que se refleja en los valores de rendimiento radioquímico más pequeños. En este material predomina como proceso químico inducido por radiación el entrecruzamiento, lo que se observa en el valor de $G(x)/G(s)$ es mayor a la unidad.

Para el PBT y PET, el valor absoluto de $G(x)/G(s)$ es menor a la unidad, lo que indica que el mecanismo inducido por radiación predominante es el rompimiento de cadena. Los valores de rendimiento registrados para el PBT confirman la hipótesis efectuada en la sección 3.2.2 de que en este material además del rompimiento de cadena, existe una proporción representativa de recombinación y entrecruzamiento de macromoléculas, lo que permite atenuar el proceso de degradación del material.

3.4 Estructura química.

3.4.1 Resonancia Magnética Nuclear.

Los espectros obtenidos del análisis por RMN de las muestras de poliésteres se presentan en las figuras 12 A, B y C.

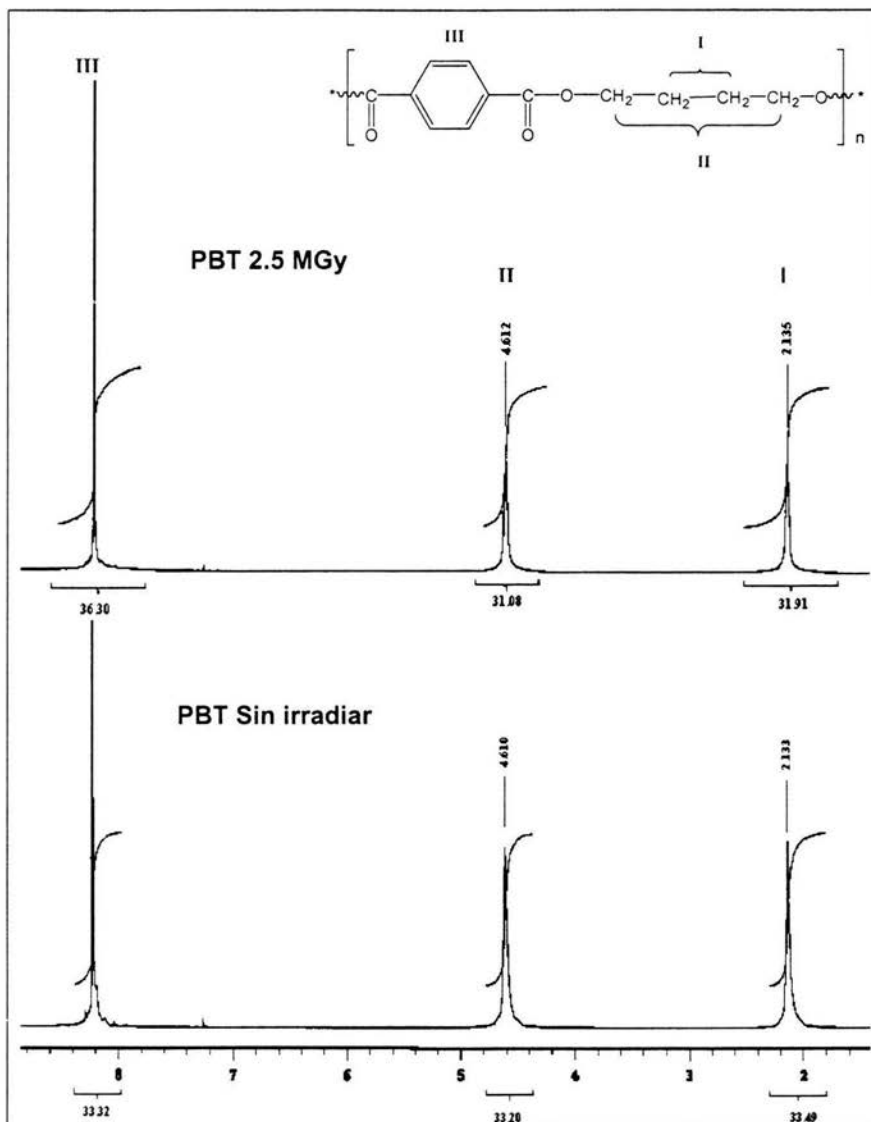


Figura 12 A. Espectros de RMN-H del PBT

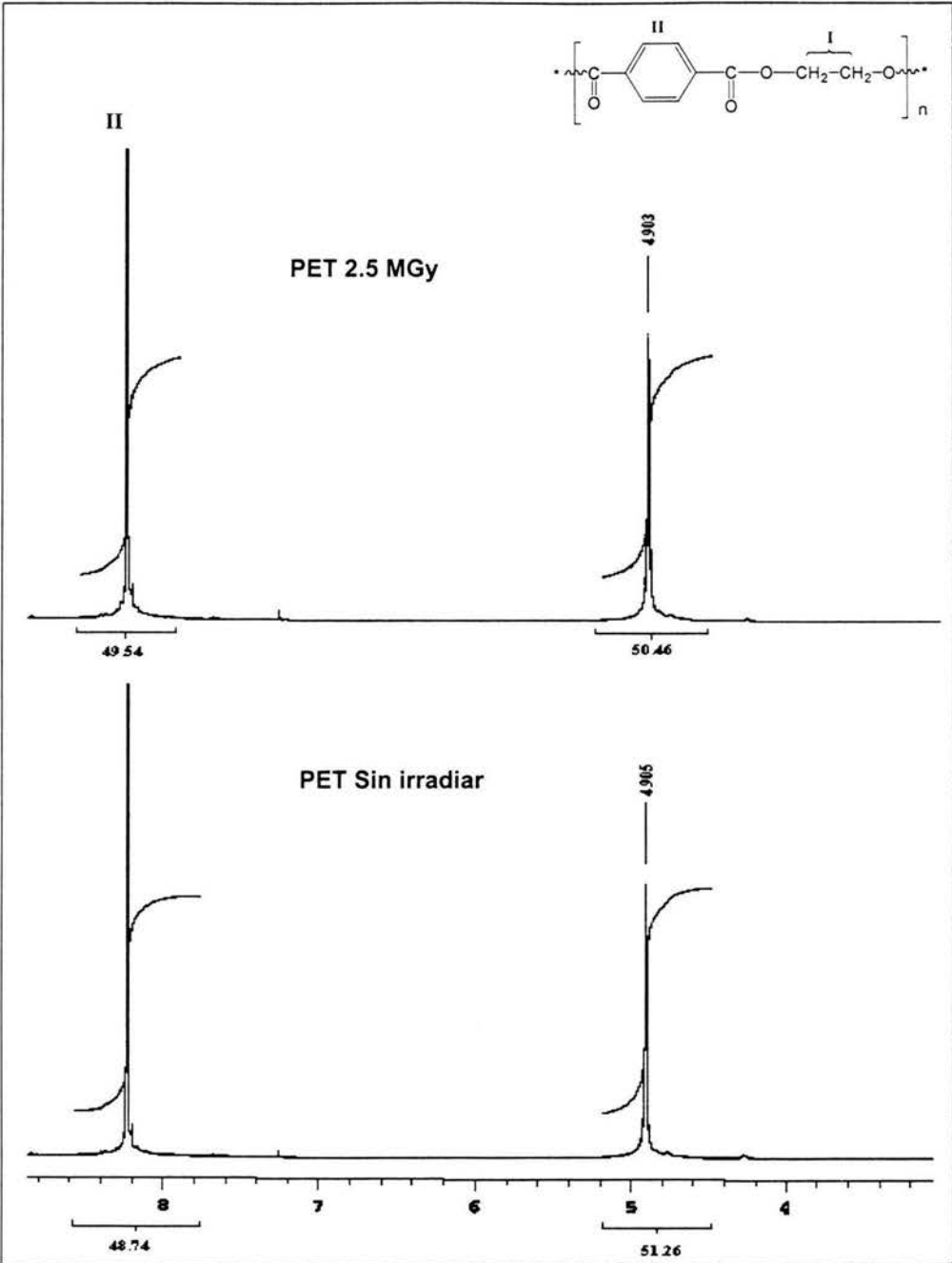


Figura 12 B. Espectros de RMN-H del PET

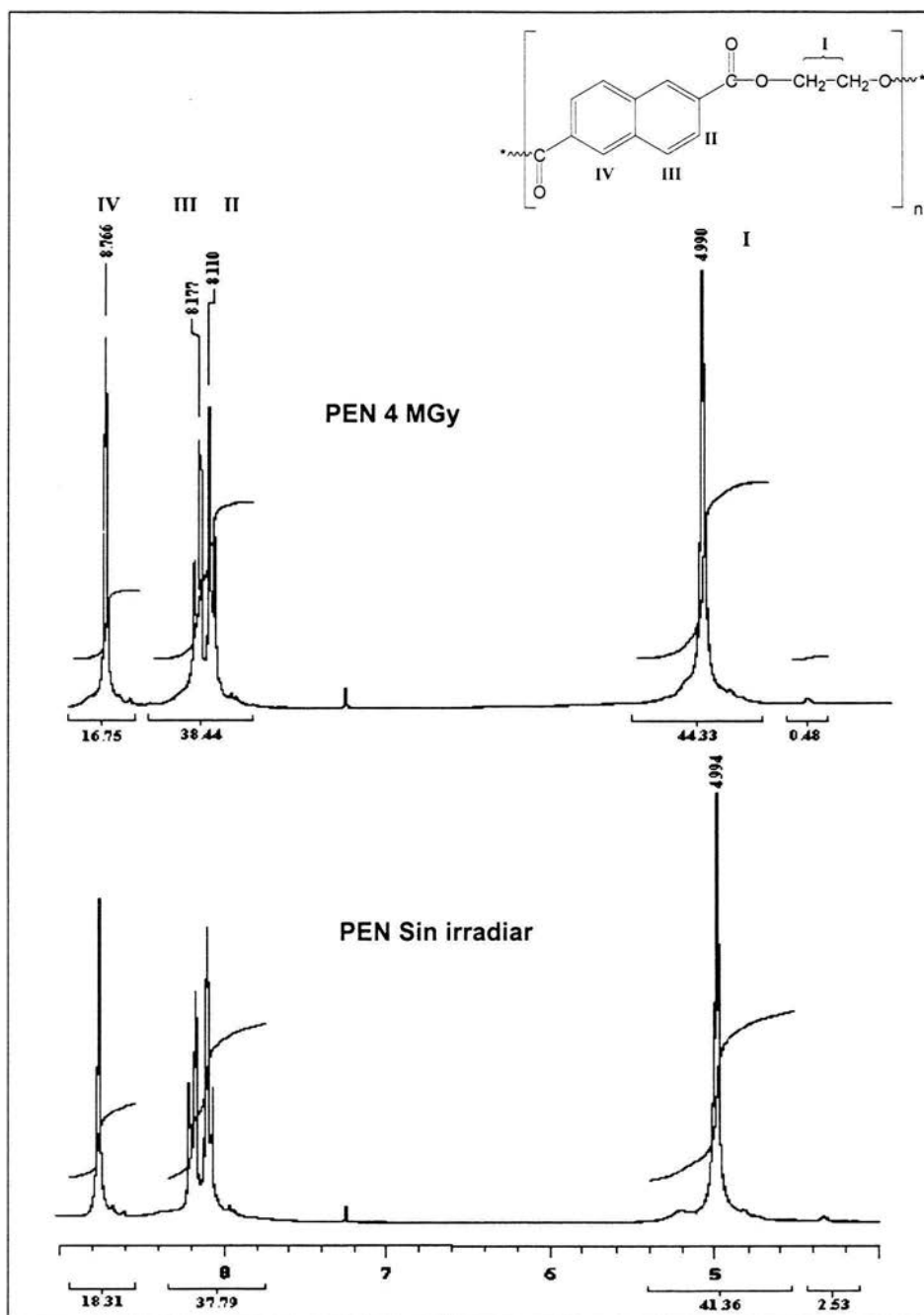


Figura 12C. Espectro de RMN-H del PEN

Este análisis se llevó a cabo para las muestras de los tres poliésteres sin irradiar y para las muestras de los mismos materiales, que recibieron la dosis más alta de radiación. Los resultados obtenidos constituyeron el punto de partida para definir tanto los cambios estructurales básicos, inducidos por radiación gamma, que se presentan en estos polímeros, como la propuesta de los mecanismos de reacción por los que se llevan a cabo.

De los espectros de RMN obtenidos, se observa que para los polímeros sin irradiar la relación existente entre protones alifáticos y aromáticos corresponde adecuadamente con la teoría. Sin embargo, estas proporciones se modifican ligeramente en el caso de los polímeros irradiados.

En el PET y el PBT irradiados con una dosis de 2.5 MGy, la proporción de protones alifáticos disminuye para el caso del PET en un 2% y en el PBT en un 5%. Esto se debe a que durante el proceso de irradiación, los enlaces C-H de la fracción alifática de las cadenas de polímero se fracturan, dando origen a especies activas, que posteriormente se recombinan entre ellas para generar subproductos gaseosos que se desprenden del sistema, entre ellos hidrógeno e hidrocarburos de bajo peso molecular³⁷.

Para el PEN irradiado con una dosis de 4MGy, es posible observar el efecto contrario; es decir, la proporción de protones aromáticos disminuye con relación a la proporción teórica, específicamente en la posición α del grupo naftaleno⁵¹. La naturaleza de este cambio nos lleva a considerar, que la desprotección de estos protones por efecto de las corrientes anulares, los hacen tan susceptibles a la disociación como lo son los protones alifáticos. Considerando lo anterior, así como el hecho de que el enlace entre los sitios activos en posición α se favorece por efecto del impedimento estérico, se espera que el resultado final de la abstracción de hidrógeno sea un enlace entre los grupos aromáticos de macromoléculas adyacentes.

3.4.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visible.

Los resultados del análisis de las muestras de los tres poliésteres por espectroscopia ultravioleta-visible se presentan en las figuras 13 A, B y C. Por esta técnica se determinó con mayor objetividad el fenómeno de coloración en los poliésteres, como resultado de los cambios estructurales que sufren al ser sometidos a la radiación gamma.

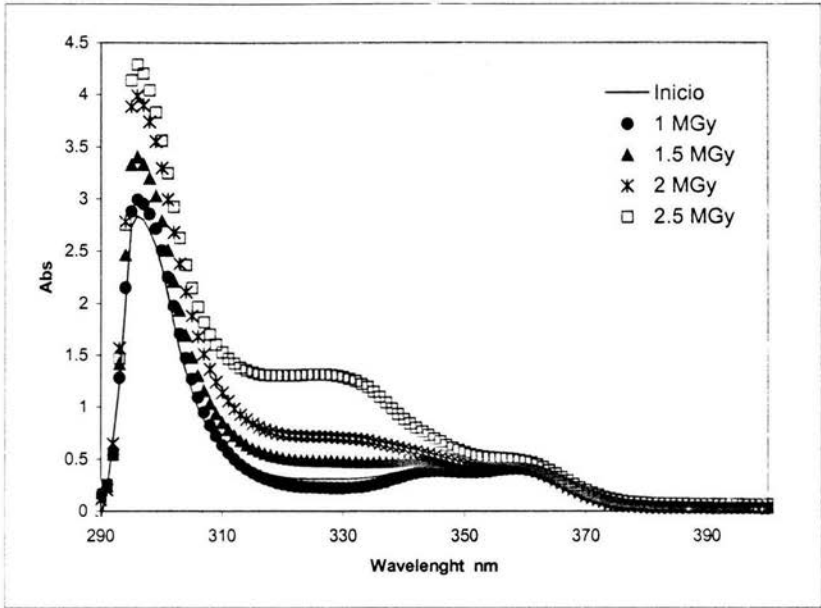


Figura 13 A. Espectros UV-Vis. del PBT

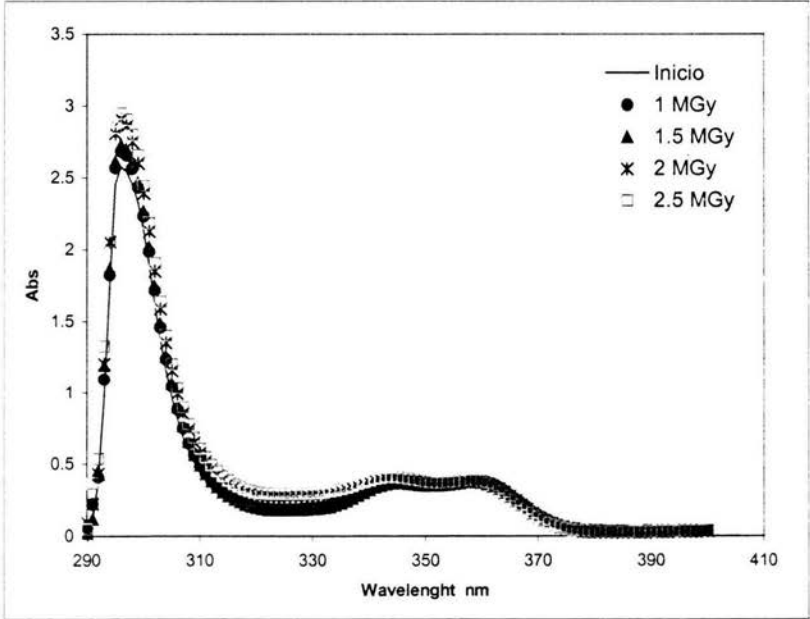


Figura 13 B. Espectros UV-Vis. del PET

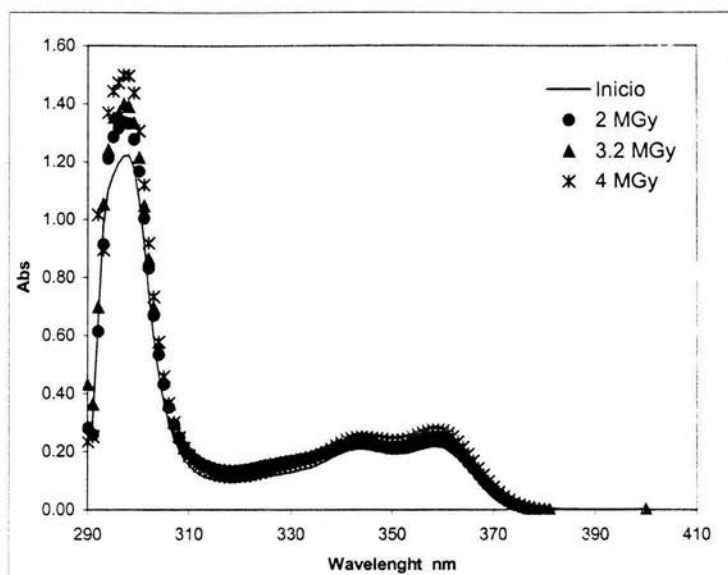


Figura 13 C. Espectros UV-Vis del PEN.

