



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**EFFECTO DE LA RADIACIÓN GAMMA SOBRE POLIÉTERES
ALTAMENTE FLUORADOS**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LILIAN IRAÍS OLVERA GARZA



TUTOR: Dr. EMILIO BUCIO CARILLO

AÑO: 2010



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.

Este trabajo se desarrolló en el laboratorio de Macromoléculas perteneciente al Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México

El presente trabajo se presentó en los siguientes congresos internacionales:

“Effect of gamma irradiation on molecular weight and gas permeability of fluorinated, aromatic polyethers.” **L. Olvera**, J. C. I. Lara-Estévez, A. Contreras-García, E. Bucio, F. A. Ruiz-Treviño, C. J. Booth, and P.E. Cassidy
239th ACS National Meeting & Exposition. (Marzo 21–25, 2010 en Moscone Center, San Francisco, CA. E.U.A.)

“Effects of Gamma Irradiation on Highly Fluorinated Polyethers”

L. Olvera, E. Bucio, G. Cedillo.

XVIII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS 2009
(Agosto 16 – 21, 2009) Cancún, Quintana Roo, México

Publicación Internacional:

“Effect of gamma irradiation on molecular weight of fluorinated aromatic polyethers”. **L.I. Olvera**, E. Bucio, A. Contreras-García, G. Cedillo, C.J. Booth, P.E. Cassidy. J. Radioanal. Nucl. Chem. 284, 109-115 (2010).

DOI: 10.1007/s10967-009-0436-5

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

A **DGAPA, UNAM** proyecto **PAPIIT IN200208** por el soporte económico otorgado.

Al **Dr. Emilio Bucio Carrillo** por dedicarme su tiempo y paciencia, transmitirme sus conocimientos, brindarme sus enseñanzas y por la ayuda brindada para la realización de este trabajo y mi superación personal.

A la **Dra. Guillermina Burillo Amezcua** por toda la asesoría y apoyo brindado, por sus consejos, por todo su conocimiento y experiencia transmitidos a su grupo de investigación.

Al **I.Q. Gerardo Cedillo Valverde** del IIM-UNAM por su apoyo técnico en la parte de RMN y GPC.

Al **M. en C. Benjamín Leal** y al **Fis. Francisco García** del ICN por el apoyo técnico para la realización de este trabajo.

A la **UNAM** y al **ICN** por abrirme sus puertas para llevar a cabo mis estudios de posgrado.

A toda mi familia por su apoyo incondicional.

Índice

1. Introducción.....	7
2. Generalidades.....	10
2.1 Polímeros.....	10
2.2 Síntesis de polímeros.....	11
2.2.1 Polimerización por etapas.....	11
2.2.1.1 Tipos de policondensación.....	12
2.2.2 Polimerización en cadena.....	13
2.3 Fluoropolímeros.....	16
2.4 Obtención del monómero 12F-FBE.....	19
2.4.1 Obtención de los poliéteres altamente fluorados.....	20
2.5 Radiación ionizante.....	22
2.5.1 Partículas α	23
2.5.2 Partículas β	23
2.5.3 Rayos γ	24
2.6 Interacción de la radiación gamma con la materia.....	24
2.6.1 Efecto fotoeléctrico.....	25
2.6.2 Efecto Compton.....	26
2.6.3 Producción de pares.....	27
2.7 Fuentes de Radiación.....	29
2.8 Concepto de dosis, unidades de radiación.....	30
2.9 Efectos de la radiación en polímeros.....	31
2.10 Diferencias fundamentales entre la química de radiaciones de fluoropolímeros y sus análogos hidrocarbonados.....	34
2.11 Técnicas de caracterización.....	35
2.11.1 Cromatografía de permeación en gel.....	35
2.11.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	38
2.11.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	39
2.11.4 Espectroscopía Infrarroja (FTIR).....	41
2.11.4.1 Reflectancia Total atenuada (ATR).....	42
2.11.5 Resonancia Magnética Nuclear.....	43

3. Desarrollo Experimental.....	45
3.1 Obtención del monómero 12F-FBE.....	45
3.2 Síntesis de los polímeros altamente fluorados.....	46
3.3 Irradiación de las películas de fluoropolímeros.....	49
3.4 Caracterización de las películas poliméricas antes y después de irradiar.....	50
3.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR- ATR).....	50
3.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	50
3.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA).....	50
3.4.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	51
3.4.5 Cromatografía de Permeación en gel (GPC).....	51
4. Resultados y discusión.....	52
4.1 Cromatografía de permeación en gel.....	54
4.2 Rendimientos radioquímicos de degradación (Gs) y de reticulación (Gx).....	57
4.3 Propiedades térmicas.....	62
4.3.1 Análisis termogravimétrico.....	62
4.3.2 Calorimetría diferencial de barrido.....	65
4.4 Espectroscopia Infrarroja (FTIR-ATR).....	69
4.5 Resonancia Magnética Nuclear.....	73
Resumen de Resultados.....	92
Conclusiones.....	95
Referencias.....	97
Anexo I.....	99
Anexo II.....	107

Capítulo 1

Introducción

Los fluoropolímeros son una clase de polímeros definidos por la presencia de carbono y flúor, que exhiben propiedades químicas y mecánicas únicas.

La incorporación de átomos de flúor o grupos con átomos de flúor en las cadenas del polímero, conduce a la obtención de polímeros con mayor transparencia, más solubles y con mayor estabilidad térmica que sus análogos hidrocarbonados. Por ejemplo los fluoropolímeros presentan un coeficiente de fricción menor que la mayoría de los materiales sólidos y su resistencia química y estabilidad termomecánica son mejores que otros materiales poliméricos.¹

Los Fluoropolímeros son ampliamente utilizados en la industria química y la industria aeroespacial, debido a su estabilidad química y térmica. La resistencia inherente de los fluoropolímeros a la radiación y otras formas de degradación han provocado que se utilicen en ambientes donde la radiación y temperaturas son extremas.

Existen muchas aplicaciones para este tipo de polímeros, como por ejemplo en las juntas y forros para buques y tuberías, se utilizan en ambientes donde la resistencia química es de suma importancia, en los sellos de alta presión para la industria automotriz y la industria petroquímica, en los revestimientos, en diversas aplicaciones de utensilios de cocina, en aplicaciones médicas, en tejidos de arquitectura para los estadios y en techos de aeropuerto.²

La química de radiaciones de los fluoropolímeros se ha estudiado en los últimos 50 años. Muchos de esos estudios se centran en los efectos de la radiación en las propiedades del polímero, especialmente en el rendimiento radioquímico de degradación o de reticulación.

Asimismo existe la necesidad de encontrar o formular sistemas poliméricos que puedan ser utilizados en ambientes extremos de altas temperaturas, radiación UV y radiación ionizante.

La estabilidad química y térmica que exhiben los fluoropolímeros nos indica que es necesario utilizar condiciones extremadamente duras para modificar su estructura a nivel molecular.³

A través del tiempo se ha venido extendiendo el uso de la radiación ionizante en diversos procesos químicos e industriales, pues su capacidad para inducir reacciones químicas y eliminar microorganismos son unas de las diversas cualidades que la enlistan como una fuente de energía útil y poderosa.

Las aplicaciones prácticas para el procesamiento de materiales utilizando la radiación ionizante han ido evolucionando alrededor de 50 años atrás. La reticulación de polímeros, la esterilización de productos médicos y la preservación de alimentos fueron unas de las aplicaciones tempranas de esta tecnología. Otras aplicaciones incluyen la reducción del peso molecular, mediante la ruptura de enlaces en el polímero (degradación) y el injerto de monómeros sobre polímeros para modificar las propiedades de superficie.

La utilización de la radiación ionizante en las reacciones de polimerización, tiene como ventaja la posibilidad de obtener polímeros sin la utilización de disolventes y también se logra el curado de los mismos sin ningún aditivo.

El entrecruzamiento es la principal aplicación de la radiación en polímeros, aunque la irradiación del polímero produce tanto entrecruzamiento como degradación, dependiendo del material, existen reacciones predominantes.