No se encuentran reportados los espectros de absorción ultravioleta-visible de ninguno de los tres poliésteres de estudio; sin embargo, con base en algunos reportes relacionados con compuestos del mismo tipo, como son los metacrilatos, ha sido posible la interpretación de espectrogramas UV.

El cromóforo de mayor importancia en la estructura de los poliésteres corresponde al grupo $-O-CO-Ar-CO-O-$ que contienen una serie de enlaces π en resonancia, que en conjunto absorben luz UV en una longitud de onda característica de 290-310 nm, que según se observa es la señal predominante en los espectros obtenidos para los tres poliésteres⁵². Las dos señales de importancia presentes en los espectros, que se traslapan en el intervalo 310-380 nm pueden ser asignadas la primera a grupos funcionales del tipo $-COOH$ y la segunda a grupos del tipo $-CO-R-$ y $-CO-H$ ⁵³.

En las muestras de los tres poliésteres irradiados, se observa un incremento en las señales de absorción, lo que es el efecto directo de un aumento en los grupos generadores de color.

En el caso del PBT y el PET irradiados, el incremento en las señales de absorción se explica a partir de que por efecto de la irradiación, se rompen los enlaces C-H de la fracción alifática de

estos materiales (ver sección 3.6), lo que puede derivar en la formación de dobles ligaduras C-C e incrementar la proporción de enlaces pi en la estructura polimérica, dando como resultado mayor absorción de luz ultravioleta-visible.

En el PBT, la formación de estos dobles enlaces hacen posible la aparición de dienos conjugados, lo que explica un mayor incremento en las señales de absorción de radiación ultravioleta-visible, así como el desplazamiento de ellas hacia la derecha (hacia mayores longitudes de onda), que es producto de un mayor efecto de resonancia⁵⁴. Consecuentemente este material es el que presenta mayor coloración por efecto de la irradiación, debido a la combinación de los dos fenómenos mencionados.

En el PEN se puede observar que el cambio más significativo en su espectro de absorción ultravioleta-visible es el incremento de la señal próxima a los 300 nm, aunque también existe un ligero desplazamiento de señales hacia la derecha, estos cambios pueden ser indicativo de la producción de grupos aromáticos de mayor complejidad como pueden ser $-\text{O}-\text{CO}-\text{Ar}-(\text{CO}-\text{O})_2-$ o bien $-(\text{O}-\text{CO})_2-\text{Ar}-\text{Ar}-(\text{CO}-\text{O})_2-$, que poseen mayor efecto de resonancia de los electrones pi.

3.4.3 Espectroscopia infrarrojo.

Para el análisis por espectroscopia IR, las bandas características de los poliésteres de estudio se listan en la tabla 15. Es de esperar que los espectros tengan grandes similitudes debido a que los tres polímeros poseen grupos funcionales homólogos.

Banda	PBT	PET⁵⁵	PEN⁴⁹
C=O	3420	3433	3425
C-H	2963,2856	2970,2909	2964
C=O	1720	1727	1718
Anillo	1409	1410	1455
Anillo-CO-O	1267	1251	1253
Anillo	1173	1174	1179
Glicol C-O	1101	1091	1129
Anillo C-H	1017	1019	1087
Anillo C-H	875	873	918
Anillo C-H + C=O	729	730	764

Tabla 15. Bandas IR características de poliésteres.

Los espectros infrarrojo de las muestras analizadas se presentan comparativamente en las figuras 14 A, B y C.

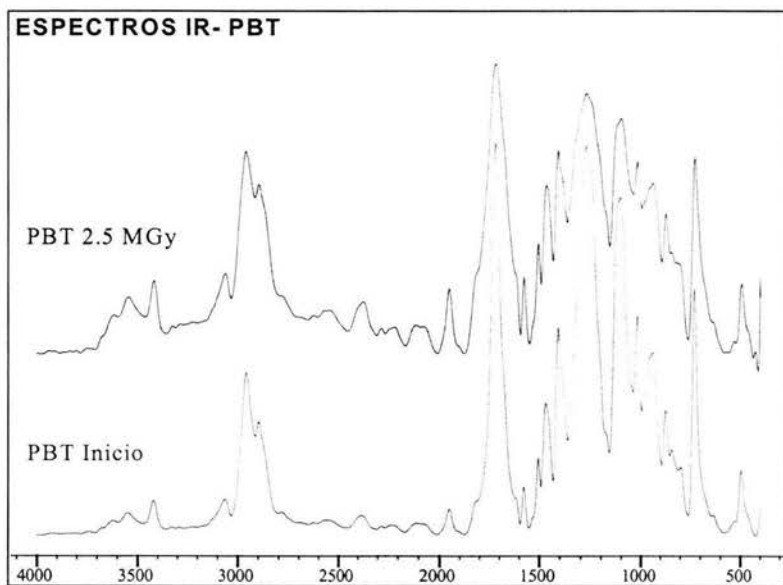


Figura 14 A. Comparativo de espectros IR del PBT

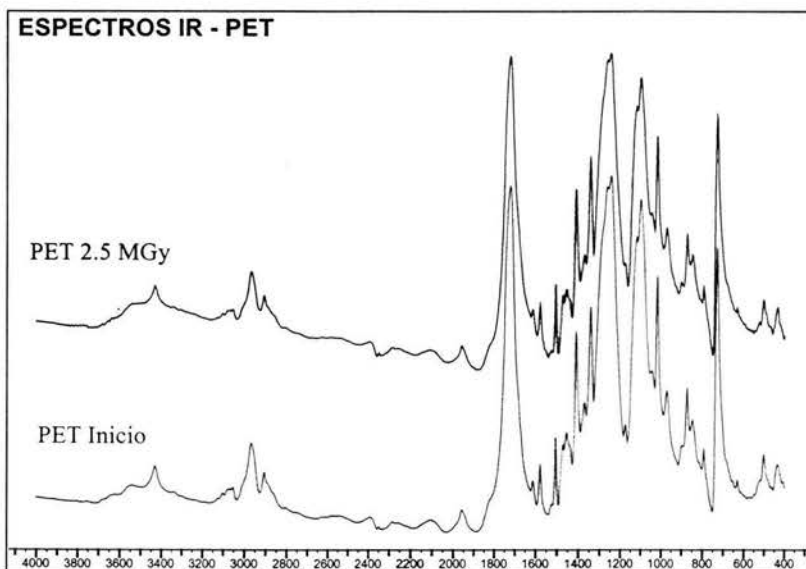


Figura 14 B. Comparativo de espectros IR del PET

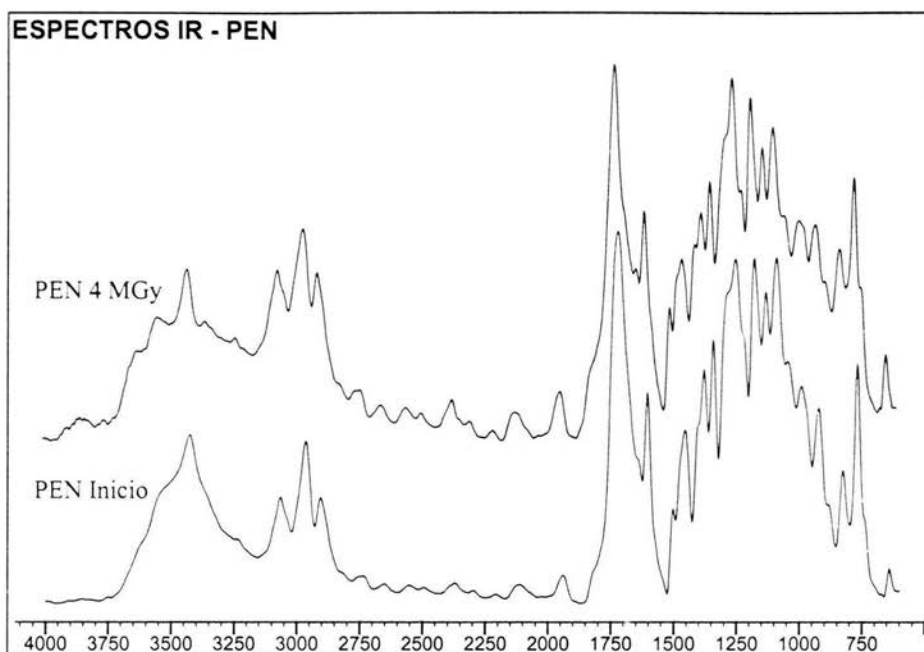


Figura 14 C. Comparativo de espectros IR del PEN.

Los resultados obtenidos por esta técnica proporcionan información poco representativa, que contribuya a confirmar o invalidar la propuesta de cambios estructurales y mecanismos de modificación inducidos por la radiación gamma en los poliésteres de estudio, que han sido definidos con base en los resultados de las espectroscopias de RMN y UV-Visible. Sin embargo, en los tres materiales es posible observar pequeños cambios que se describen a continuación.

Analizando los espectros comparativos para el PBT antes y después de irradiar, es posible observar los siguientes cambios: La señal 3420 cm^{-1} aumenta, lo que conjuntamente con el ensanchamiento de la señal $1710\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$, indica una mayor concentración de grupos -COOH . El incremento en la señal 3650 cm^{-1} es indicativo de una mayor concentración de grupos terminales -OH , los cambios anteriores son producto del rompimiento de cadenas poliméricas. Adicionalmente las señales representativas del polímero, se desplazan ligeramente a la izquierda, lo que efectuando un análisis análogo al realizado para el PET por Tenorio³⁶, es consecuencia de cambios conformacionales en las macromoléculas, que llevan implícito un cambio en la cristalinidad del material.

En la literatura existe conflicto con relación a los cambios que presenta en absorción de infrarrojo el PET por efecto de la irradiación⁵². Kajiura y Sobue presentan solo un cambio significativo después de la dosis de 2000 Mrad con una reducción en la absorbancia cerca de los 3540 cm^{-1} que se atribuye a una reducción de grupos terminales hidroxilo. Por otra parte Kargin presenta grandes cambios para la misma dosis en el intervalo de 2500 a 600 cm^{-1} que se atribuyen a una reducción en la cristalinidad y la formación de sistemas polifenílicos. En una tercera opinión Pezdirtz coincide con Kajiura y Sobue, en que existen solamente pequeños cambios en absorción por efecto de los grupos $-\text{OH}$. Sin embargo, indica que también se presenta la formación de dos bandas observadas a 790-760 cm^{-1} y 775-752 cm^{-1} . Una asignación alternativa para estos enlaces se atribuyen a los grupos del tipo $-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ - donde R no es un grupo $-\text{CO}-\text{O}-$. El mayor cambio se observa en la absorción cercana a los 3280 cm^{-1} , que puede asignarse a la formación de grupos carboxilo.

Los resultados obtenidos para el PET, coinciden parcialmente con lo estipulado por Pezdirtz, ya que en el espectro del material irradiado se observa una ligera reducción de grupos terminales $-\text{OH}$ y el aumento de grupos terminales $-\text{COOH}$, lo que se traduce en una mayor definición de la señal en el intervalo de absorción próximo a los 3400 cm^{-1} , así como en un ensanchamiento de la señal 1720 cm^{-1} . En el presente estudio, no se presenta un desplazamiento de bandas tan evidente como lo muestra Tenorio³⁶, lo que nos indica un reducido proceso de isomerización.

En los espectros IR del PEN, se observa como cambio principal una mayor definición de la señal 3420 cm^{-1} , que nuevamente implica una reducción en los grupos terminales $-\text{OH}$, señal 3550 cm^{-1} . Los grupos terminales alcohol desaparecen dado que se disocian y participan en el proceso de ramificación de las macromoléculas. En este caso no se observa ensanchamiento de la señal característica del grupo $\text{C}=\text{O}$, lo que indica que no hay variación significativa en la proporción de grupos terminales $-\text{COOH}$, presentes en el polímero.

3.5 Propiedades termomecánicas.

3.5.1 Termogravimetría

Se efectuaron análisis de termogravimetría a las muestras de poliésteres sin irradiar así como a las muestras de los mismos materiales después de ser sometidos a la dosis máxima de

radiación, a fin de determinar si su temperatura de descomposición se ve afectada por este proceso.

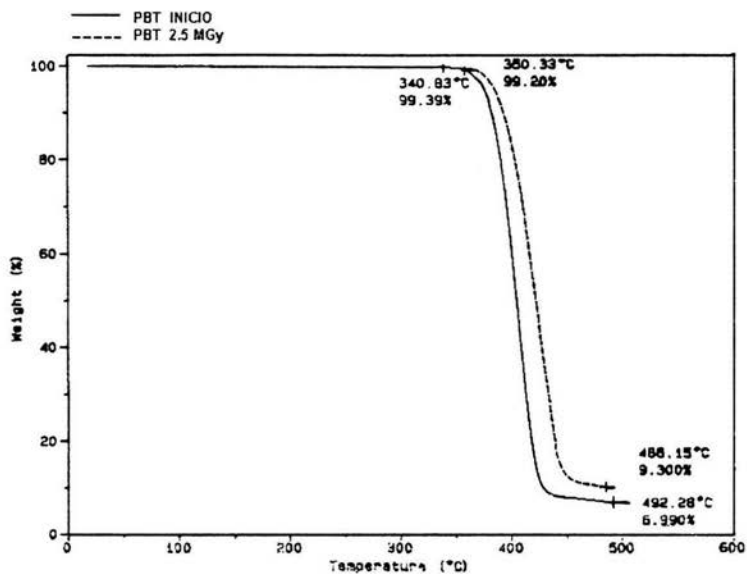


Figura 15 A. Termograma TGA del PBT

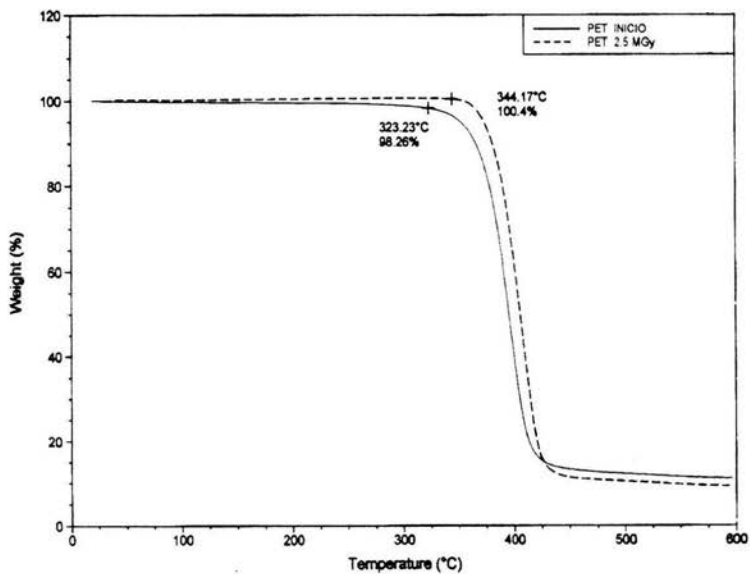


Figura 15 B. Termograma TGA del PET

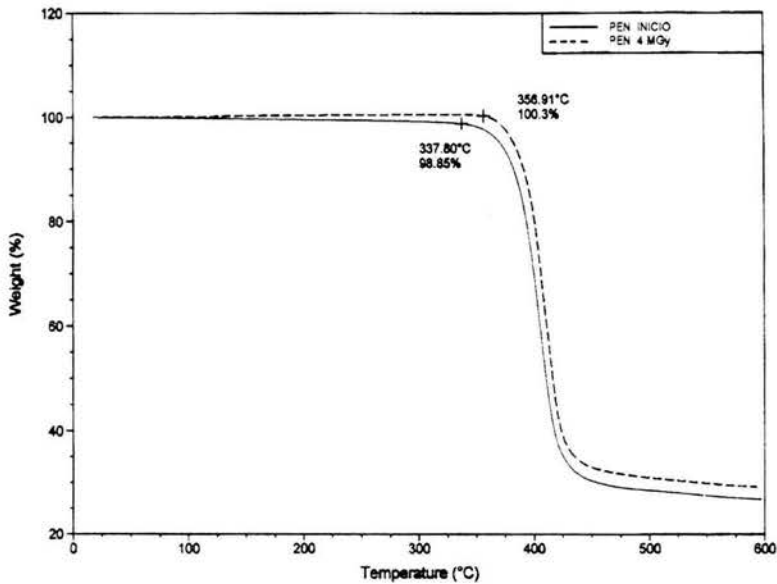


Figura 15 C Termogramas TGA del PEN.

Los resultados obtenidos, muestran que para los tres polímeros la temperatura de degradación de incrementa ligeramente por efecto de la radiación. El incremento se da en las siguientes proporciones para el PBT irradiado a una dosis de 2.5MGy en aproximadamente 4%, para el PET irradiado a 2.5 MGy en 2% y para el PEN irradiado a 4MGy en 1.5%.

Lo anterior, puede explicarse a partir de los mecanismos descritos en la sección 3.6, en los que se plantea que para el PET y PBT el mecanismo de modificación dominante es el rompimiento de macromoléculas en la fracción alifática, lo que se traduce en un aumento proporcional de su aromaticidad, que origina como consecuencia un incremento en la temperatura requerida para la descomposición de ambos materiales.

En el caso del PEN, el incremento en su temperatura de descomposición puede atribuirse a que, debido al entrecruzamiento de las macromoléculas se obtienen grupos aromáticos más complejos, que requieren de mayor energía para su descomposición. Sin embargo, la contribución de este efecto a la temperatura de degradación del material es menor que para los dos poliésteres restantes.

3.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El cambio en las propiedades térmicas de los poliésteres de estudio como consecuencia de su irradiación con diferentes dosis de rayos γ se resume en los gráficos 16 y 17.

La cristalinidad de las muestras se determinó con base en la expresión

$$\%Cristalinidad = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m_0}}$$

donde ΔH_{m_0} corresponde al calor de fusión de un cristal perfecto del polímero.

Polímero	ΔH_{m_0} (J/g)
PBT	104 ⁴⁸
PET	118 ⁵⁶
PEN	190 ⁵⁷

Tabla 16. Calores de fusión de cristales perfectos

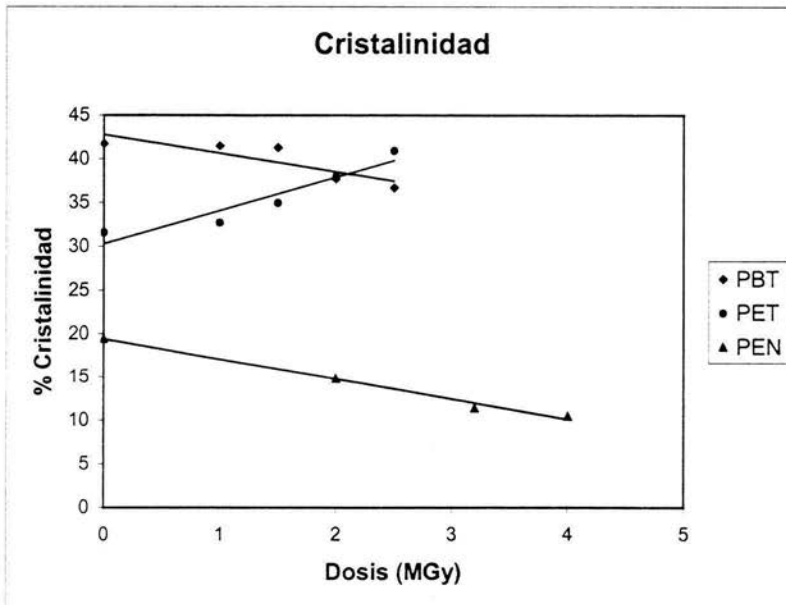


Figura 16. Modificación de la Tm.

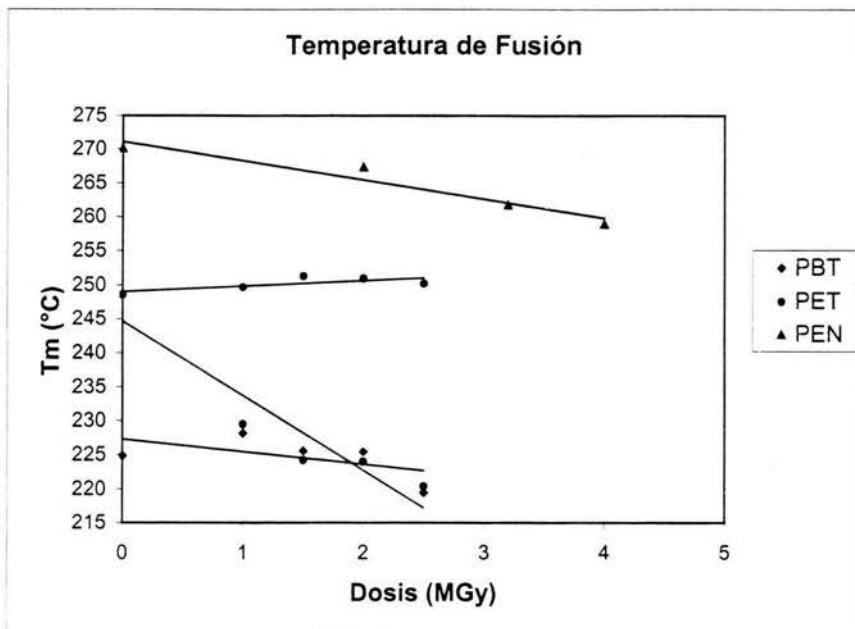


Figura 17. Modificación de la cristalinidad

En el PBT el calor de fusión ΔH_m disminuye, lo que deriva de una reducción en la cristalinidad, debido a que, por efecto de la irradiación se fractura la región cristalina, las cadenas que forman parte de los cristales se rompen. La temperatura de fusión se reduce debido a que los cristales que permanecen en el cuerpo del polímero presentan defectos, por lo que a menor temperatura se presenta la movilidad de las cadenas en la fracción cristalina.

En la literatura existe controversia respecto a como se modifica la temperatura y calor de fusión en el PET, por efecto de la irradiación. Turner D.T.⁵² menciona que el punto de fusión decrece en forma lineal conforme se incrementa la dosis de radiación. Para dosis entre 2 y 20 MGy la temperatura de fusión disminuye a un ritmo de 1 K/MGy, debido a que una fracción de polímero es excluida de la red cristalina. Por otra parte Buttafava A.³⁵ establece que en el PET irradiado con dosis entre 1 y 12 MGy, la temperatura y calor de fusión aumentan como consecuencia del rompimiento de las macromoléculas inducido por radiación gamma.

En la presente investigación, se obtuvo que el calor de fusión del PET aumenta proporcionalmente con la dosis de radiación suministrada al material, lo que es consecuencia de una mayor cristalinidad. La cristalinidad aumenta debido a que las macromoléculas se fracturan dando origen a cadenas más cortas, que se reconfiguran en nuevas estructuras cristalinas. Para el polímero irradiado aparecen en el termograma DSC dos señales endotérmicas de fusión, lo que indica que además de la destrucción de la fracción cristalina, la radiación promueve la formación de cristales secundarios, que poseen diferente tamaño o grado de perfección con respecto a los cristales ideales de este polímero⁵⁸. Las temperaturas de fusión de los dos tipos de cristales se presentan una por encima y otra debajo del punto de fusión de los cristales de PET sin irradiar.

En el caso del PEN también se registra una reducción en la temperatura de fusión, con una reducción en la cristalinidad, por efecto de la irradiación del material. La cristalinidad se reduce debido al entrecruzamiento, ya que las cadenas laterales impiden que las macromoléculas se compacten para formar arreglos ordenados.

3.5.3 Análisis Dinámico Mecánico. (DMA)

El análisis dinámico mecánico además de proporcionar información acerca del módulo mecánico del material, también es el medio más preciso para determinar sus transiciones térmicas de segundo orden y mayores.

Los termogramas necesarios para determinar el efecto de la irradiación en el módulo de almacenamiento, módulo de pérdida y la tangente delta de las muestras de PBT, PET y PEN, se muestra en las figuras 18 A, B y C respectivamente.

De los gráficos se observa que la única transición térmica secundaria presente en los poliésteres de estudio, antes y después de irradiar, es la temperatura de transición vítrea, que en ninguno de los tres casos se modifica considerablemente por efecto de la irradiación (valor máximo del módulo de pérdida).

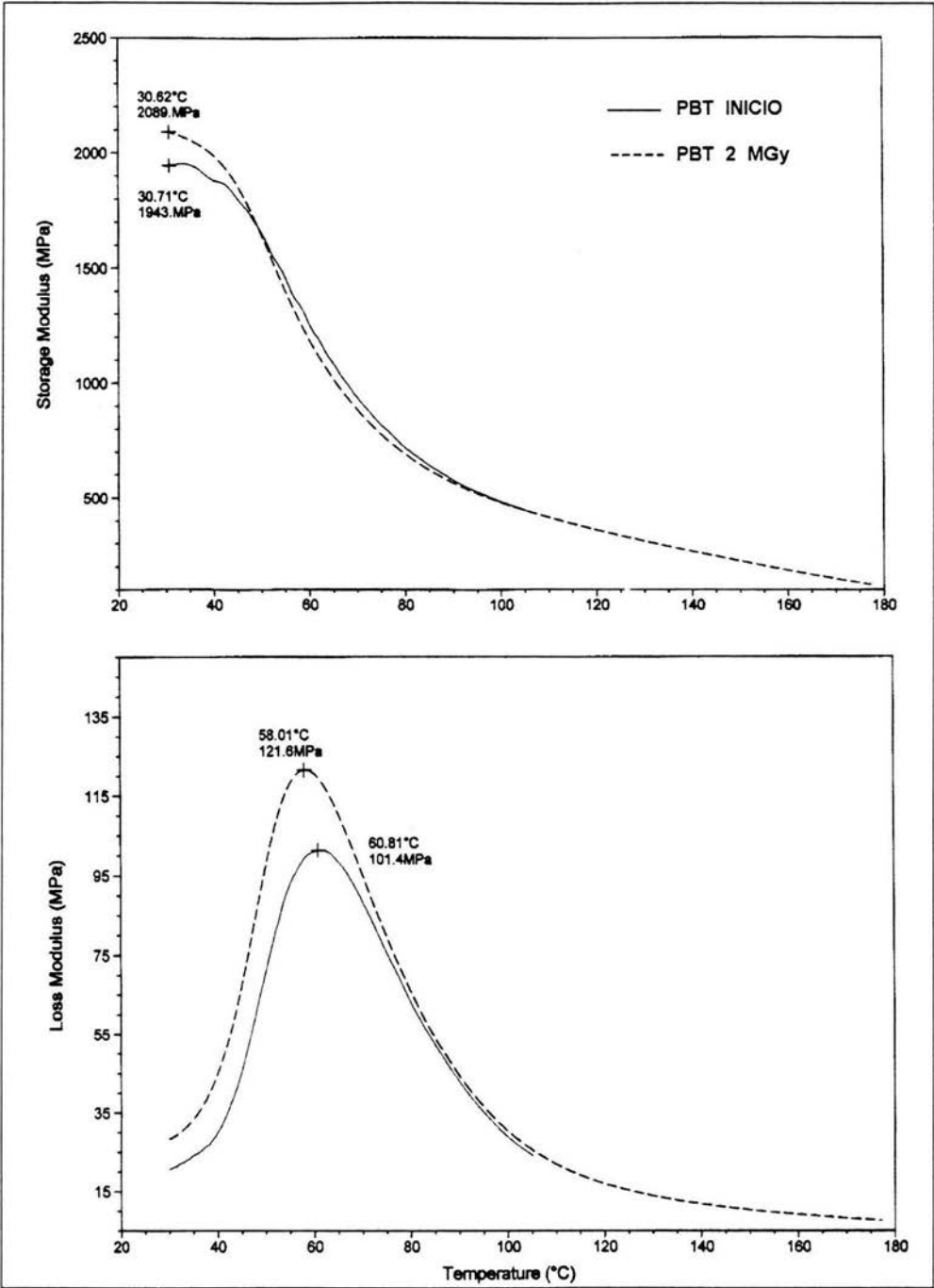


Figura 18 A. Análisis dinámico mecánico del PBT.

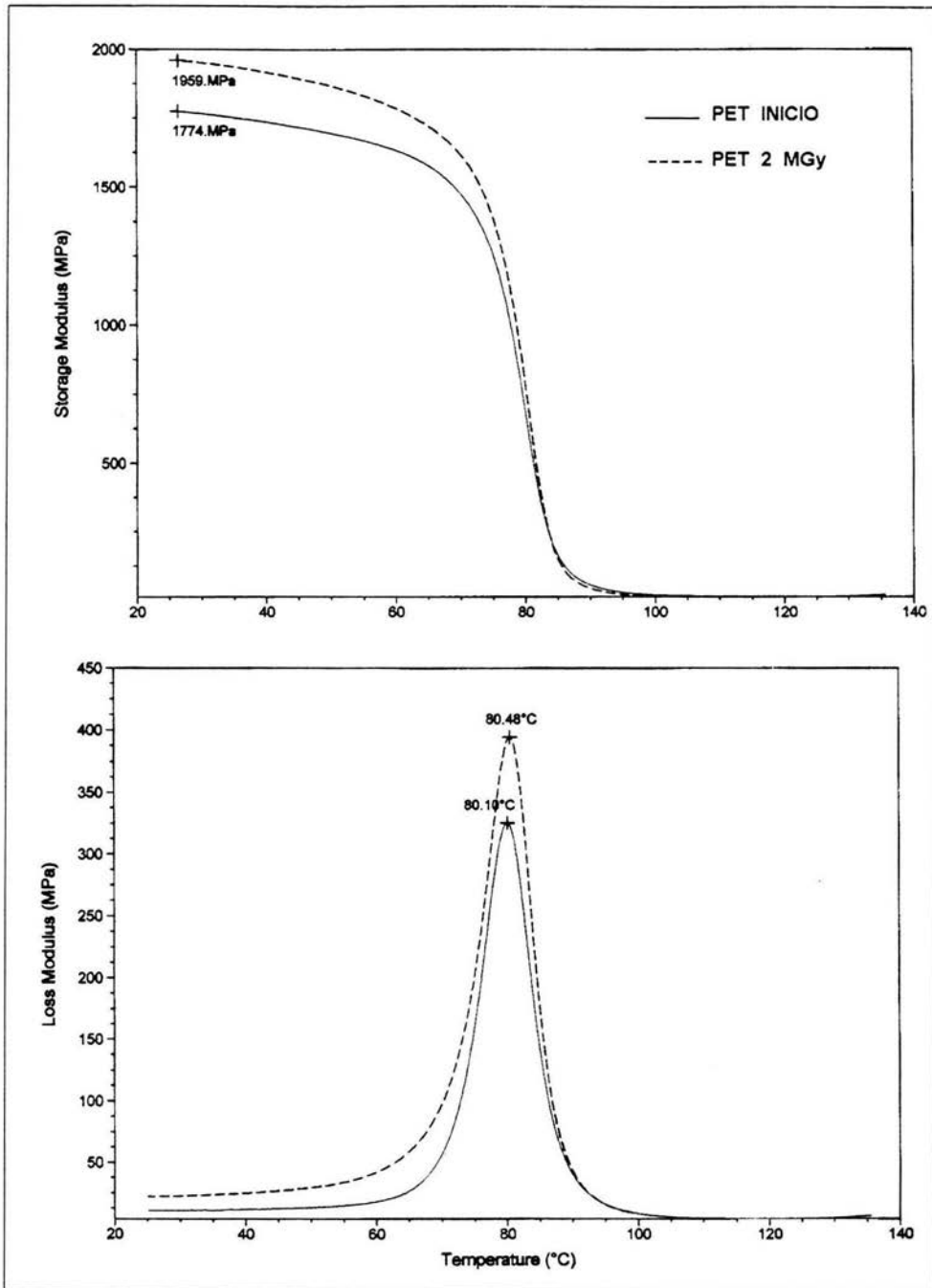


Figura 18 B. Análisis dinámico mecánico PET.