Los principales productos obtenidos por la irradiación de poliéteres, son alcoholes, compuestos carbonílicos y materiales poliméricos obtenidos a partir de la recombinación de radicales.⁴ Los productos formados con mayor rendimiento, aparentemente provienen de la ruptura de enlaces carbono-oxígeno.

La irradiación de poliéteres utilizando radiación ionizante causa la formación y rompimiento de enlaces éter (C-O) como resultado de entrecruzamientos intermoleculares y rupturas en la cadena principal.

Los rendimientos radioquímicos de degradación (G_s) y de reticulación (G_x), son definidos como el número de reacciones (ya sean reacciones de degradación o de reticulación) que se llevan a cabo por cada 100 eV de energía absorbida.

Los valores de G_s y G_x cambian dependiendo de la dosis absorbida. Comúnmente G_s incrementa más que G_x al aumentar la dosis de irradiación. Al determinar la relación G_s/G_x podemos decir que efecto predomina, así si $G_s/G_x > 4$ indica que las reacciones de degradación dominan frente a las de reticulación.⁵

En el presente trabajo se estudiaron los efectos de la radiación gamma sobre los poliéteres altamente fluorados a dosis de irradiación de entre 10 y 150 kGy. Los cambios en su estructura química antes y después de la irradiación se caracterizaron por medio de espectroscopia IR, análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), resonancia magnética nuclear (RMN) y cromatografía de permeación en gel (GPC). Con los pesos moleculares obtenidos se determinaron los rendimientos radioquímicos de degradación y de reticulación (G_s y G_x respectivamente).

Capítulo 2

Generalidades

2.1 Polímeros

Un polímero es un material molecular cuyas moléculas están constituidas por la repetición de pequeñas unidades simples. En algunos casos la repetición de la cadena es lineal, en otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales.

La longitud de la cadena del polímero viene especificada por el número de unidades que se repiten. Este se llama grado de polimerización y se simboliza n . El peso molecular (M) del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización. Según la técnica usada el peso molecular M adquiere un subíndice distinto. La mayoría de los polímeros útiles para plásticos, cauchos o fibras, tiene pesos moleculares entre los 10000 y 1000000.

Las características básicas de los polímeros son la distribución de pesos moleculares, la temperatura de transición vítrea T_g y el punto de fusión T_m .

Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases. Las fuerzas que se encuentran en la naturaleza se clasifican habitualmente en fuerzas primarias (interacciones mayores a 50 kcal/mol); y fuerzas secundarias (interacciones inferiores a 10 kcal/mol), entre las fuerzas primarias se encuentran las uniones iónicas covalentes y metálicas.

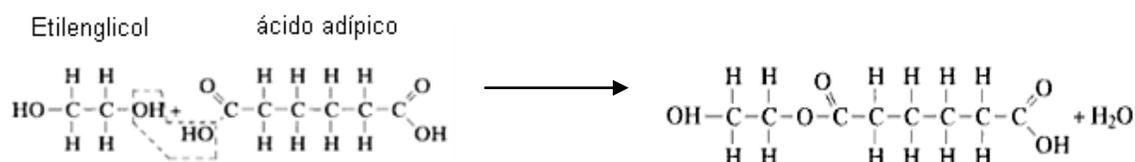
El alto peso molecular de los polímeros permite que las fuerzas secundarias crezcan lo suficiente para impartir a la sustancia excelente resistencia a la tensión, estabilidad dimensional y buenas propiedades mecánicas.⁶

2.2 Síntesis de polímeros⁷

Las reacciones por las cuales se combinan los monómeros para generar moléculas más grandes se conocen con el término de reacciones de polimerización. Existen dos mecanismos generales que explican la formación de cadenas poliméricas: la polimerización por etapas (condensación) y la polimerización por cadena.

2.2.1 Polimerización por etapas

La polimerización por etapas es la formación de polímeros mediante reacciones químicas intermoleculares que normalmente implican más de una especie monomérica y generalmente se origina un subproducto de bajo peso molecular. Por ejemplo: la obtención de un poliéster a partir de etilenglicol y ácido adípico.



Los tiempos de reacción para la polimerización por etapas son generalmente mayores que los de la polimerización en cadena. Para generar materiales con elevados pesos moleculares se necesitan tiempos de reacción suficientemente largos para completar la conversión de los monómeros reactivos. También se producen varias longitudes de cadena.

2.2.1.1 Tipos de policondensación

Existen dos tipos principales de policondensación que son:

Policondensación en solución

Policondensación interfacial

La policondensación en solución se lleva a cabo en un disolvente, el cual no reaccionará con alguno de los monómeros, y deberá reunir las características adecuadas dependiendo del mecanismo de reacción.

La policondensación en solución suele ser un proceso de equilibrio, con reacción normalmente forzada mediante la eliminación de los productos secundarios por destilación o cualquier otro método de separación.

La polimerización interfacial consiste básicamente en la reacción de monómeros disueltos en diferentes medios, los cuales son inmiscibles entre sí. La polimerización se realiza en la interface. La fase acuosa contiene un reactivo tipo base de Lewis. La reacción se produce a temperaturas bajas en la interface donde precipita el polímero formado. La velocidad de polimerización está controlada por la difusión de los reactivos y se favorece en los sistemas agitados.

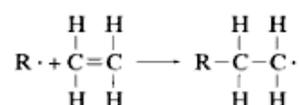
Este método de polimerización tiene ventajas características. Así la pureza de los reactivos no es tan exigente como en las polimerizaciones en solución, no es necesario la utilización de proporciones estequiométricas de los monómeros para la obtención de polímeros de altos pesos moleculares. Sin embargo las desventajas que presenta han dificultado el desarrollo comercial, siendo las más importantes el elevado costo de los reactivos y las grandes cantidades de disolventes orgánicos que hay que utilizar.

Los policarbonatos son los únicos que se obtienen por medio de este tipo de polimerización a gran escala.

2.2.2 Polimerización en cadena

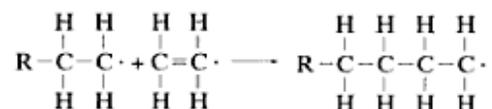
Es un proceso en el cual reaccionan monómeros bifuncionales que se van uniendo uno a uno, a modo de cadena, para formar una macromolécula lineal. La composición de la molécula resultante es un múltiplo exacto del monómero reactivo original.

En la polimerización en cadena se distinguen tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Durante la etapa de iniciación se forma, por reacción de un catalizador con una unidad monomérica, un centro activo capaz de propagarse. Ej.:



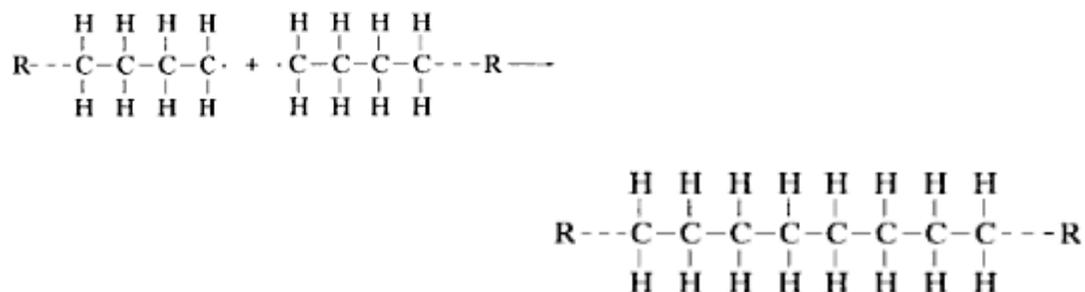
Donde R representa un iniciador activo y \cdot es un electrón desapareado.

La propagación representa el crecimiento de la molécula al unirse entre sí las unidades monoméricas:



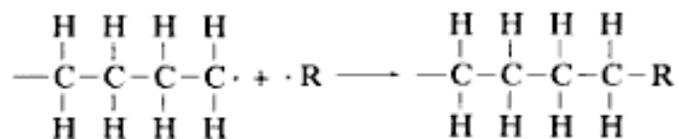
El crecimiento de la molécula es relativamente rápido. El tiempo necesario para el crecimiento de una molécula de, por ejemplo, 100 unidades monoméricas es del orden de 10^{-2} a 10^{-3} s.