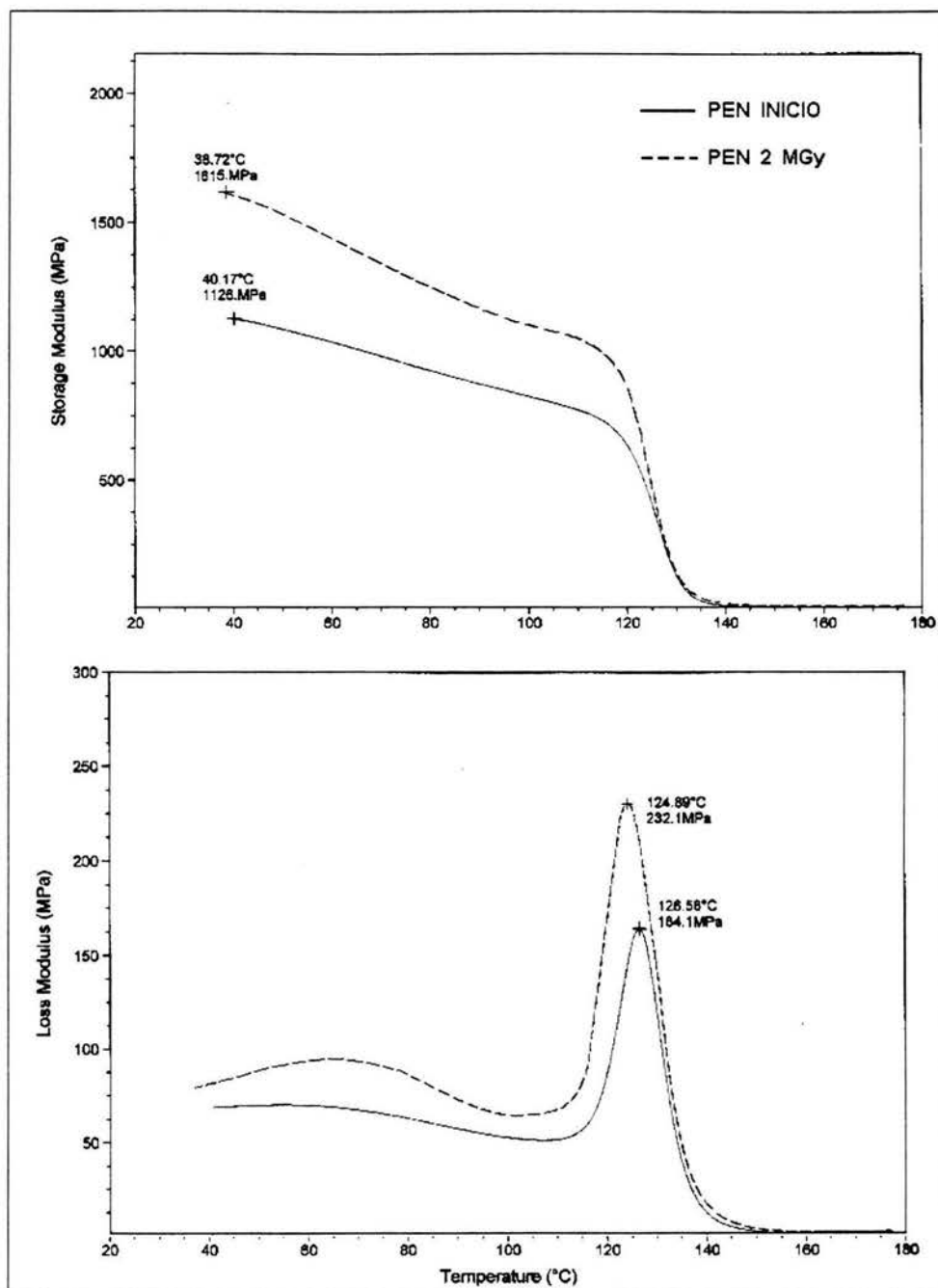


Figura 18 C. Análisis dinámico mecánico del PEN.

Como se mencionó en la sección 2.6.3 el módulo complejo, que se deriva conjuntamente del módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida, puede equipararse al módulo de Young. En la ciencia de los materiales el Módulo de Young o Módulo de elasticidad es una medida de la rigidez y la fuerza de un material dado, que nos permite predecir su conducta bajo carga.

En el PBT irradiado, el módulo de almacenamiento presenta un cambio poco significativo, apenas del orden del 7%, resultado de un ligero proceso de ramificación y/o entrecruzamiento que se lleva a cabo en el material al ser irradiado; mientras que el módulo de pérdida aumenta en una proporción promedio cercana al 20%, con respecto a las mismas propiedades del polímero virgen. Este comportamiento, inducido por irradiación, se atribuye a que debido al rompimiento de macromoléculas, los fragmentos de cadena poseen mayor libertad de deslizamiento bajo carga, lo que les permite disipar energía por medio de la fricción intermolecular.

En el PET, el módulo de almacenamiento para el material irradiado se incrementó en promedio en un 10%, cambio que se debe básicamente al aumento en la cristalinidad del material; mientras que el módulo de pérdida se incrementó en una proporción cercana al 20%, con respecto a las mismas propiedades del polímero virgen. El resultado de la combinación de estas variables es un comportamiento mecánico, inducido por irradiación, similar al que presenta el PBT, únicamente que, dado que el módulo de almacenamiento del PET es considerablemente mayor que el del PBT, el efecto de la fracción viscosa de este material es también más significativo.

En el PEN irradiado el módulo de almacenamiento se incrementa en promedio en un 45% y el módulo de pérdida también se incrementa, pero lo hace en una menor proporción, aproximadamente en un 35%, con relación a las mismas propiedades del polímero sin irradiar. El resultado de estos cambios es opuesto a lo que sucede en el PBT y PET. En el PEN irradiado se acentúa el comportamiento elástico, reduciéndose la componente viscosa del módulo complejo, lo que confiere al material mayor elasticidad y rigidez, aunque paralelamente lo vuelve más quebradizo. El incremento en el módulo elástico se atribuye al entrecruzamiento de las macromoléculas que constituyen el material y tendiendo a formar una red tridimensional, evitando con ello el deslizamiento de cadenas, pero incrementando su desempeño bajo carga.

Los resultados obtenidos para el PEN coincide con lo expresado en Reichmanis E.⁶ que establece que en los polímeros que sufren entrecruzamiento por irradiación, el módulo de elasticidad se incrementa linealmente con la dosis y la densidad de entrecruzamiento, hasta dosis muy elevadas, considerando ligeras desviaciones producto de los grupos terminales y de las moléculas que no están incluidas en la red tridimensional.

Es importante destacar que a pesar de que los cambios estructurales que se presentan en el PEN por efecto de la irradiación son los más reducidos de los tres poliésteres objeto de esta investigación (ver rendimientos radioquímicos, en sección 3.3), estos ocasionan que las propiedades mecánicas de este material se modifiquen en mayor proporción que en el caso del PBT y PET.

3.6 Mecanismos de modificación.

3.6.2 *Propiedades de enlace.*

Con objeto de establecer una propuesta fundamentada de los mecanismos de reacción por los cuales se modifican los poliésteres de estudio, se determinó su conformación espacial, longitudes y energías de enlace, por medio de la simulación de su dinámica molecular. Lo anterior se llevó a cabo a partir de su fórmula desarrollada, empleando el Software Chem-Office versión 7.0.

3.6.1.1 *Poli (Tereftalato de etileno)*

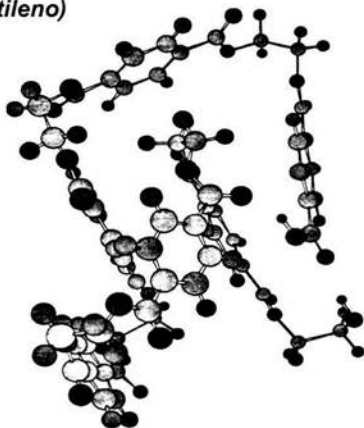


Figura 19. Conformación espacial del PET.

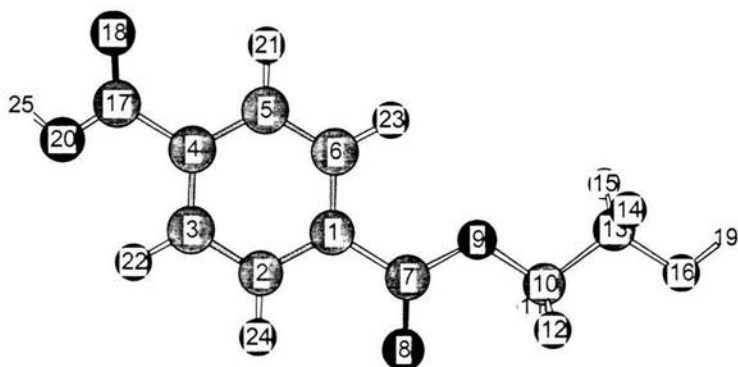


Figura 20. Unidad estructural del PET, con grupos terminales.

Enlace	Longitud de enlace Å	Energía de enlace KJ/mol
C(1)-C(2)	1.413	516.91
C(1)-C(6)	1.415	514.25
C(1)-C(7)	1.506	393.22
C(2)-C(3)	1.409	522.23
C(2)-H(24)	1.081	413.59
C(3)-C(4)	1.412	518.24
C(3)-H(22)	1.081	413.59
C(4)-C(5)	1.415	514.25
C(4)-C(17)	1.504	395.88
C(5)-C(6)	1.409	522.23
C(5)-H(21)	1.081	413.59
C(6)-H(23)	1.081	413.59
C(7)-O(8)	1.232	728.28
C(7)-O(9)	1.346	516.24
O(9)-C(10)	1.421	376.74
C(10)-C(13)	1.542	345.34
C(10)-H(11)	1.090	413.00
C(10)-H(12)	1.091	412.93
C(13)-O(16)	1.423	373.02
C(13)-H(14)	1.089	413.07
C(13)-H(15)	1.091	412.93
O(16)-H(19)	0.957	367.15
C(17)-O(18)	1.232	728.28
C(17)-O(20)	1.359	492.06
O(20)-H(25)	0.951	369.46

Tabla 17. Propiedades de enlace del PET

De la tabla 17, se observa que en el PET, el enlace que requiere de menor energía para su disociación, sin considerar las uniones propias de los grupos terminales, es el enlace sencillo entre carbonos alifáticos, seguido de los enlaces oxígeno carbono que unen la fracción alifática con el grupo éster, en tercer término se encuentran los enlaces carbono-oxígeno que unen al anillo aromático con el grupo éster y siguiendo el orden ascendente de energía de disociación en cuarto término los enlaces carbono-hidrógeno de la cadena alifática.

3.6.1.2 Poli (Tereftalato de butileno)

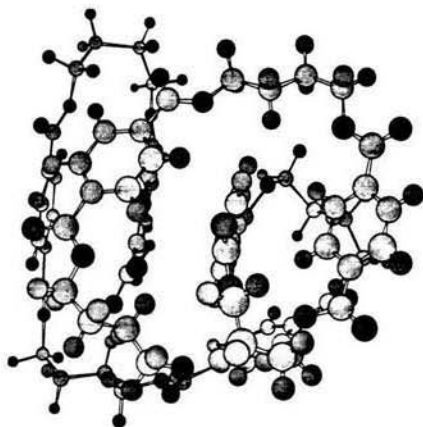


Figura 21. Conformación espacial del PBT.

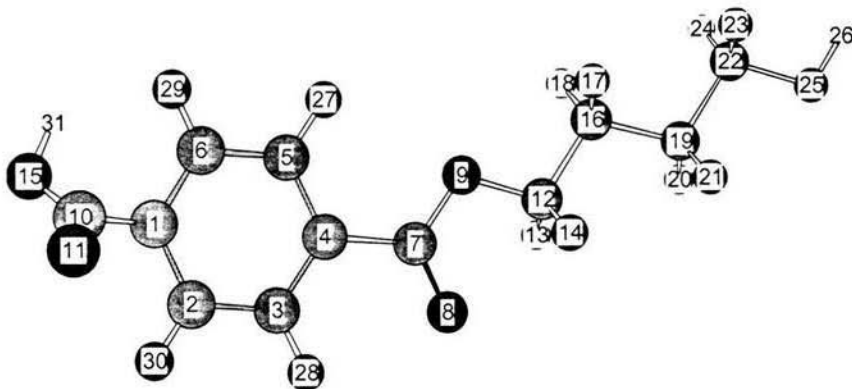


Figura 22. Unidad estructural del PBT, con grupos terminales.

Enlace	Longitud de enlace Å	Energía de enlace KJ/mol
C(1)-C(2)	1.415	514.25
C(1)-C(6)	1.414	515.58
C(1)-C(10)	1.507	391.89
C(2)-C(3)	1.408	523.56
C(2)-H(30)	1.080	412.34
C(3)-C(4)	1.413	516.91
C(3)-H(28)	1.180	407.09
C(4)-C(5)	1.413	516.91
C(4)-C(7)	1.506	393.22
C(5)-C(6)	1.411	519.57
C(5)-H(27)	1.081	413.59
C(6)-H(29)	1.081	413.59
C(7)-O(8)	1.231	730.14
C(7)-O(9)	1.349	510.66
O(9)-C(12)	1.421	376.74
C(10)-O(11)	1.234	724.56
C(10)-O(15)	1.356	497.64
C(12)-C(16)	1.540	348.00
C(12)-H(13)	1.092	412.87
C(12)-H(14)	1.090	413.00
O(15)-H(31)	0.944	372.20
C(16)-C(19)	1.545	341.35
C(16)-H(17)	1.091	412.93
C(16)-H(18)	1.090	413.00
C(19)-C(22)	1.545	341.35
C(19)-H(20)	1.089	413.07
C(19)-H(21)	1.091	412.93
C(22)-O(25)	1.423	373.02
C(22)-H(23)	1.091	412.93
C(22)-H(24)	1.089	413.07
O(25)-H(26)	0.955	367.92

Tabla 18. Propiedades de enlace del PBT

De la tabla 18, se observa que en el PBT, de manera análoga a lo ocurrido para el PET, los enlaces que requieren de menor energía para su disociación, excluyendo a aquellos que corresponden a los grupos terminales, son los enlaces sencillos entre carbonos alifáticos, seguidos de los enlaces oxígeno carbono que unen la fracción alifática con el grupo éster y en tercer término, siguiendo el orden ascendente de energía de disociación, se encuentran los enlaces carbono-carbono que unen al anillo aromático con el grupo éster y en cuarto término los enlaces carbono-hidrógeno de la cadena alifática.

3.6.1.3 Poli (2,6 Naftalen dicarboxilato de etileno)



Figura 23. Conformación espacial PEN.

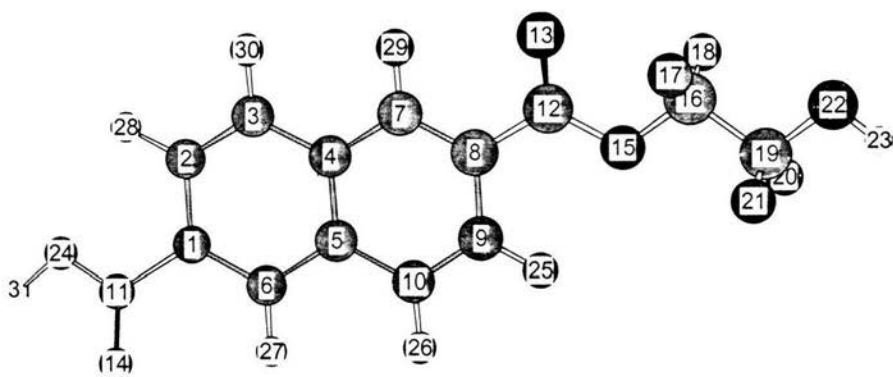


Figura 24. Unidad estructural del PEN, con grupos terminales.

Enlace	Longitud de enlace Å	Energía de enlace KJ/mol
C(1)-C(2)	1.427	498.29
C(1)-C(6)	1.359	588.73
C(1)-C(11)	1.472	438.44
C(2)-C(3)	1.327	631.29
C(2)-H(28)	1.109	411.75
C(3)-C(4)	1.411	519.57
C(3)-H(30)	1.154	408.79
C(4)-C(5)	1.433	490.31
C(4)-C(7)	1.384	555.48
C(5)-C(6)	1.428	496.96

Enlace	Longitud de enlace Å	Energía de enlace KJ/mol
C(5)-C(10)	1.418	510.26
C(6)-H(27)	1.146	409.32
C(7)-C(8)	1.371	572.77
C(7)-H(29)	1.110	411.69
C(8)-C(9)	1.443	477.01
C(8)-C(12)	1.481	426.47
C(9)-C(10)	1.353	596.71
C(9)-H(25)	1.102	412.21
C(10)-H(26)	1.172	407.61
C(11)-O(14)	1.220	750.60
C(11)-O(24)	1.357	495.78
C(12)-O(13)	1.235	722.70
C(12)-O(15)	1.340	527.40
O(15)-C(16)	1.415	387.90
C(16)-C(19)	1.514	382.58
C(16)-H(17)	1.128	410.50
C(16)-H(18)	1.173	407.55
C(19)-O(22)	1.466	393.04
C(19)-H(20)	1.096	412.61
C(19)-H(21)	1.107	411.88
O(22)-H(23)	0.970	362.23
O(24)-H(31)	0.990	354.91

Tabla 19. Propiedades de enlace del PEN

De la tabla 19, se observa que en el PEN, el enlace que requiere de menor energía para su disociación, es el enlace sencillo entre carbonos alifáticos, la diferencia más representativa con de las energías de enlace del PEN con respecto a los dos poliésteres anteriores es que en tercer término, siguiendo el orden ascendente de energía de disociación, se presentan los enlaces sencillos carbono-hidrógeno de las fracciones tanto aromáticas como alifáticas. Cabe destacar que entre los tres enlaces carbono-hidrógeno de menor energía, se encuentran las dos posiciones α más desprotegidas del grupo naftaleno, lo que justifica en gran medida, los resultados obtenidos en el análisis por espectroscopia RMN (ver sección 3.4.1).

También es importante resaltar que en el PEN, los enlaces carbono-carbono que unen al naftaleno con los grupos éster, son mucho más fuertes que el mismo tipo de enlaces, observados en el PBT y PET.

3.6.3 Evolución de gases.

Otro aspecto importante a considerar para definir los mecanismos de las reacciones inducidas por irradiación en los tres poliésteres de estudio, es el rendimiento radioquímico de evolución de gases en estos materiales. Los datos que se presentan a continuación fueron publicados por Navarro G.R.³⁷, quién desarrollo su investigación, empleando las mismas condiciones de irradiación que las empleadas en el presente trabajo.

Producto	PBT	PET	PEN
H ₂	0.09	0.04	0.02
CO	0.01	0.01	0.001
CO ₂	0.01	0.01	0.002
CH ₄	0.0001	0.01	0.0001
Otros hidrocarburos	0.0002	0.0001	No detectados
TOTAL	0.11	0.07	0.4

Tabla 20. Rendimiento radioquímico G de evolución de gases.