La propagación puede terminar por varios caminos. En primer lugar los extremos activos de dos cadenas que se propagan pueden reaccionar formando una molécula no reactiva:



De este modo termina el crecimiento de las dos cadenas.

En segundo lugar el extremo activo de una cadena puede reaccionar con un iniciador u otra especie química que tiene un enlace activo simple:



Y como resultado cesa el crecimiento de la cadena.

Otro tipo de terminación es por desproporción en la cual una de las cadenas terminadas contendrá una insaturación, mientras que la otra permanece totalmente saturada.

Diferencias entre los mecanismos de polimerización por cadena y por etapas⁶

Tabla1. Diferencias entre los mecanismos de polimerización

Polimerización en cadena	Polimerización por etapas
Sólo la reacción de crecimiento adiciona a la cadena una unidad repetitiva cada vez.	Cualesquiera dos especies moleculares presentes pueden reaccionar.
La concentración de monómero disminuye de modo continuo en el transcurso de la reacción.	El monómero desaparece al comienzo de la reacción: cuando el GP * es igual a 10, queda menos de 1% de monómero.
Se forma rápidamente el alto polímero; el peso molecular cambia poco en el transcurso de la reacción.	El peso molecular del polímero aumenta continuamente durante la reacción.
Tiempos de reacción largos conducen a elevados rendimientos pero afectan poco al peso molecular.	Tiempos de reacción largos son esenciales para obtener pesos moleculares elevados.
La mezcla de reacción contiene solamente monómero, alto polímero, y unos 10^{-8} partes de radicales en crecimiento.	En cualquier momento todas las especies moleculares están presentes, y tienen una distribución calculable.

* Grado de polimerización.

2.3 Fluoropolímeros

Los polímeros que contienen flúor constituyen una familia de materiales con gran estabilidad térmica y química, elevada rigidez dieléctrica y coeficientes de fricción excepcionales. Propiedades que les confieren gran interés para aplicaciones industriales y muy especialmente para la utilización como materiales en contra de la corrosión. Su intervalo de aplicación es amplio incluyendo su uso en membranas para celdas de combustible, membranas para la separación de gases, en revestimientos y contenedores para la manipulación de productos corrosivos, materiales funcionales (para microlitografía, fibras ópticas o polímeros conductores), biomateriales y polímeros termoestables para la industria aeroespacial. Varios fluoropolímeros han sido utilizados como membranas intercambiadoras de protón para celdas de combustible.⁸

La estabilidad térmica y química de los fluoropolímeros indica que es necesaria la utilización de condiciones extremadamente fuertes para modificar su superficie a nivel molecular. Esto se puede lograr mediante la utilización de energía ionizante y también químicamente. Los factores que determinan las propiedades antes mencionadas en los fluoropolímeros, son los enlaces de carácter fuerte entre los átomos de carbono y flúor y la protección que los átomos de flúor ofrecen a la cadena principal de polímero. Los enlaces C-C en la formación de la cadena tienen mayor flexibilidad, por lo tanto estos polímeros tienen menores valores de T_g que sus análogos C-H

La industria de los fluoropolímeros debe su inicio a un accidente en los laboratorios Dupont Jackson en 1938. Roy Plunckett estaba tratando de preparar nuevos gases refrigerantes de tetrafluoretileno (TFE). Sin embargo una mañana cuando la válvula del tanque de TFE casi llena fue abierta no salió gas. Por tanto cortó el cilindro y encontró la primera muestra de politetrafluoroetileno (PTFE). Inicialmente no se conocían las aplicaciones de este nuevo material. Sin embargo, el proyecto Manhattan en la segunda guerra mundial requirió un material altamente resistente a corrosivos. El (PTFE) cubriría esta necesidad permitiendo el desarrollo de nuevos métodos de producción y procesamiento para el nuevo fluoroplástico. En 1946, el PTFE fue introducido al mercado con el nombre de teflón. Desde entonces otros fluoropolímeros han sido sintetizados y comercializados.

Se han utilizados dos rutas comúnmente para la síntesis de estas moléculas tan interesantes. Primero, los fluoropolímeros pueden ser obtenidos mediante la polimerización de monómeros que contienen flúor. Segundo, pueden ser obtenidos mediante la modificación del polímero que consiste en introducir átomos de flúor o unidades que contengan flúor

Los monómeros comerciales para la producción y obtención de fluoropolímeros y sus propiedades se muestran en la Tabla 2. Estos pueden combinarse para la obtención de homopolímeros y copolímeros. Los productos obtenidos pueden ser desde resinas rígidas hasta elastómeros con propiedades únicas que no se encuentran en ningún otro material polimérico.

Tabla 2. Monómeros utilizados en fluoropolímeros comerciales

Monómeros utilizados en Fluoropolímeros comerciales	
Compuesto	Formula
Etileno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Tetrafluoretileno	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
Clorotrifluoroetileno	$\text{CF}_2=\text{CClF}$
Fluorovinilideno	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$
Fluorovinilo	$\text{CFH}=\text{CH}_2$
Propeno	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
Hexafluoropropeno	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$
Perfluorometilvinil éter	$\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$
Perfluoropropilvinil éter	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$

En las últimas dos décadas se han sintetizado muchos fluoropolímeros especiales como fluorosiliconas, poliuretanos fluorados, termoplásticos elastoméricos fluorados y una segunda generación de polímeros y copolímeros basados en politetrafluoroetileno.

La producción mundial anual está estimada en 203,300 toneladas, con una demanda en 2006 de 180,000 toneladas. En general el crecimiento de la demanda mundial en los últimos 5 años creció alrededor de un 5%.

El procesamiento de este tipo de materiales sigue siendo difícil debido a que muchos de ellos son insolubles y otros no pueden fundirse o sus puntos de fusión son muy altos.

Adicionalmente el costo de estos es muy alto y, aunque, sus propiedades a altas temperaturas se conservan, esto no es así a bajas temperaturas porque su T_g o cristalinidad son altas comparados frente a los silicones por ejemplo.⁹

Existen dos maneras diferentes para la fluoración de polímeros utilizadas comúnmente. La primera es la reacción directa sólido-gas del polímero con flúor gaseoso ya sea en ambiente puro o diluido. Sin embargo la alta reactividad del F_2 puede limitar esta técnica cuando el polímero a tratar contiene enlaces fácilmente rompibles porque es muy probable que ocurra una degradación del polímero. La fluoración directa muchas veces requiere condiciones especiales como una dilución con N_2 o He o llevar a cabo la reacción a bajas temperaturas.

Se han logrado obtener fluoropolímeros utilizando la fluoración directa con F_2 . Muchos de los polímeros comerciales son fluorados por esta técnica: polietileno, poliestireno, polipropileno, polietilentereftalato, etc.

Una forma alternativa es la utilización de agentes fluorados debido a la descomposición térmica de estos que producen el radical flúor y/o moléculas de F_2 . Esto hace posible la liberación controlada de F_2 . Algunos ejemplos de estos agentes son: NF_3 , SiF_4 , BF_3 , SF_6 .¹⁰

En este estudio se trabajaron con películas de fluoropolímeros sintetizadas a partir del monómero 1,3-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-pentafluorofenilmetoxi-2-propil)benzoceno (12-FFBE)

2.4 Obtención del monómero 12-FFBE

Los polímeros que contienen el grupo hexafluoroisopropilideno (HFIP) exhiben excelentes propiedades como buena solubilidad, resistencia a la flama y una buena estabilidad a la oxidación térmica junto con la disminución de color, cristalinidad, constante dieléctrica y absorción de agua. Muchos de los trabajos publicados son relativos a compuestos en donde el grupo HFIP es incorporado en la cadena principal de polímero y es rodeado por grupos aromáticos. Otros trabajos hablan sobre la preparación de polímeros derivados del hexafluoro-2-hydroxy-2-propilarenos como el 1,3 o 1,4-HFAB.

La utilización directa del 1,3 o 1,4 HFAB en reacciones de policondensación lleva normalmente a la formación de polímeros de bajo peso molecular. Por esta razón muchos de los trabajos publicados incluyen sistemas en donde los grupos hidroxilos deficientes de electrones son convertidos inicialmente en especies más reactivas como la conversión a acrilatos o epóxidos.

La conversión de los hexafluoro-2-hydroxy-2-propilarenos a derivados acrilato nos proporciona una gran variedad de polímeros hidrofóbicos.

El monómero utilizado en este trabajo es un derivado del 1,3 HFAB y bromopentafluorobencilo Figura 1:

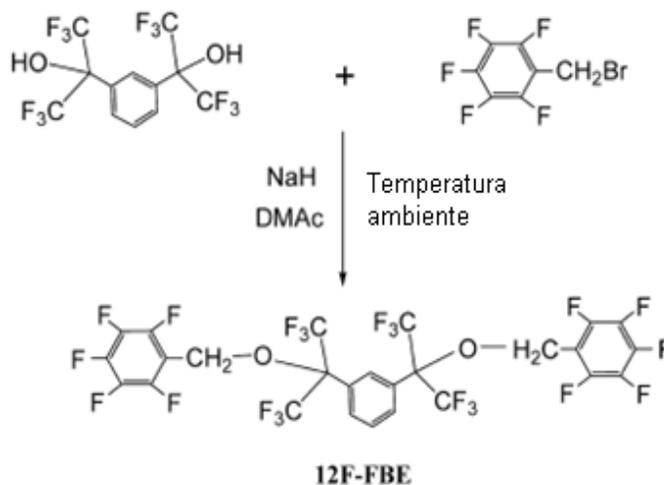


Figura 1. Obtención del monómero 12F-FBE

2.4.1 Obtención de los poliéteres altamente fluorados.

La formación de los poliéteres fluorados se lleva a cabo por medio de una reacción de policondensación entre el monómero 12F-FBE y las sales de potasio de los diferentes difenoles utilizados.

En primera instancia se obtienen las sales de los difenoles. Figura 2

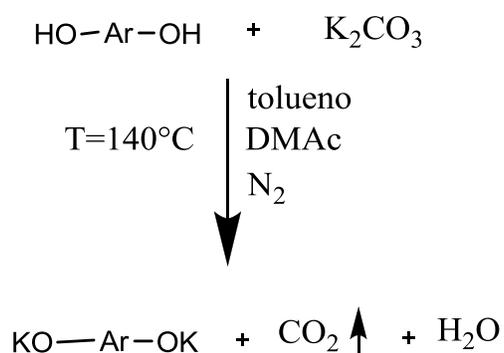


Figura 2. Obtención de las sales de potasio de los diferentes difenoles

Posteriormente se hacen reaccionar con el monómero 12F-FBE a 40-50°C. Figura 3

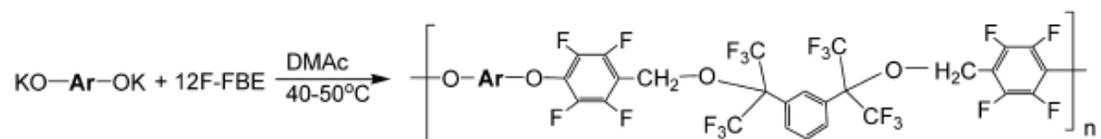


Figura 3. Obtención de poliéteres altamente fluorados

La reacción se lleva a cabo por 24 h.

Los perfluoropolieteres obtenidos muestran las siguientes estructuras.

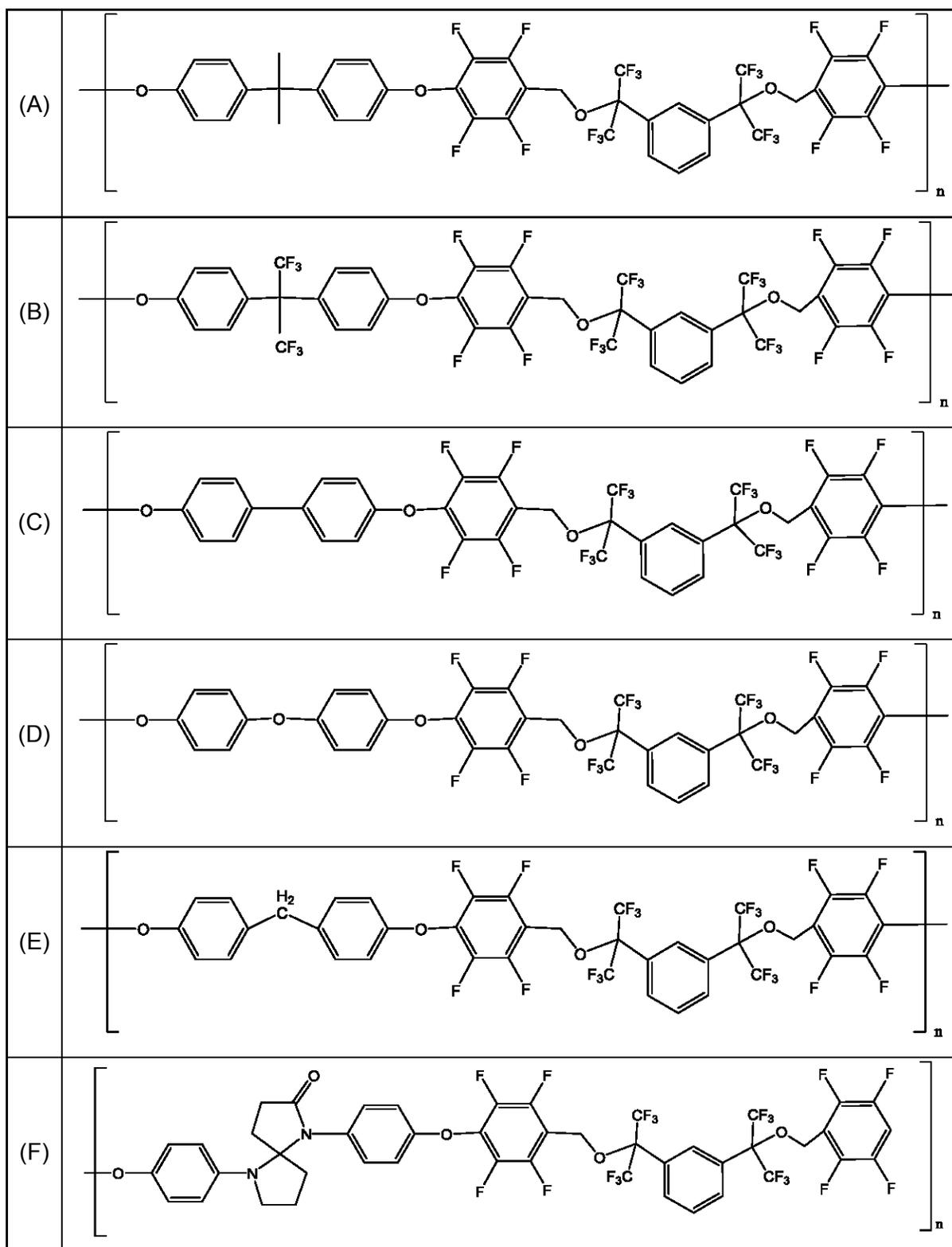


Figura 4. (A) 12F-FBE / Bisfenol A, (B) 12F-FBE / Bisfenol AF, (C) 12F-FBE / Bifenol, (D) 12F-FBE / Bisfenol O, (E) 12FFBE / Bisfenol F, (F) 12F-FBE / SDL alifático

Los perfluoropoliéteres constituyen una clase especial de fluoropolímeros, que exhiben varias aplicaciones como lubricantes, en la industria cosmética, como cremas de “barrera” que ofrecen un alto grado de protección en la piel. Incluso pueden aplicarse para la protección en centros arqueológicos.

Algunas de las características que presentan son una baja T_g . Adicionalmente estos polímeros muestran gran estabilidad térmica, excelente resistencia química y una tensión superficial baja que hacen su posible utilización como lubricantes, transportadores de líquidos calientes en condiciones “hostiles”, también como sensores o detectores en la industria aeroespacial, detectores en radiología nuclear, en reactores nucleares.¹¹

Se estudiara el efecto de la radiación gamma sobre los fluoropolímeros obtenidos.

2.5 Radiación ionizante.

El termino radiación ionizante o radiación de alta energía usualmente cubre una amplia gama de diferentes tipos de radiación entre ellos, partículas α , partículas β , radiación gamma γ , rayos X y haces de partículas cargadas. De acuerdo al término radiación ionizante se refiere a radiación que directa o indirectamente produce iones.