Analizando los resultados listados en la tabla 20, es evidente que el hidrógeno es el producto gaseoso predominante del proceso de irradiación de los tres polímeros, que se presenta como resultado obvio de la abstracción de radicales hidrógeno de la cadena polimérica. Los radicales que aparecen en la macromolécula como resultado de la abstracción de hidrógenos, constituyen centros activos en los que pueden formarse enlaces intermoleculares.

Los segundos productos gaseosos en importancia, de acuerdo a el rendimiento radioquímico que presentan son el monóxido y el dióxido de carbono, que es claro que se producen debido al rompimiento de la cadena polimérica por enlace éster.

Finalmente, se registran algunos rastros de hidrocarburos de bajo peso molecular, de los cuales el principal es el metano, estos compuestos son producto de la fractura de la fracción alifática de los poliésteres, que al igual que la ruptura de enlaces éster, derivan en la degradación del polímero.

3.6.4 Mecanismos.

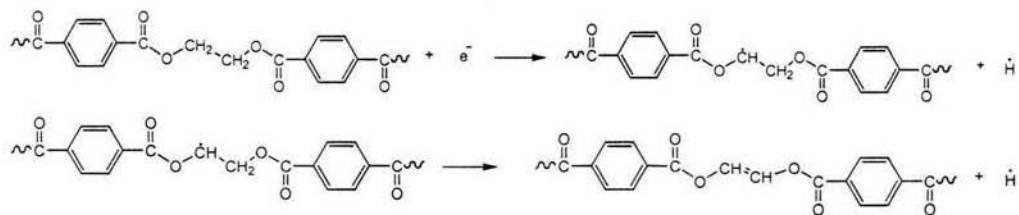
De acuerdo con la química de radiaciones y con base en los resultados obtenidos en las secciones 3.2, 3.3 y 3.6.2, sugieren que en los tres poliésteres de estudio, ocurren paralelamente los mecanismos de rompimiento de cadena y entrecruzamiento; sin embargo, uno de ellos predomina claramente en cada material con relación directa a su estructura y dinámica molecular.

Considerando puntualmente los resultados obtenidos en las secciones 3.1 a 3.5 de esta tesis y considerando la información descrita en los dos apartados anteriores, es posible definir los mecanismos de las principales reacciones por las cuales se modifican el PBT, PET y PEN, al ser tratados con radiación gamma.

3.6.3.1 Poli (Tereftalato de etileno)

En el PET, el mecanismo de modificación inducido por radiación predominante también es el rompimiento de cadenas (ver sección 3.2).

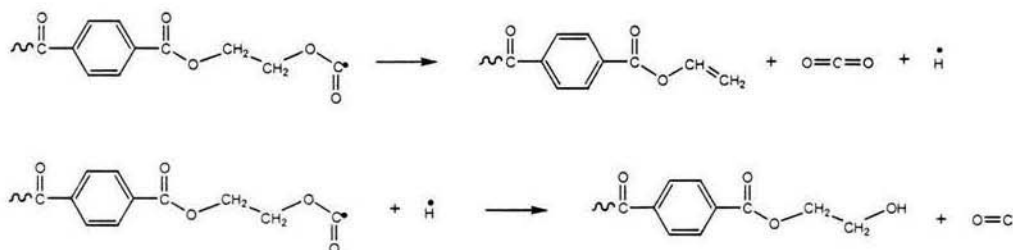
En primer término, se presentan las reacciones de abstracción de hidrógeno de la fracción alifática, que de acuerdo con los resultados obtenidos en el presente estudio, derivan casi totalmente en la instauración del polímero



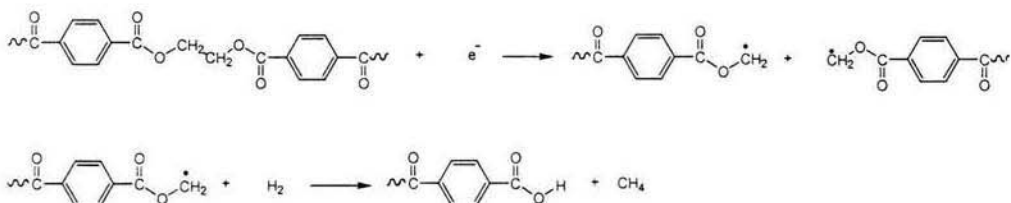
Del análisis de los resultados de rendimiento de productos gaseosos, reportado por Navarro³⁷, se aprecia, que el que el rendimiento de hidrógeno en el PBT corresponde a poco más del doble del rendimiento de hidrógeno en el PET, lo que en nuestra puede atribuirse únicamente a la proporción de hidrógenos presentes en la unidad repetitiva de estos dos materiales, que efectivamente en el PBT duplica a la proporción existente en el PET. El desprendimiento de

hidrógeno no tiene una relación directa, cuando menos en estos materiales, con el efecto de protección antirradiación que ejerce el grupo fenileno.

El segundo lugar en rendimiento, aunque el primero en cuanto a modificación estructural del PET, lo ocupan las reacciones responsables de la degradación del material, que implican la ruptura de enlaces éster y en menor medida el rompimiento de los enlaces C-C de la cadena alifática. Estas reacciones ocasionan que se liberen productos gaseosos como los óxidos de carbono e hidrocarburos de bajo peso molecular respectivamente.



Debido a la naturaleza del grupo etileno, la fractura de enlaces carbono-carbono de la fracción alifática del PET genera primordialmente metano, la aparición de otros hidrocarburos se debe a la recombinación del metano gaseoso durante el mismo proceso de irradiación.



En el PET también se llevan a cabo reacciones de entrecruzamiento, a partir de los radicales resultantes de la abstracción de hidrógeno. Sin embargo, estas reacciones tienen una contribución insignificante, en la modificación radioquímica global del polímero.

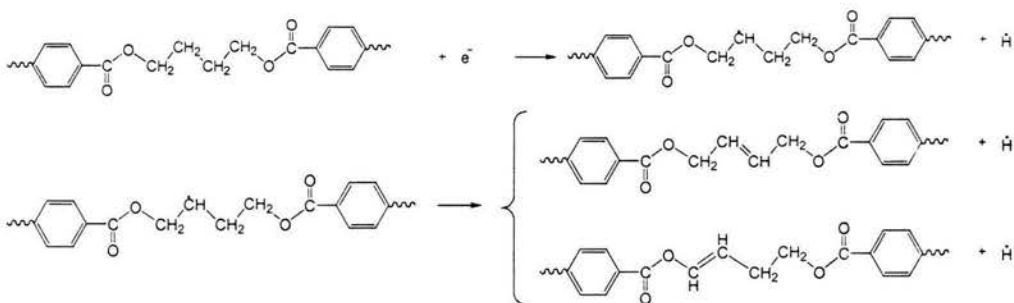


Considerando nuevamente los resultados de Navarro, se observa que el rendimiento de óxidos de carbono es el mismo en el caso del PBT y PET, lo que confirma la hipótesis de que el grupo fenileno ejerce el mismo efecto de protección antirradiación en ambos polímeros, de lo anterior se deduce que el rompimiento de cadenas y así mismo la degradación en ambos polímeros es equivalente. Sin embargo, en los resultados obtenidos durante la presente investigación, se observa que la reducción de peso molecular y modificación de las propiedades macroscópicas, son mayores en el PET, lo que también confirma los resultados establecidos en las secciones 3.2 y 3.3, con relación a que tanto en el PBT como en el PET se presentan reacciones de entrecruzamiento inducidas por la irradiación y que dado que en el PBT alcanzan una mayor proporción que en el PET, disminuyen en el primero los efectos de la degradación.

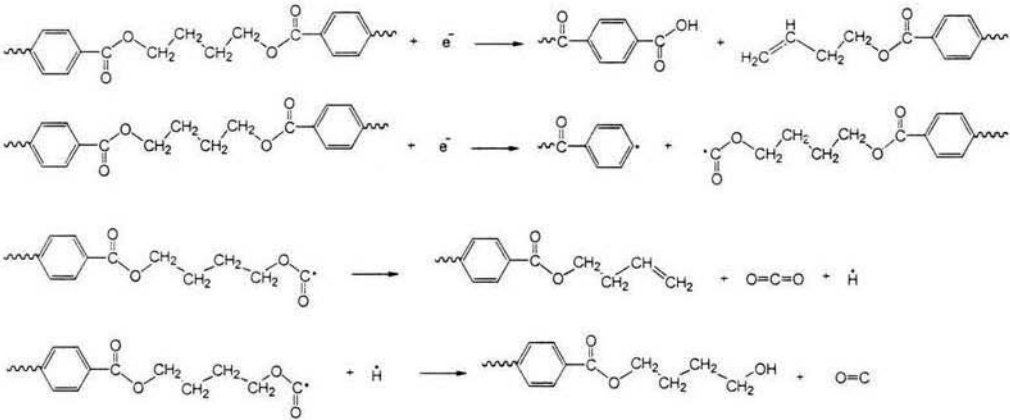
3.6.3.2 Poli (Tereftalato de butileno)

Como resultado del proceso de irradiación, el PBT se degrada (ver sección 3.2), lo que indica que el principal mecanismo de modificación inducido por irradiación en este material, es el rompimiento de cadenas. Esta declaración se contrapone al menos de manera parcial con lo establecido en el punto 3.6.2, donde se sugiere que el polímero es favorablemente entrecruzado.

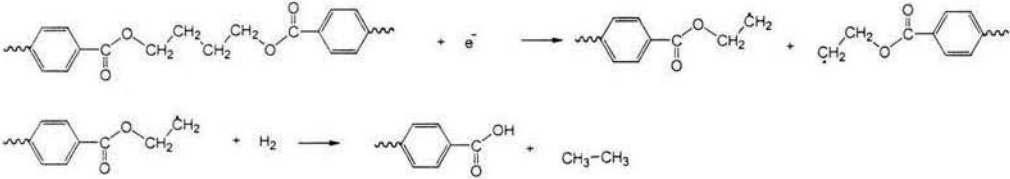
Esta controversia puede deslindarse, considerando los resultados obtenidos en la sección 3.3.2, donde queda de manifiesto que por efecto de la irradiación, se incrementa la proporción de enlaces pi (insaturaciones), en el polímero, lo que nos lleva a sentir que la abstracción de hidrógenos de la fracción alifática en el PBT deriva primeramente en la formación de dobles enlaces y no entrecruzamientos como se establece en la teoría de química de radiaciones.

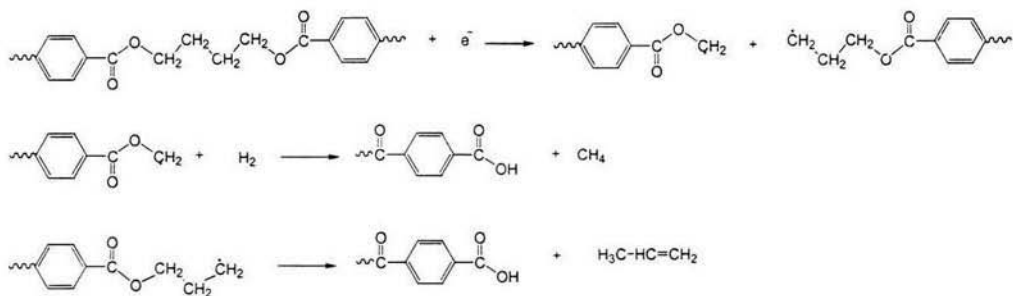


Las reacciones que juegan el papel principal en el rompimiento de cadenas, son aquellas que parten de la disociación de los enlaces del grupo éster, tanto con la fracción alifática, como con la fracción aromática, lo que da origen a los óxidos de carbono, así como una variedad de grupos terminales.

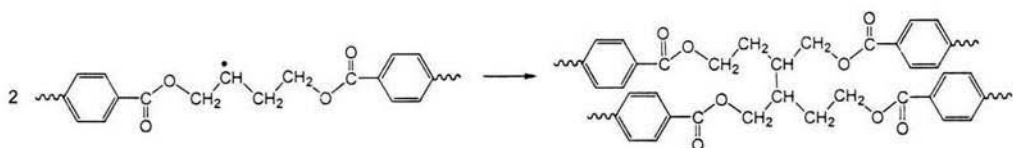


Sin embargo, existe otro tipo de reacciones que contribuyen, aunque en menor medida, al proceso de degradación de este polímero. Estas son las reacciones de rompimiento de los enlaces C-C de la cadena alifática, que son los responsables de la liberación de hidrocarburos de bajo peso molecular. Estas reacciones también son las que marcan la diferencia en el rendimiento radioquímico de rompimiento de cadenas entre el PBT y PET (Sección 3.3)



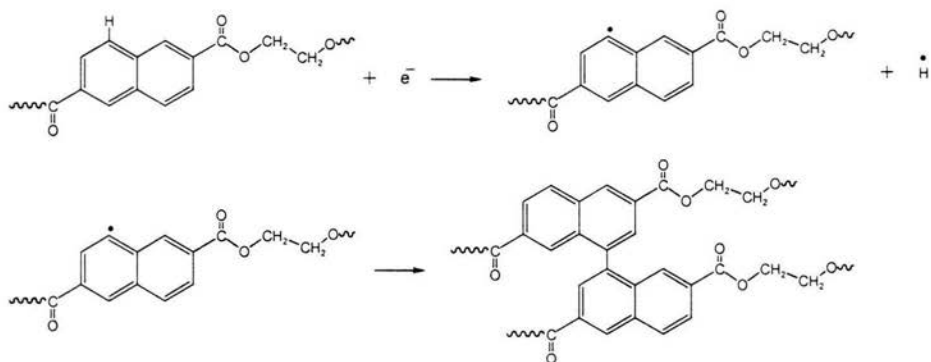


En el PBT también se presentan reacciones de entrecruzamiento, a partir de los sitios activos resultantes de la abstracciones de hidrógenos, aunque en menor medida que las reacciones de rompimiento de cadenas. Esto se atribuye básicamente al impedimento estérico que se genera por la disposición tridimensional de las macromoléculas, lo que impide la aproximación de los radicales alifáticos, para formar enlaces intermoleculares. Sin embargo, dado que las moléculas del PBT son más flexibles que las del PET y contienen una mayor proporción de hidrógenos alifáticos, es más factible que en este material se lleven a cabo reacciones de entrecruzamiento.



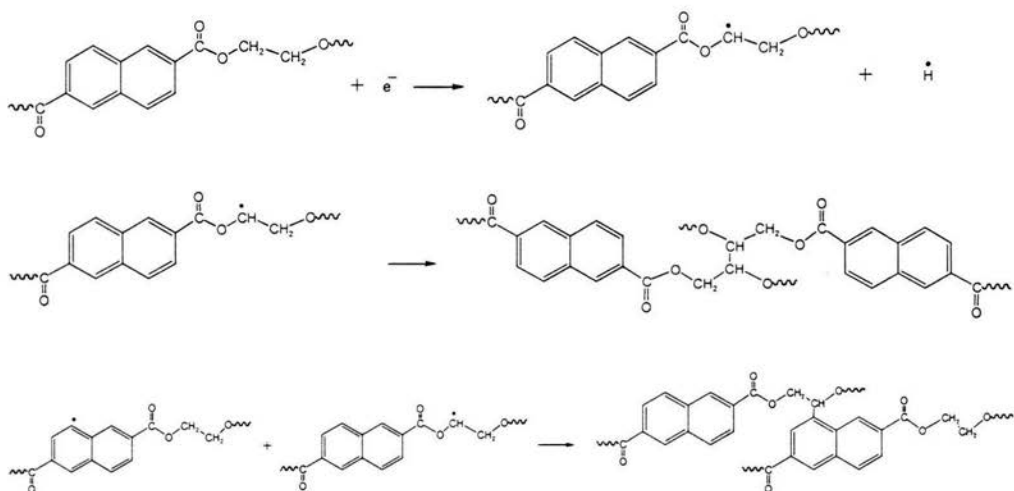
3.6.3.3 Poli (2,6 Naftalen dicarboxilato de etileno)

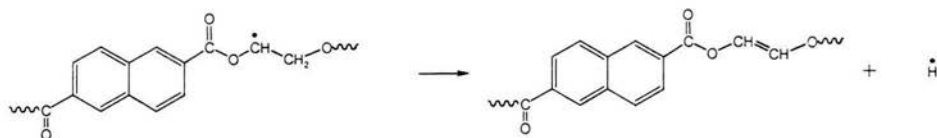
En el PEN el mecanismo de modificación inducido por radiación predominante es el entrecruzamiento, que de acuerdo con las evidencias obtenidas en la sección 3.6.1, se lleva a cabo principalmente a partir de los radicales formados por la abstracción de hidrógeno en las posiciones alfa más desprotegidas del grupo naftaleno.



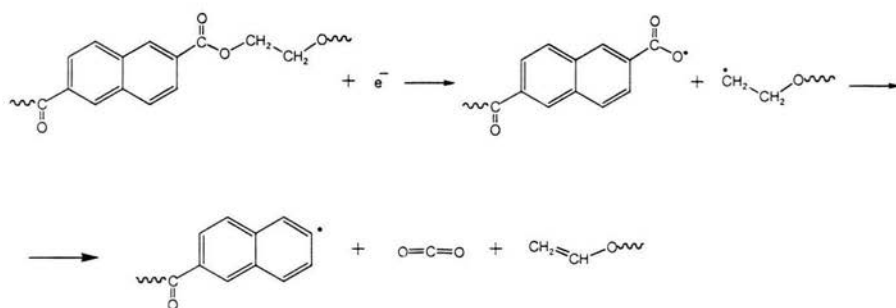
El hecho de que en este material la abstracción de hidrógeno inducida por irradiación se presente principalmente en algunas posiciones del grupo naftaleno, provoca que se genere un menor impedimento estérico para la formación de enlaces intermoleculares, lo que constituye la base de que el mecanismo de entrecruzamiento y ramificación de las macromoléculas resulte favorecido, por encima de la instauración y rompimiento de cadenas.