2.5.1 Partículas α

Las partículas alfa consisten de núcleos atómicos compuestos de dos protones y dos neutrones. Pueden ser consideradas como núcleos de helio. Por lo consiguiente estos núcleos presentan doble carga positiva, tienen una masa de cuatro uma.

Se generan habitualmente en [reacciones nucleares](#) o [desintegración radiactiva](#) de otros núclidos que se [transmutan](#) en elementos más ligeros mediante la emisión de dichas partículas.

Su capacidad de penetración es pequeña, en la atmósfera pierden rápidamente su energía cinética, porque interaccionan fuertemente con otras moléculas debido a su gran masa y carga eléctrica, generando una cantidad considerable de iones por centímetro de longitud recorrida.

La energía de emisión de las partículas alfa superan los 10MeV y es dependiente de la especie radioactiva que las genera.

2.5.2 Partículas β

Las partículas beta son partículas de masa despreciable que son emitidas por una gran gama de isotopos radioactivos, las partículas β^- es un electrón emitido por el núcleo. A pesar de tener menor energía y causar menor ionización que las partículas alfa, su inferior masa y superior velocidad hacen que tengan mayor poder de penetración cuando interaccionan con la materia.

Los positrones son partículas β con carga positiva masa despreciable, que también pueden ser emitidas por reacciones de decaimiento radioactivo.

Es emitida cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa del electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo.

Mientras los rayos α son emitidos siempre con la misma energía desde un determinado radionúclido, las partículas beta son emitidas entre rangos que van desde cero hasta un valor máximo de energía que depende del radioisótopo en cuestión.

2.5.3 Rayos γ

Los rayos gamma son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucha menor longitud de onda y en consecuencia mucha mayor energía. Los rayos gamma tienen energías bien definidas ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo, pero mientras los rayos gamma son emitidos por el núcleo, los rayos x resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales. Su poder de penetración es muy elevado frente al de las partículas α o β .

2.6 Interacción de la radiación gamma con la materia.¹²

La radiación gamma tiene la capacidad de atravesar grandes espesores de materia y causar la ionización de moléculas con las que colisiona. Los rayos gamma pueden expulsar un electrón de su trayectoria atómica, y, a su vez, estos electrones pueden producir la ionización de nuevos átomos.

Los tres mecanismos de interacción de la radiación gamma con la materia son:

- Efecto fotoeléctrico
- Efecto Compton
- Producción de pares

2.6.1 Efecto fotoeléctrico

El fotón interacciona con la materia como un paquete de energía que es completamente absorbido, es la interacción del rayo incidente con la nube electrónica del átomo. Este efecto tiene lugar cuando se trata de radiaciones electromagnéticas de baja energía. Como resultado de la energía absorbida, un electrón, llamado fotoelectrón, es lanzado fuera del átomo desde una órbita exterior al núcleo con una energía cuyo valor es dado por la relación:

$$E_{e^-} = E_{\gamma} - E_{e.a.}$$

Donde E_{e^-} es la energía del fotoelectrón, E_{γ} la energía del rayo gamma absorbido y $E_{e.a.}$ es la energía de amarre del electrón lanzado.

El fotoelectrón a su vez pierde energía, causando producción de pares iónicos. La vacante orbital es ocupada por otro electrón proveniente de órbitas exteriores, de niveles de energía superiores, emitiéndose un rayo X con una energía específica, igual a la diferencia entre las energías de amarre de los electrones a ambos niveles. Figura 5

Pero, en vez del rayo X, esta energía puede ser transferida a otro electrón en una órbita cercana al núcleo con un nivel bajo de energía, mismo que es lanzado del átomo y se conoce como átomo de Auger.

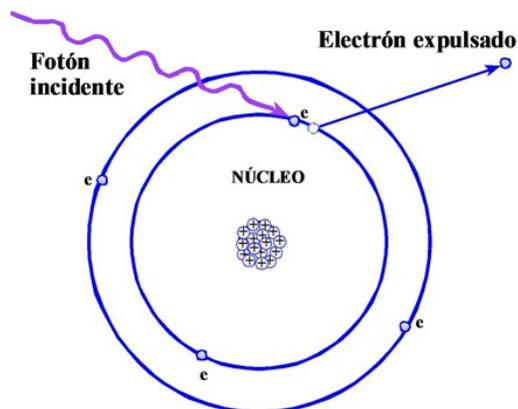


Figura 5. Efecto fotoeléctrico de la radiación γ

2.6.2 Efecto Compton

Cuando un rayo gamma tiene una mayor energía que en el caso anterior, no es absorbido completamente en una colisión. Al causar el lanzamiento de un electrón, desvía su trayectoria para continuarla con menor energía, mayor longitud de onda y en consecuencia menor frecuencia. Figura 6.

La energía del rayo dispersado se obtiene por la relación:

$$E_{\gamma 2} = E_{\gamma 1} - E_{e.a.}$$

Donde $E_{\gamma 2}$ es la energía del rayo dispersado, $E_{\gamma 1}$ es la energía del rayo incidente y $E_{e.a.}$ es la energía de amarre del electrón lanzado. El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones, antes de ser absorbido por efecto fotoeléctrico. Si el electrón lanzado pertenece a una órbita cercana al núcleo, tendrá lugar la emisión de rayos X o electrón Auger.

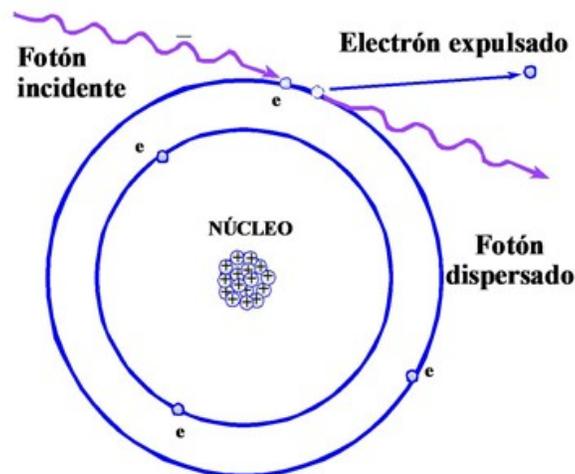


Figura 6. Efecto Compton de la radiación gamma

2.6.3 Producción de pares

Cuando la energía del rayo gamma incidente es muy alta, al ser absorbido por la materia se transforma en masa y produce dos partículas beta una negativa y otra positiva. Como dos masas de electrón son producidas, es necesaria la menos una energía equivalente a ellas (1.02 MeV).

Si la energía del rayo gamma inicial es mayor que el valor del umbral, el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. Figura 7.

El negatrón a su vez causa ionización y el positrón existe hasta que interacciona con otro electrón para aniquilar el par, produciéndose ahora dos rayos gamma de 0.51 MeV cada uno, conocidos como radiación de aniquilación, por lo que el proceso de aniquilación puede ser considerado hasta cierto punto como el inverso de la producción de pares.

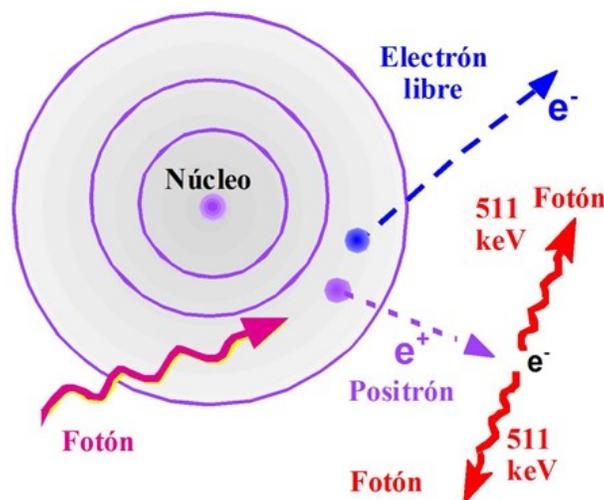


Figura 7. Producción de pares

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

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

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

Debe tomarse en cuenta, que la emisión e interacción de las radiaciones con la materia están en relación muy estrecha.

2.7 Fuentes de radiación¹³

De acuerdo a su origen las fuentes de radiación son clasificadas como se muestra en la Figura 8:

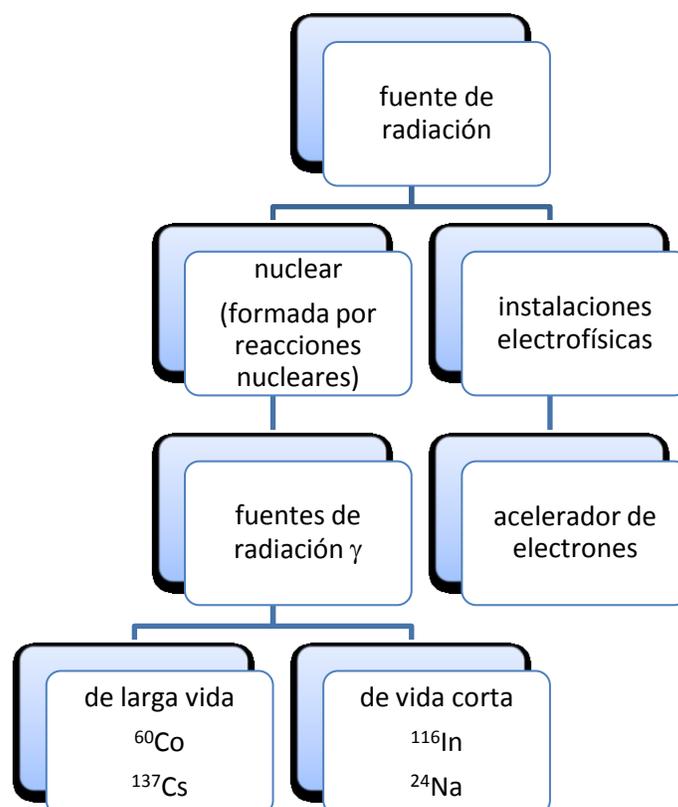


Figura 8. Fuentes de radiación

El ^{60}Co es usado como radionúclido en química de radiaciones como fuente de rayos γ del orden de 1 a 10 kilocuries tiene una vida media de 5.27 años. Su formación proviene del proceso de captura de neutrones de ^{59}Co cuando es expuesto a un flujo de neutrones térmicos.

En la Figura 9 se muestra el esquema de decaimiento radioactivo del ^{60}Co . Este decae a níquel-60, esencialmente por negatrones de 0.314 MeV, emitidos por más del 99% de los átomos. El 0.01% emite negatrones de 1.48 MeV.

El níquel-60 excitado o metaestable alcanza su estado base por la emisión de 2 rayos γ de 1.17 y 1.33 MeV.

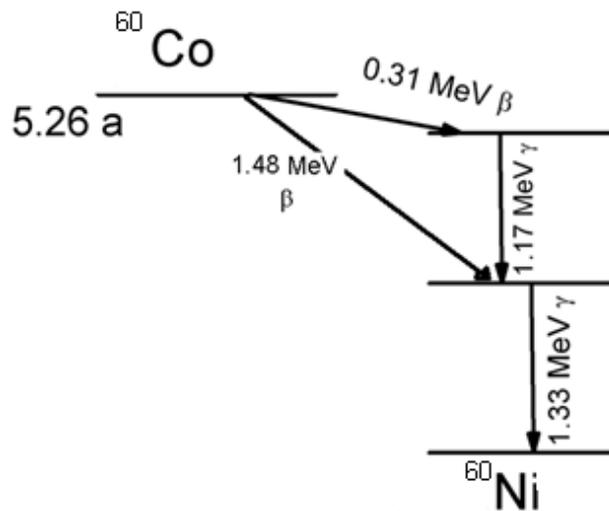


Figura 9. Esquema de decaimiento radioactivo del ^{60}Co

Las fuentes de radiación habitualmente se suministran como tubos de unos cuantos centímetros de espesor. Las muestras que son irradiadas, generalmente se colocan en un cuarto a determinada distancia de la fuente tomando en cuenta la dosis que se desea.

2.8 Concepto de dosis-unidades de radiación

La dosis absorbida de radiación ionizante (dosis absorbida o dosis), D , es la relación de energía, dE , transferida por la radiación ionizante a la sustancia por unidad de masa.

$$D = dE/dm.$$

De acuerdo con el SI la unidad de medición es el gray (Gy) que es igual a la dosis absorbida de radiación ionizante en donde la energía de 1J de la radiación ionizante es transferida a una sustancia de 1kg de masa:

$$1\text{Gy} = 1\text{J/kg} = 6.24 \times 10^{15} \text{ eV/g}.$$

La dosis absorbida anteriormente se media en rads:

$$1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy}$$

$$1 \text{ Mrad} = 10 \text{ kGy} = 0.01 \text{ MGy}$$

La intensidad o razón de dosis, representa la dosis absorbida por unidad de tiempo. Las unidades comúnmente empleadas son Gy/s.

2.9 Efectos de la radiación en polímeros

Cuando la radiación ionizante pasa a través de la materia genera diversos cambios en su estructura, uno de los cambios observados principalmente es la producción de iones, estados excitados e intermediarios reactivos, sin embargo una parte de la radiación produce excitación de los electrones en las moléculas sin expulsarlos de estas.

Una vez que se han formado los iones y/o moléculas excitadas éstas pueden sufrir reacciones secundarias como captura electrónica, procesos de transferencia de energía intra e intermoleculares, disociación molecular, oxidación, reacciones de injerto, etc.

El grado de estas transformaciones depende de la naturaleza del polímero, de las condiciones y tratamiento antes y después de la irradiación.¹⁴

Al ser irradiados los polímeros existen dos tipos de reacciones secundarias principales:

1. Reacciones de degradación
2. Reacciones de entrecruzamiento

Éstas se encuentran en competencia y son acompañadas, generalmente, por deshidrogenaciones o aparición de dobles enlaces.

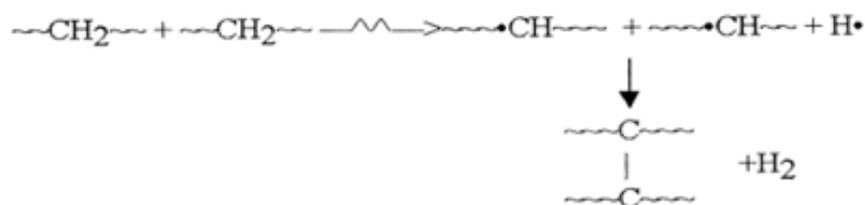
Las reacciones predominantes dependerán en gran parte de la estructura del polímero en cuestión. En general los polímeros que contienen átomos de carbono cuaternarios y ramificaciones, sufren rupturas en sus cadenas, y si el átomo de carbono en la cadena principal tiene al menos un hidrogeno, el polímero se entrecruzara. La tendencia de un polímero a degradarse, si contiene carbonos cuaternarios, se atribuye al gran impedimento estérico que producen las ramificaciones que restringen la movilidad de la cadena y esto impide el entrecruzamiento

El grado de entrecruzamientos es proporcional a la dosis de irradiación. El mecanismo de entrecruzamiento aceptado universalmente involucra la ruptura del enlace C-H (energía de enlace 436 kJ/mol) de la cadena polimérica para la formación de un átomo hidrogeno con la subsecuente abstracción de otro átomo de hidrogeno de una cadena vecina para la formación de hidrogeno molecular. Después los dos radicales poliméricos adyacentes se combinan para formar un entrecruzamiento. Figura 10

En contraste en el proceso opuesto al entrecruzamiento, la degradación, existen rupturas del enlace C-C (energía de enlace 413 kJ/mol). Se han propuesto gran cantidad de mecanismos posibles, uno de ellos propone que una ruptura en la cadena principal será permanente cuando la molécula de polímero "activado" pueda reacomodarse de una manera tal que, se produzcan dos moléculas estables. Este mecanismo se puede ejemplificar si se considera una reacción de desproporción intramolecular.