El desprendimiento de hidrógeno en la fracción alifática, se presenta en menor proporción y puede dar origen a entrecruzamientos y ramificaciones o bien solamente generar dobles enlaces en la cadena principal.





Se cuenta con evidencia de que en este material también se presentan reacciones de rompimiento de cadenas inducidas por irradiación, a partir de la ruptura de los enlaces éster, sin embargo en las secciones 3.3 y 3.6.2, se demuestra que este proceso contribuye de manera poco significativa al mecanismo de modificación por irradiación.



Los resultados obtenidos en la sección 3.3, así como la información presentada en los puntos 3.6.1 y 3.6.2, confirman lo estipulado en cuanto a que el grupo naftaleno además de proporcionar un mayor efecto de protección antirradiación que el grupo fenileno, favorece mecanismos de reacción diferentes a los que se presentan en los polímeros que incluyen al grupo fenileno.

4. CONCLUSIONES.

Los poliésteres termoplásticos comerciales objeto de este estudio: PET, PBT y PEN modifican su estructura química y sus propiedades mecánicas y térmicas, al ser sometidos a un proceso de irradiación gamma. Los cambios físicos y químicos inducidos por radiación en estos materiales, son proporcionales a la dosis de radiación que absorben.

Los poliésteres termoplásticos analizados son materiales que poseen buena resistencia a la radiación, con relación a otros materiales poliméricos como poliolefinas y elastómeros, debido a que contienen grupos aromáticos disipadores de energía, como parte de su unidad repetitiva. Esto se refleja en la reducida proporción de cambios que sufren sus moléculas por efecto de la radiación (valores de $G(s)$ y $G(x)$).

De los poliésteres evaluados el que presenta mayor resistencia a ser modificado por efecto de la radiación ionizante, es el PEN, efecto que se atribuye en su totalidad al grupo naftaleno, que forma parte de su unidad repetitiva. El rendimiento de los cambios estructurales inducidos por radiación en el PEN, es considerablemente menor que en el PET y PBT.

En los tres polímeros PBT, PET y PEN se llevan a cabo en forma paralela los procesos de rompimiento de cadenas y entrecruzamientos, inducidos por radiación. Sin embargo, en todos los casos predomina uno de ellos, lo que se refleja directamente en su estructura química y peso molecular promedio.

En el PBT y PET el proceso inducido por radiación dominante es el rompimiento de cadenas o degradación, lo que ocasiona que su peso molecular disminuya. El mayor efecto de reducción de peso molecular promedio se registra en el PET, dado que en este material el proceso de entrecruzamiento y/o ramificación es prácticamente nulo, mientras que en el PBT, la recombinación de macromoléculas es más representativa.

Para el PEN el mecanismo dominante de modificación por efecto de la irradiación, es el entrecruzamiento, lo que se refleja en un aumento considerable de su peso molecular. Lo anterior hace evidente que, además de que el grupo naftaleno ejerce un mayor efecto de

protección antirradiación en el polímero, también genera especies activas y mecanismos de modificación inducidos por irradiación, diferentes a los originados por el grupo fenileno.

En el PBT, la irradiación ionizante ocasiona básicamente dos tipos de reacciones, desprendimiento de hidrógeno de la fracción alifática de la cadena polimérica y ruptura de las macromoléculas por los enlaces éster de su unidad repetitiva; lo que da origen a instauraciones desprendimiento de gases y un ligero incremento en la proporción de grupos terminales. Sin embargo, dada la proporción de hidrógenos y la flexibilidad de su cadena también se presenta una proporción importante de entrecruzamientos y ramificaciones, lo que atenúa el efecto neto del rompimiento de cadenas en las propiedades físicas y químicas del material irradiado. Estos cambios inducen una coloración amarillenta al material, ya que incrementan la proporción de grupos cromóforos, básicamente dobles enlaces en la cadena alifática. La cristalinidad del material disminuye lo mismo que la temperatura de fusión, debido a que la radiación destruye la fracción cristalina del polímero. La irradiación incrementa la relación del módulo de pérdida del material entre el módulo de almacenamiento, es decir lo hace más viscoso e incrementa su potencial para disipar energía.

En el PET, la irradiación ionizante genera también dos tipos de reacciones, desprendimiento de hidrógeno de la fracción alifática de la cadena polimérica y ruptura de las macromoléculas por los enlaces éster de su unidad repetitiva; ocasionando instauraciones desprendimiento de gases y un incremento en la proporción de grupos terminales. En este polímero la proporción de ramificaciones y entrecruzamientos inducidos por irradiación, es insignificante, lo que ocasiona que el material se degrade a menor dosis de irradiación, con relación al PBT y PEN. El PET irradiado presenta coloración amarillenta pero en menor grado que el PBT, es decir, en este material también se generan grupos cromóforos, por efecto de la irradiación, pero en menor proporción que en el PBT. La cristalinidad del material aumenta ya que las macromoléculas se fracturan y reconfiguran para generar cristales secundarios. La relación del módulo de pérdida entre el módulo de almacenamiento se incrementa, lo que se traduce en un mayor efecto viscoso.

En el PEN, la irradiación ionizante genera principalmente reacciones de ramificación y entrecruzamiento, derivadas del desprendimiento de hidrógenos de las posiciones alfa desprotegidas del grupo naftaleno; las macromoléculas tienden a formar una red tridimensional y existe desprendimiento de hidrógeno molecular en pequeñas proporciones. El proceso de

rompimiento de cadenas en este material es despreciable. El material irradiado presenta una coloración verde grisáceo, debido a la mayor complejidad que adquieren sus grupos cromóforos. La cristalinidad y la temperatura de fusión del material irradiado disminuye, debido a que los enlaces intermoleculares limitan el ordenamiento molecular. En este material la irradiación induce una reducción en la relación del módulo de pérdida entre el módulo de almacenamiento, lo que implica una mayor capacidad elástica del material y se traduce en un material más rígido pero quebradizo. Los cambios en las propiedades mecánicas del material son mayores que los registrados en el PBT y PET, tratados con la misma dosis de irradiación.

REFERENCIAS

- 1 The Polymeric Materials Encyclopedia. Thermoplastic Polyesters, V19, 609-648, 1980
- 2 Stevens, M. "Polymer chemistry, an introduction". Ed. Oxford University Press. USA, 1999.
- 3 Occhiello E., Abis L., Polymer for Advanced Technologies., 7, 365, 1996
- 4 Centro Empresarial del Plástico, Enciclopedia del Plástico. Torno I, 2000, p 433
- 5 Centro Empresarial del Plástico, Poliéster Termoplástico, 1998
- 6 Amoco NDC, Extending the use of polyesters in packing. Bulletin FA-13B, Amoco Chemicals, April 1996
- 7 Amoco NDC, High Performance Fiber Applications, Bulletin FA-14A, Amoco Chemicals, October 1995
- 8 Información de datos económicos acerca del PET, Tecnon Ltd. 2000
- 9 BP Chemicals, Naphthalates PEN Resin Preparation from NDC, Technical Information, June 2001
- 10 BP Chemicals, Naphthalates General Properties of Naphthalate-Containing Polymers, Technical Information, June 2001
- 11 BP Chemical, Naphthalates Engineering Resin Applications, Technical Information, June 2001
- 12 Canadian Nuclear Association. Nuclear Facts, What about radiation?, 2000
- 13 Butt NM, Siddique M. The uniqueness of mossbauer gamma-radiation and its applications. Pinstech, Islamabad Pakistan, 2000
- 14 Clough L. R., Irradiation of polymers: fundamentals and technological applications, Ed. Shalaby 1998.
- 15 Clough L. R., Radiation effects on polymers, Washington D.C., American Chemical Society, 1991
- 16 Ivanov V. S.; Utrecht, Radiation chemistry of polymers, The Netherlands : Vsp, 1992
- 17 British Trade Association and Gamma and Electron Irradiation, Science in Action, Radiation Processing, London, 1995-1996.
- 18 Fouassier J.P., Rabek J.F., Radiation curing in polymer science and technology.
- 19 Reichmanis E., Irradiation of polymeric materials: Processes, mechanisms, and applications, Department of Industry, Technology and Commerce. Australia 2002
- 20 Singh A., Silverman J. Radiation processing of polymers, Hanser, Munich, 1992.
- 21 Tabata Y. CRC Handbook of Radiation Chemistry, CRC press, 1991 p.721-790

- 22 Cheng Song and Kerluke David R., Radiation Processing for Modification of Polymers. The society of plastic engineering. Annual technical conference. 2003.
- 23 Hemmerich JK, Polymer Materials Selection for Radiation-Sterilized Products Isomedix S.A, USA. 1990.
- 24 León L.A., Facultad de química, UNAM. México, 2000, 87 p.
- 25 Partnoy C. Robert, Gamma Radiation Tolerance of Polypropylene, Measurement and Enhancement, 2001
- 26 Olivares B.M, Facultad de química, UNAM. México 1996, 62 p
- 27 Martinez B.G., Facultad de química, UNAM. México 2001, 197p.
- 28 ISO 11137 Sterilization of health care products - Requirements for validation and routine control - Radiation sterilization, 2002
- 29 Campbell D, Araki K., Turner DT., J. Polym Sci. A4, 2597-2606, 1966
- 30 Campbell D, Moneith LK, Turner DT, J. Polym. Sci. A1, 8, 2703-2711, 1979
- 31 Kline DE, Sauer JA Polymer 2, 401, 1961
- 32 Pezdirtz GF, Sands GD y Turner DT, J. Polym. Sci. 4, 252, 1966
- 33 Burow S, Pezdirtz G, Sands G, J. Polym. Sci. A4, 613, 1966
- 34 Gehring J., Radiat. Phys. And Chem., 57, 361-365:2000
- 35 Buttafava A., Consolati G, et.al., Polymer, 43, 7477-7481, 2002
- 36 Tenorio M.- Burillo G., Facultad de química, UNAM. México 2003, 85 p
- 37 Navarro GR, Likhatchev D, Roustam A, Polym Bull., 50,77, 2003
- 38 Sperling, L. H., Physical Polymer Science. John Wiley & Sons, New York, 1986
- 39 Department of polymer science. Dilute solution. University of Southern Mississippi, 1997
- 40 Russo Paul. Gel Permeation Chromatography (Size Exclusion Chromatography). April 1997
- 41 Hornak J.P.,The basics of Nuclear Magnetic Resonance. Center for Imaging Science Rochester Institute of Technology.1997
- 42 Glagovish N., Ultraviolet Visible Spectroscopy Outline, Central Connecticut State University, 2001
- 43 Young R. P., Basic Infrared Spectroscopy, The University of Illinois at Chicago, 1996.
- 44 Brown, Michael. Introduction to thermal analysis. Ed. Chapman and Hall. USA.
- 45 Yeow Ng, Dynamic Mechanical Analysis (DMA) With emphasis on determination of glass transition temperature, Tg, of polymers. 2003
- 46 Luckenbach A. Thomas, DMTA:Dynamic Mechanical Thermal Analysis, Inc. NJ, U.S.A, 2001.

- 47 Brandrup, Immergut. Polymer Handbook, V 71-78, 1975
- 48 The Polymeric Materials Encyclopedia. Polyesters, V12, 226-229, 1980
- 49 Zhang H, Rnkin A, Ward IM, Polymer, 37-7, 1079-1085,1996
- 50 Woods R.J., Pikaev AK., Applied Radiation Chemistry, Radiation Processing, John Wilwy and Sons. New York, p 341
- 51 Solomons A. Química Orgánica, México 1982
- 52 Turner DT, Poly ethylene Terephthalate, 1980.
- 53 Marcotte F.B., Campbell D., Cleaveland J.A. y Turner D.T., J.of Polym. Sci. A5, 481-501, 1967.
- 54 Wingrove S.A. Química Orgánica, Harla, México 1988.
- 55 Cole K, Aji A, Pellerin E., Macrom. Symp., 184, 1-18, 2002
- 56 G. Groeninckx, H. Reinares, H. Berghmanns, J. Polym. Sci. Polym. Phys. 8, 1311, 1980
- 57 Buchner S, Wiswe D, Zachmann HG, Polymer,30-3, 480-488, 1989.
- 58 Kint Darwin P.R., Muñoz Guerra S., Polym. Int. 52:321-336, 2003

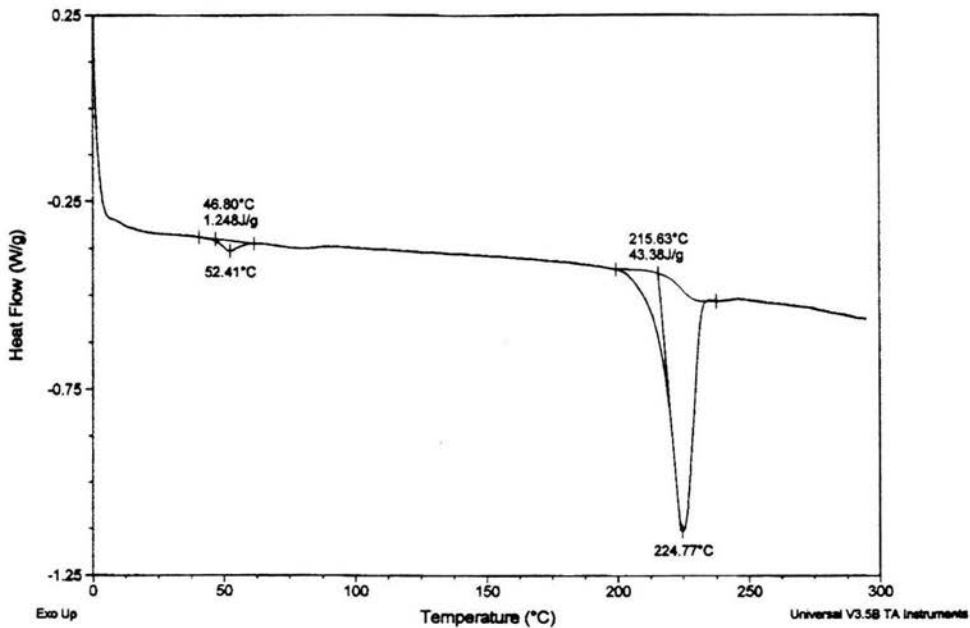
APÉNDICE.

A. TERMOGRAMAS DSC

Sample: DL RMM B1
Size: 8.5000 mg
Method: D. LIKHATCHEV
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10*/MIN

DSC

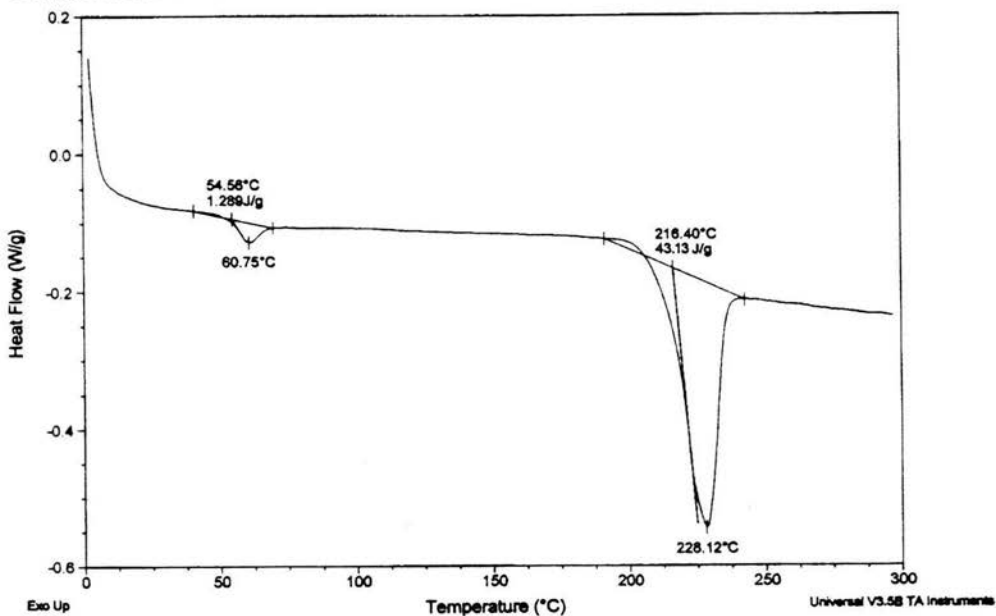
File: C:\New Folder\DLRMM-B1(01-07-03).082
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 1-Jul-03 13:34
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: DL RM T5
Size: 7.8000 mg
Method: D. LIKHATCHEV
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10*/MIN