Otro mecanismo que nos lleva al mismo resultado final es el que involucra una ruptura de la cadena principal en dos radicales. De acuerdo a este punto de vista la degradación de la cadena principal es el resultado de dos reacciones sucesivas. En la primera, el enlace carbono-carbono de la cadena principal se rompe formando dos radicales. Los dos radicales formados se encuentran encerrados en una "caja"; bajo estas condiciones la desproporción se encuentra más favorecida que la recombinación de dichos radicales. Figura 10

entrecruzamiento



Ruptura

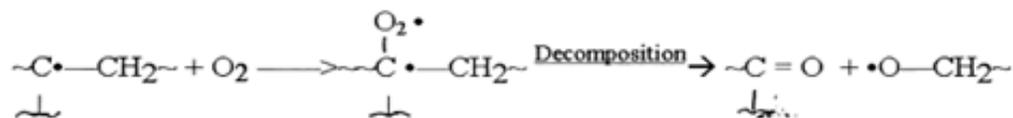
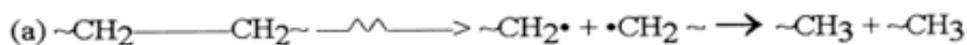


Figura 10. Posibles mecanismos de entrecruzamiento y degradación

En química de radiaciones, la sensibilidad de un sistema a la radiación puede ser expresada en términos del número de reacciones o cambios que se producen a una determinada dosis de radiación.

El rendimiento radioquímico se expresa en los valores de G que se definen como el número de moléculas transformadas o cambios hechos por cada 100 eV de energía absorbida.¹⁴

$$G = \text{número de moléculas transformadas} / 100 \text{ eV}$$

El rendimiento radio-químico de degradación (G_s) y el rendimiento radio-químico de reticulación (G_x) se obtuvieron utilizando las siguientes ecuaciones:^{5,15,16}

$$\frac{1}{M_w} = \frac{1}{M_{w_0}} + \left[\frac{G_s}{2} - 2G_x \right] D(1.038 \times 10^{-6}) \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_{n_0}} + [G_s - G_x] D(1.038 \times 10^{-6}) \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde M_{w_0} y M_w es el peso molecular en peso promedio inicial y después de la irradiación respectivamente, M_{n_0} y M_n , son el peso molecular número promedio antes y después de irradiación respectivamente, D es la dosis de radiación en kGy.

Si la relación $G_s / G_x > 4$ predomina la degradación en cambio si es menor a 4 el material se reticula.

2.10 Diferencias fundamentales entre la química de radiaciones de fluoropolímeros y sus análogos hidrocarbonados.¹⁷

Es bien sabido que el comportamiento de fluoropolímeros frente a la radiación es algo diferente que sus análogos hidrocarbonados. Esto atribuido a las características únicas del enlace C-F (energía de enlace 565 kJ/mol) y las propiedades que brinda al polímero. Una diferencia importante observada es que los radicales carbonados formados por radiolisis en los fluoropolímeros no sufren reacciones de desproporción.

La estabilidad del enlace C-F se deriva del gran carácter iónico del mismo y de la alta polaridad de este enlace. La transferencia del átomo de flúor es por tanto, altamente desfavorable en la química de radiaciones de fluoropolímeros. La ausencia de reacciones de desproporción explica la obtención de polímeros de alto peso molecular como el PTFE.

En la irradiación de fluoropolímeros, los radicales flúor formados por la ruptura de enlaces C-F no forman F_2 por medio de la abstracción de un átomo de flúor de la cadena adyacente. La reacción análoga para la formación de H_2 con polímeros hidrocarbonados es altamente observada. Sin embargo algunos autores creen aparentemente que los efectos “caja” y de difusión son predominantes en la química de radiaciones de fluoropolímeros y no tanto las condiciones energéticas, esto observable ya que Fallgater et al muestran que más del 80% de enlaces rotos del perfluorociclohexano involucra al enlace C-F y no al enlace C-C.

Sin embargo varios autores han sugerido que los radicales flúor formados por radiación pueden reaccionar con el enlace C-C de la cadena principal o también que reaccionan fácilmente con otras especies como hidrógeno u oxígeno resultando en la ruptura de la cadena principal o ruptura en cadenas adyacentes.

Se han encontrado productos volátiles formados por la radiolisis de fluoropolímeros como el CF_4 debido a la recombinación del radical $\cdot F$ con el radical $\cdot CF_3$.

2.11 Técnicas de caracterización

2.11.1 Cromatografía de permeación en gel¹⁸

La cromatografía de permeación en gel es un tipo de cromatografía sólido-líquido que separa los polímeros polidispersos en fracciones por tamizado mediante un gel de poliestireno con enlaces cruzados u otro con características semejantes. Es un tipo de

cromatografía basada en la separación molecular de acuerdo al tamaño en vez de propiedades químicas.

La cromatografía de permeación en gel (GPC) o cromatografía de exclusión molecular es utilizada para la determinación de la distribución de pesos moleculares de polímeros. El gel que sirve de fase estacionaria se puede conseguir comercialmente en una gran variedad de tamaños de poro.

La cromatografía de permeación en gel es una técnica de HPLC que permite la separación de las cadenas de polímero de acuerdo a las diferencias en su volumen hidrodinámico. Esta separación es posible por medio de la utilización de un material especial empacado en la columna. Este material es usualmente un polímero poroso, normalmente compuesto de poliestireno entrecruzado por la adición de diferentes cantidades de divinilbenceno. La retención en la columna es gobernada por el intercambio de las cadenas poliméricas en la fase móvil y el líquido estancado que está presente en el interior del material de la columna.

El movimiento o intercambio en la fase estacionaria depende de varios factores como el movimiento Browniano, el tamaño de las moléculas y la conformación. Las últimas dos están relacionadas con el volumen hidrodinámico de las cadenas del polímero. Cadenas pequeñas penetran más fácilmente a las partículas de gel, por lo tanto, las moléculas más largas eluyen primero. Como se ha comentado las fracciones son separadas basado en el tamaño de las cadenas poliméricas.

Por tanto el cromatograma resultante es una distribución del tamaño molecular. La relación ente el tamaño molecular y el peso molecular depende de la conformación del polímero en solución.

Existen gran variedad de instrumentos de fácil operación y en los últimos años automatizados. Figura 11

El polímero en solución y el disolvente son introducidos en el sistema por una bomba para su posterior separación en la columna a determinado flujo.

Las diferencias en el índice de refracción entre el disolvente solo y el polímero en solución son determinadas por medio de un refractómetro diferencial. Estos datos permiten calcular la cantidad de polímero presente.

Para convertir el volumen de elución en una columna a peso molecular se pueden utilizar diferentes aproximaciones, la más utilizada es el uso de una curva de calibración. Para esto se requieren de estándares de peso molecular conocido. Por tanto se realiza una curva de $\log M$ contra retención.

Existen diferentes formas para elaborar una curva de calibración, en una de ellas se emplea un logaritmo de la medida geométrica del peso molecular $((M_w M_n)_{PS})^{1/2}$ contra el volumen de elución. En este caso los valores de peso molecular son relativos a poliestireno.