DSC

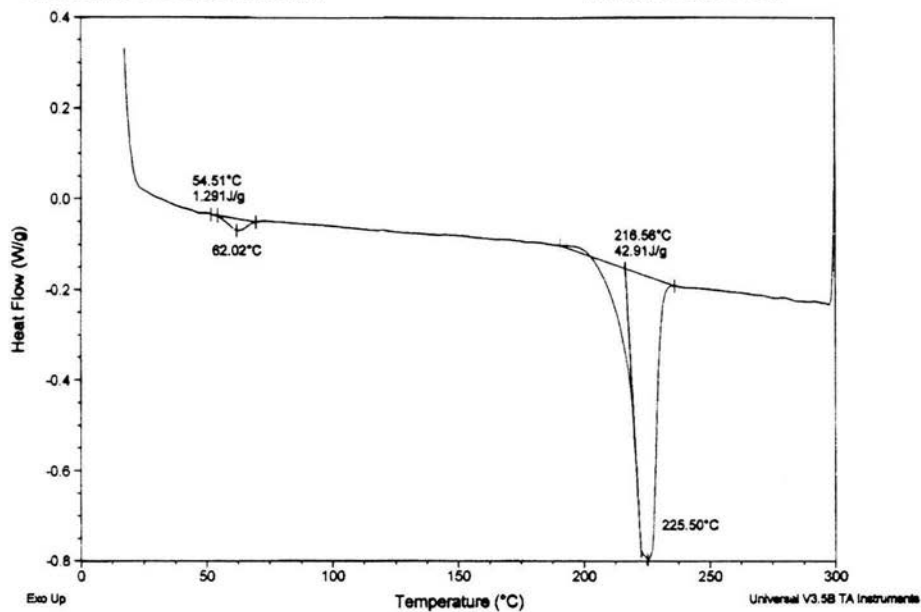
File: C:\DSC\Carmen\DLRM-B2(10-12-03).210
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 10-Dec-03 15:2
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: DL RM T6
Size: 6.5000 mg
Method: D. LIKHATCHEV
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10*/MIN

DSC

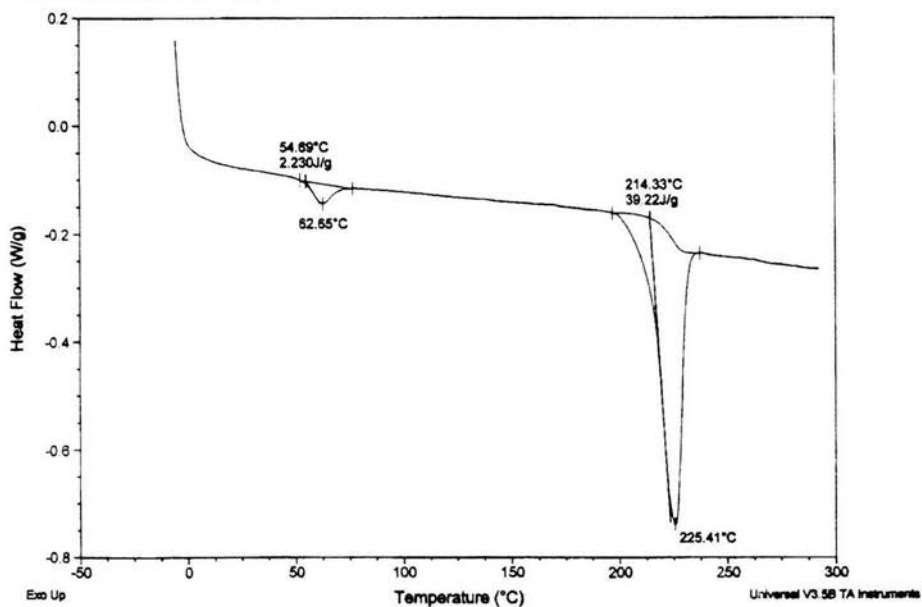
File: C:\DSC\Carmen\DLRM-B3(11-12-03).212
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 11-Dec-03 13:25
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: DL RM B4
Size: 10.6000 mg
Method: D. LIKHATCHEV
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10*/MIN

DSC

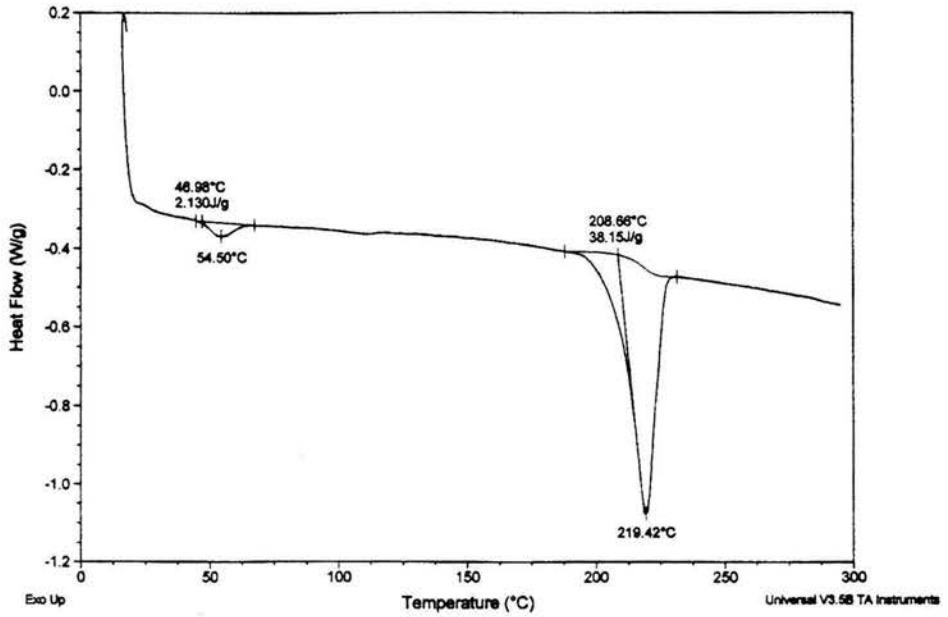
File: C:\DSC\Carmen\DLRM-B4(11-12-03).213
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 11-Dec-03 14:21
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: DL RMM 5
Size: 11.5000 mg
Method: D. LIKHATCHEV
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10*/MIN

DSC

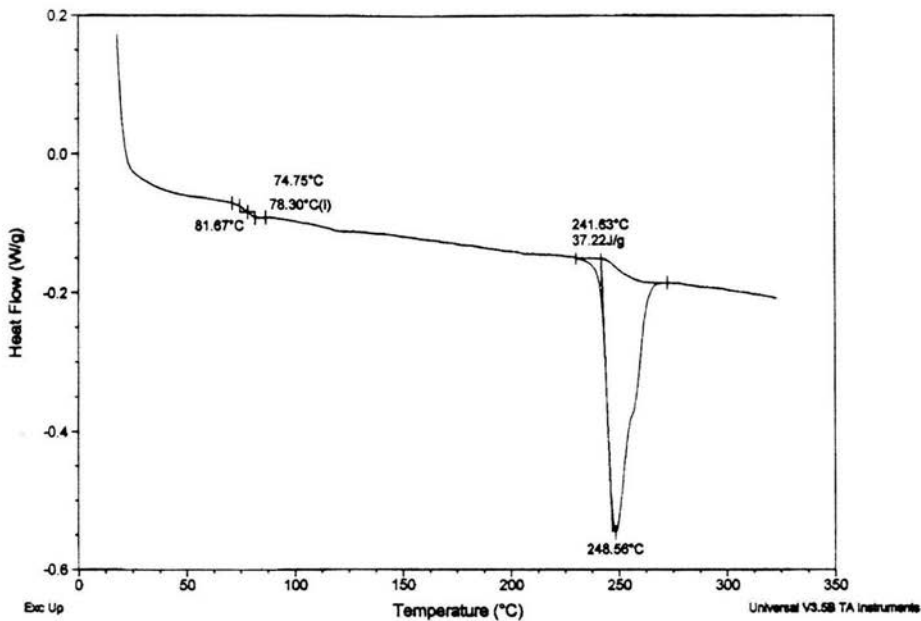
File: C:\...DSC\Carmen\DLRMM-B5(01-07-03).083
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 1-Jul-03 14:13
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: DL RM T1
Size: 12.8000 mg
Method: D. LIKHATCHEV
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10*/MIN

DSC

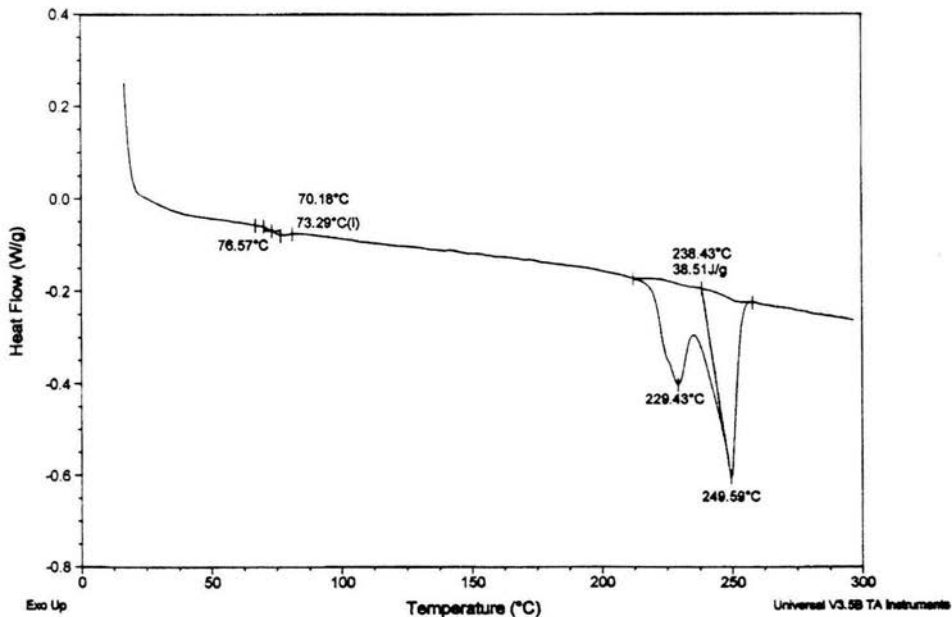
File: C:\DSC\Carmen\DLRM-T1(15-01-04).003
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 15-Jan-04 13:01
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: DL RM T2
Size: 8.4000 mg
Method: D. LIKHATCHEV
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10*/MIN

DSC

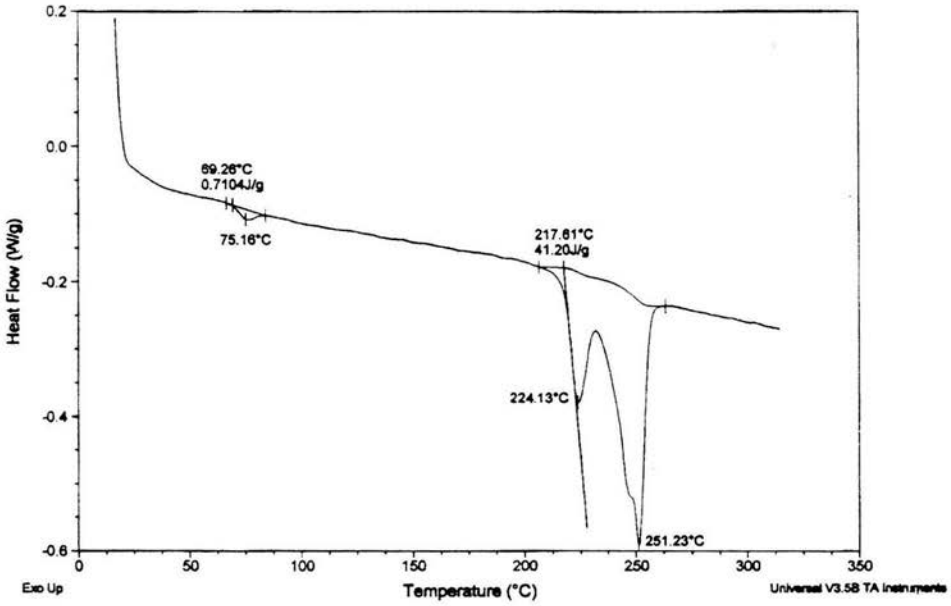
File: C:\DSC\Carmen\DLRM-T2(16-01-04).004
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 16-Jan-04 14:39
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: DL RM T3
Size: 11.4000 mg
Method: D. LIKHATCHEV
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10*/MIN

DSC

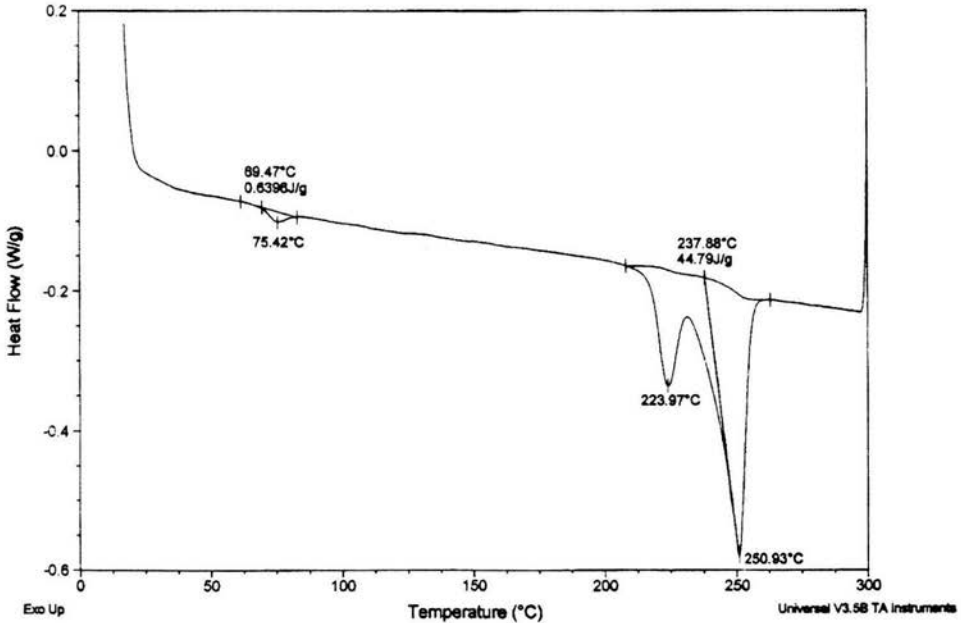
File: C:\DSC\Carmen\DLRM-T3(09-12-03).207
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 9-Dec-03 13:19
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: DL RM T4
Size: 9.8000 mg
Method: D. LIKHATCHEV
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10*/MIN

DSC

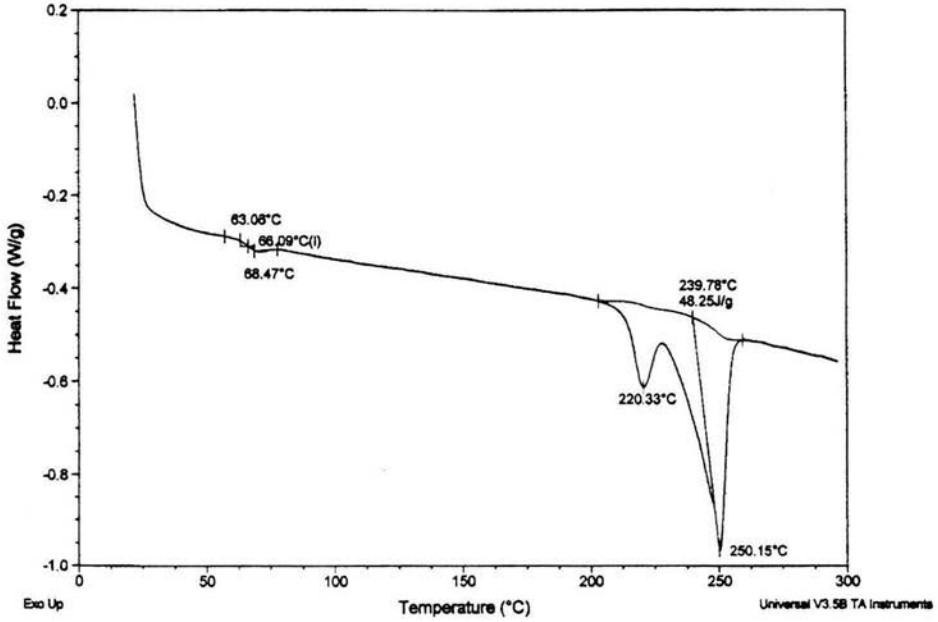
File: C:\DSC\Carmen\DLRM-T4(10-12-03).209
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 10-Dec-03 14:19
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: DL RMM T5
Size: 9.2000 mg
Method: D. LIKHATCHEV
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10°/MIN

DSC

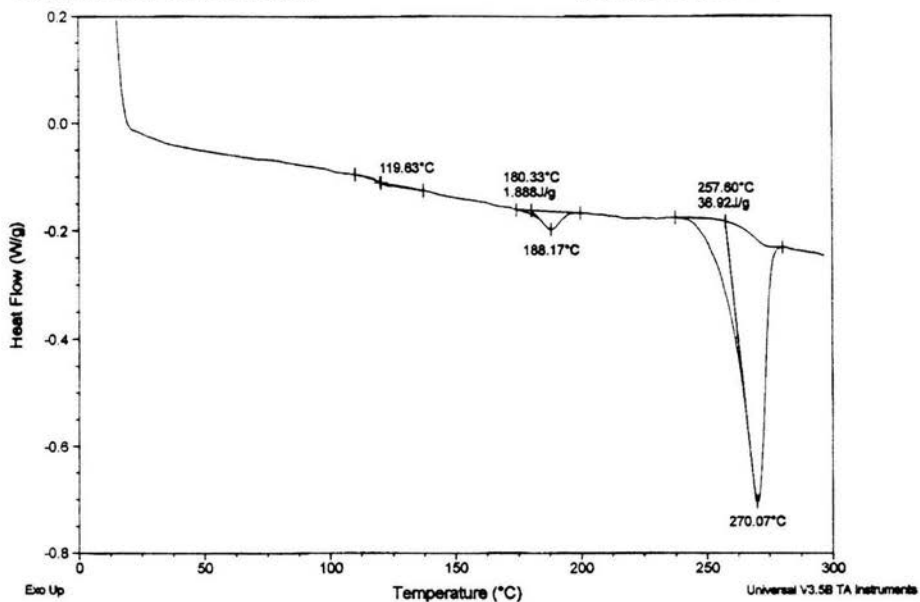
File: C:\DSC\Carmen\DLRMM-T5(02-07-03).069
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 3-Jul-03 12:28
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: DL RM N1
Size: 11.1000 mg
Method: D. LIKHATCHEV
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10*/MIN

DSC

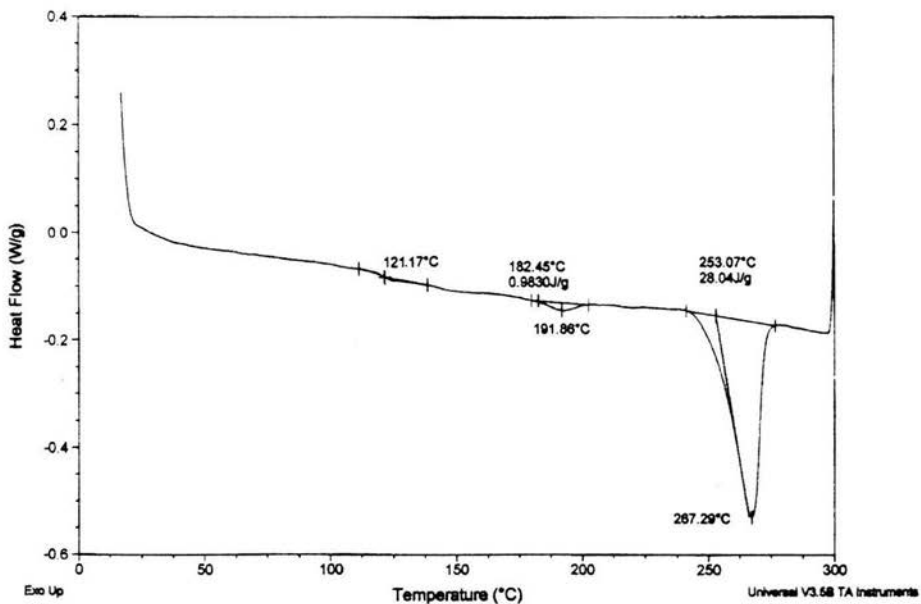
File: C:\DSC\Carmen\DLRM-N1(19-01-04).006
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 19-Jan-04 12:30
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: DL RM N2
Size: 8.3000 mg
Method: D. LIKHATCHEV
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10*/MIN

DSC

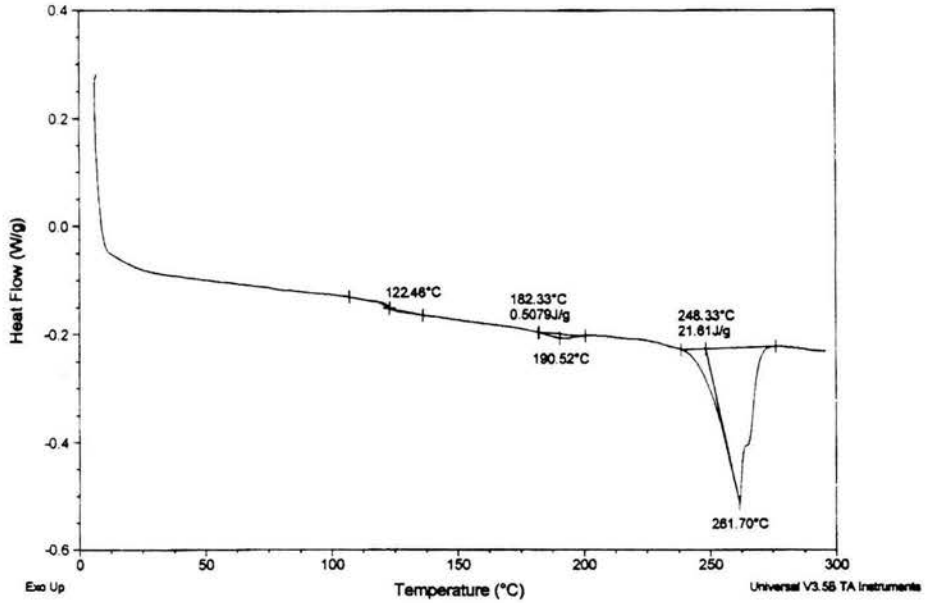
File: C:\DSC\Carmen\DLRM-N2(11-12-03).214
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 11-Dec-03 16:49
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: DL RM N3
Size: 11.0000 mg
Method: DL RM
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10*/MIN

DSC

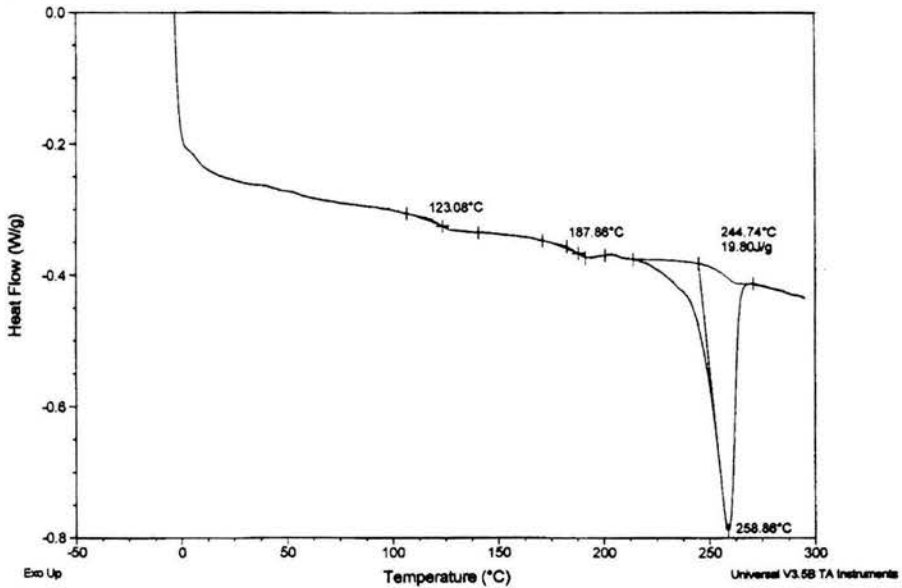
File: C:\DSC\Carmen\DLRM-N3(11-12-03).215
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 11-Dec-03 17:39
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



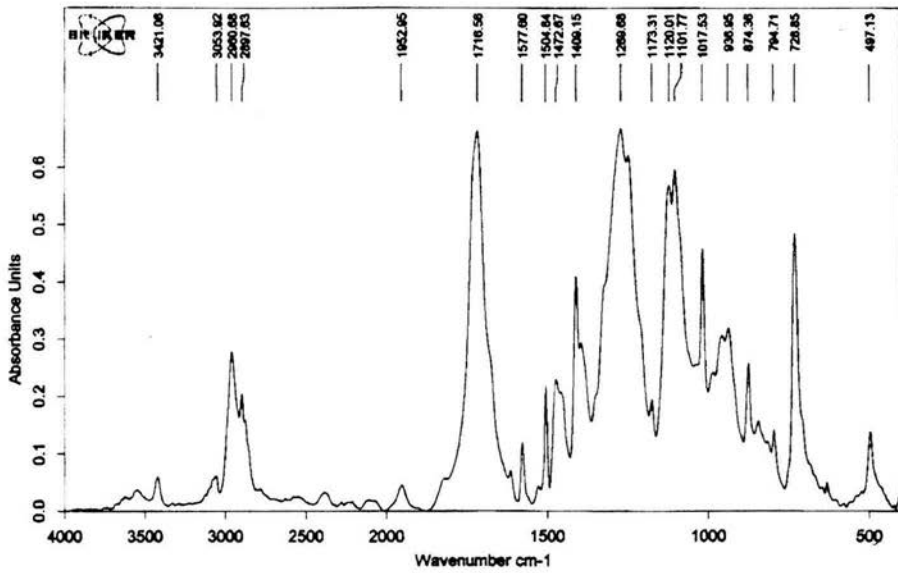
Sample: DL RMM N4
Size: 11.5000 mg
Method: D. LIKHATCHEV
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10*/MIN

DSC

File: C:\DSC\Carmen\DLRMM-N4(01-07-03).081
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 1-Jul-03 12:54
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



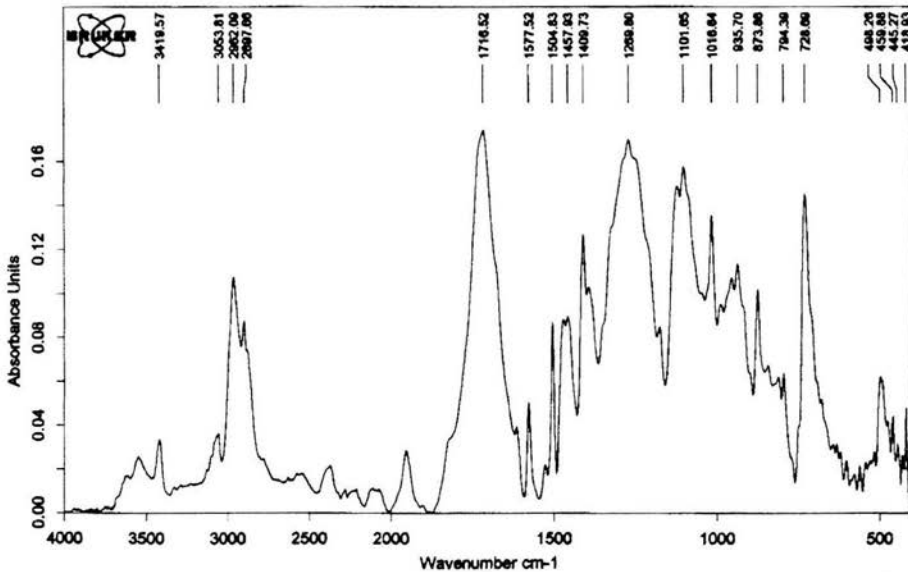
B. ESPECTROS IR



D:\Rosa\POLIESTERES\RB1.3 PBT INICIO PELICULA

2003/12/11

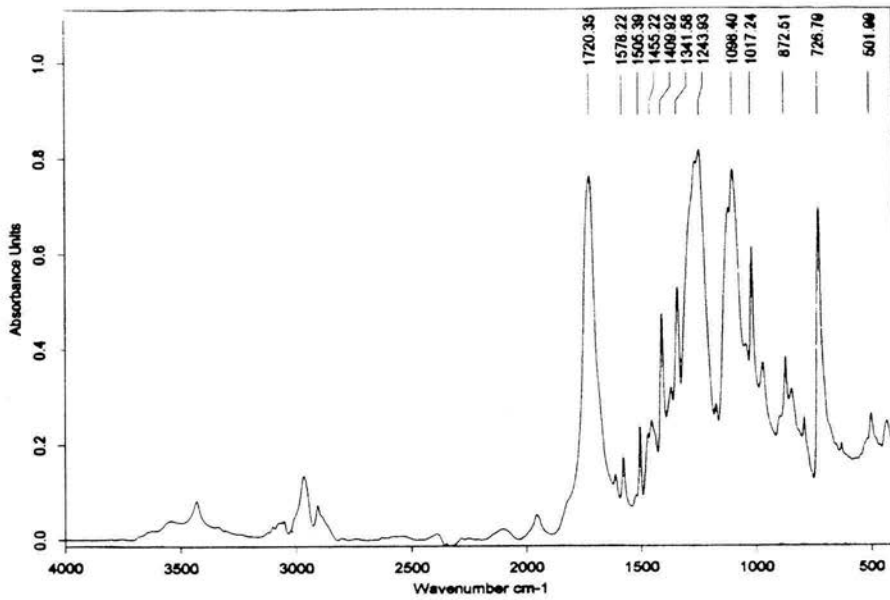
Page 1/1



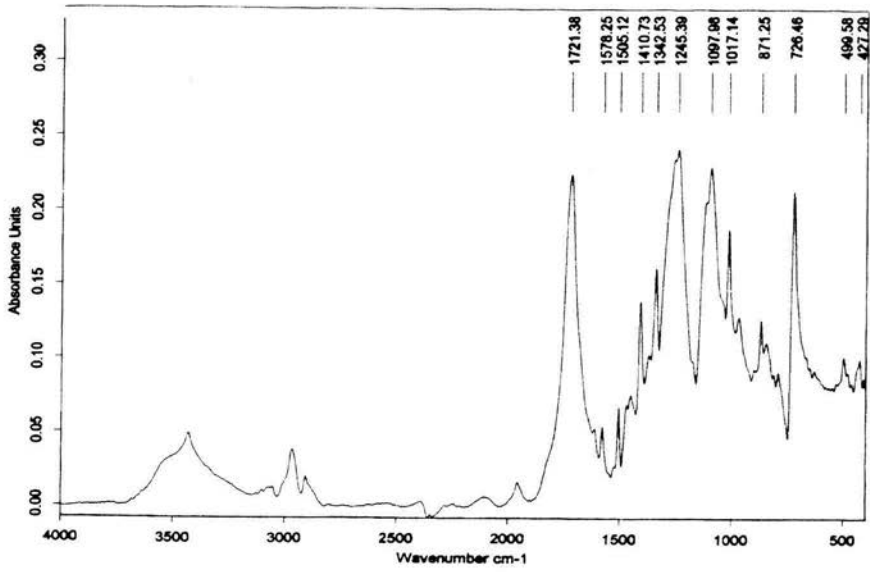
D:\Rosa\POLIESTERES\RB5.0 PBT FINAL PELICULA

2003/12/11

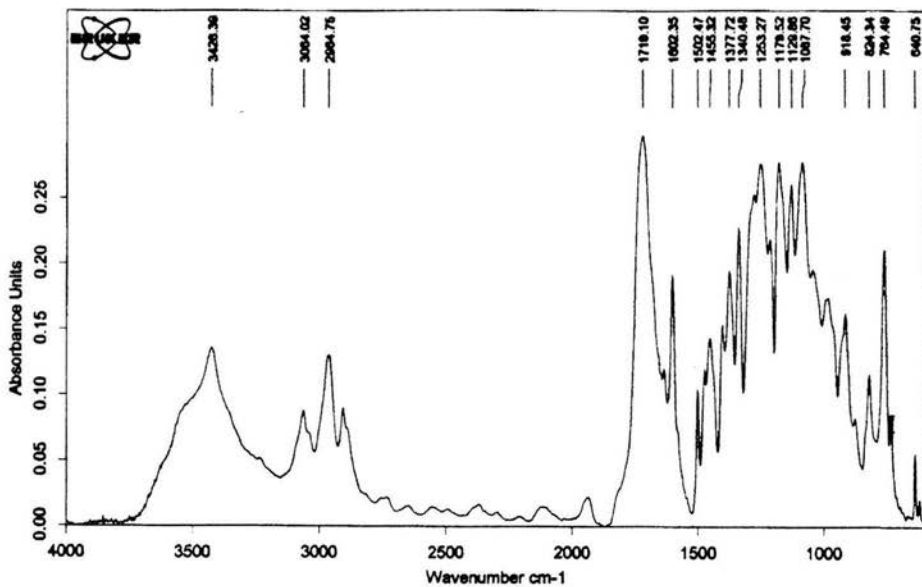
Page 1/1



D:\Rose\PET1.0 PET INICIO PASTILLA 2003/05/21

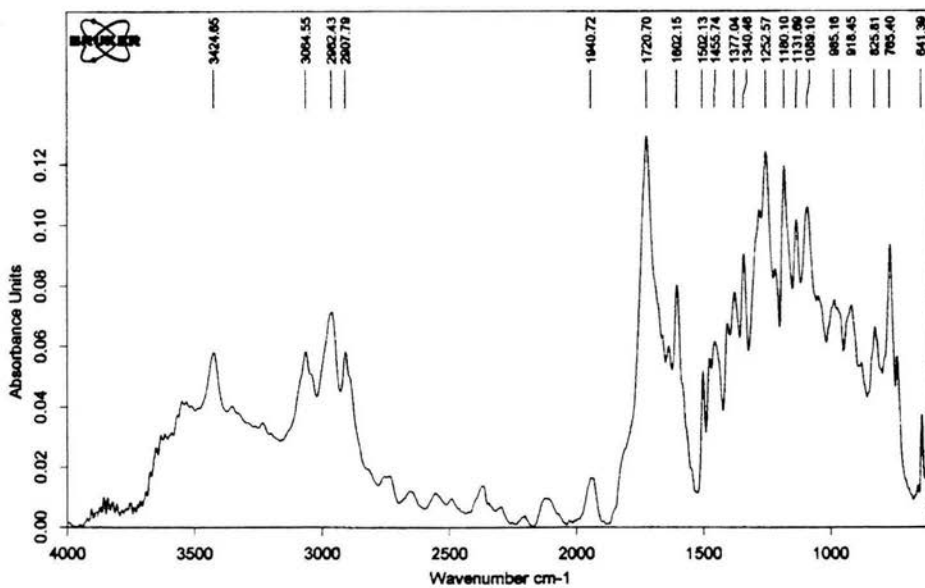


D:\Rose\PET5.0 PET 250 PASTILLA 2003/05/21



D:\Rosier\PEN1.0 PEN INICIO PASTILLA

2003/05/21



D:\Rosier\PEN4.1 PEN 400 PASTILLA

2003/05/21