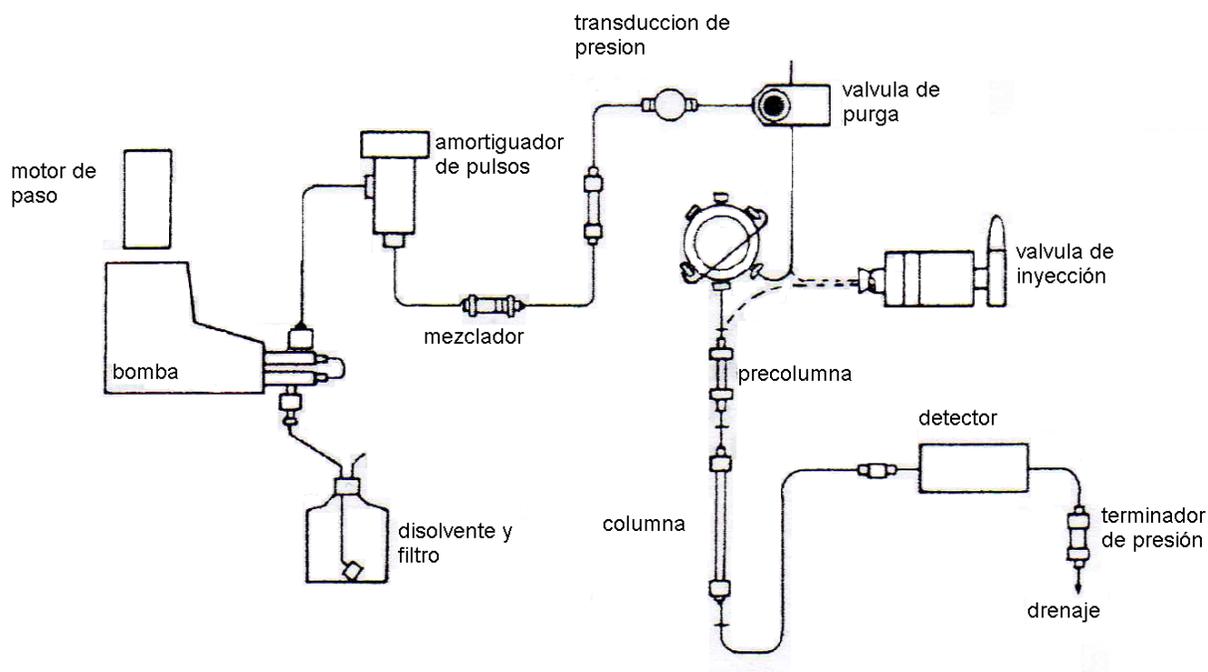


Figura 11. Diagrama de un equipo de cromatografía de permeación en gel

2.11.2 Análisis termogravimétrico (TGA)¹⁹

Los métodos de análisis térmicos son técnicas experimentales que registran el comportamiento de un material en función de la temperatura. En el análisis termogravimétrico se registra de forma continua la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura de forma lineal desde la temperatura ambiente hasta temperaturas del orden de 1200 °C.

El análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura dentro de una atmósfera controlada. Al término del ensayo puede resultar una pérdida en la cantidad de masa, dicha medición es útil para determinar la estabilidad de un compuesto en cierto intervalo de temperatura.

En esta técnica se utiliza una balanza muy sensible para realizar un seguimiento de la variación del peso en función del tiempo y de la temperatura.

Al realizar una variación de temperatura no siempre resultará en un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción y vaporización.

Dentro de las aplicaciones del TGA se encuentran:

- Estudios de descomposición y estabilidad térmica.
- Determinación de la pureza de una muestra.
- Estudios composicionales.
- Determinación de la retención de disolvente.
- Estudios cinéticos.
- Determinación del calor de reacción.

2.11.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)²⁰

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para el análisis de las transiciones térmicas de un polímero, dichos cambios ocurren cuando un polímero es calentado brindando información acerca de los cambios energéticos y el calor involucrado en el proceso. Figura 12

Es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento.

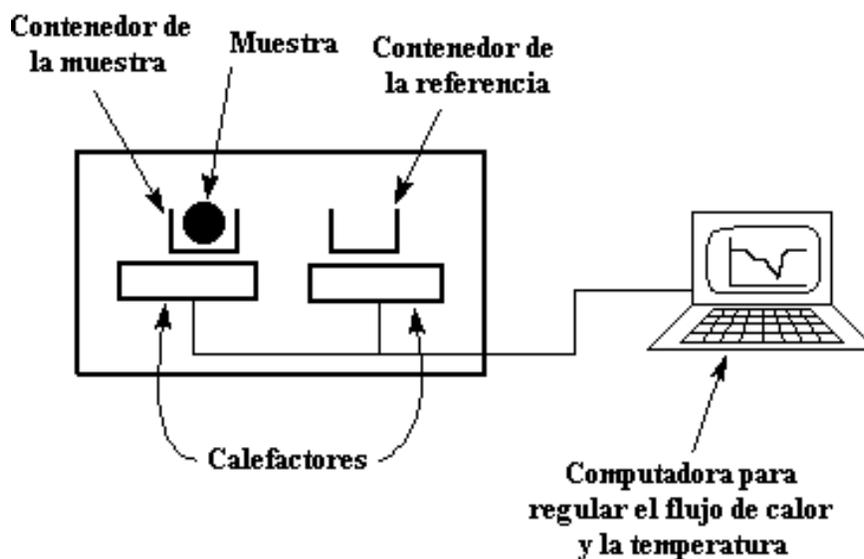


Figura 12 representación esquemática de un equipo de DSC

Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido.

El principio básico del DSC es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El hecho de

que el flujo de calor hacia la muestra sea menor o mayor depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.

Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones. La DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas.

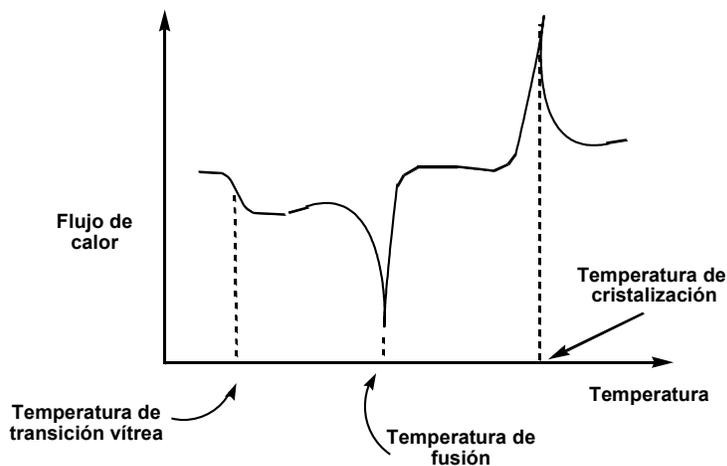


Figura 13. Ejemplo de termograma obtenido por DSC

Entre las aplicaciones de la DSC se encuentran:

- Estudio de transiciones de primer orden: fusión, cristalización, solidificación, etc.
- Estudios de polimorfismos.
- Identificación polímeros.
- Determinación de las transiciones vítreas, grado de cristalinidad, curado.
- Determinación de la pureza.
- Determinaciones de capacidad calorífica.
- Estudios cinéticos.

Entre las ventajas de emplear DSC en relación a la utilización de un buen calorímetro adiabático están: la velocidad del ensayo, su bajo costo y la capacidad para utilizar muestras pequeñas.

2.11.4 Espectroscopia infrarroja²¹ (IR- ATR)

Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Figura 14. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la siguiente figura se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

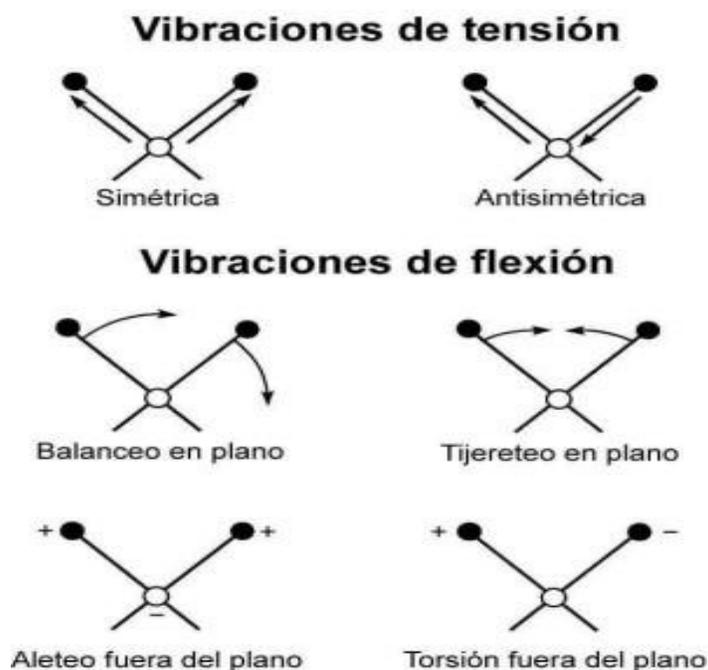


Figura 14. Tipos de vibraciones

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia. Así, la frecuencia de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace.

La medida más común en el infrarrojo es la que se basa en la absorbancia (o la intensidad transmitida), aunque también se han desarrollado espectroscopias en el fenómeno de la reflexión, como la reflectancia total atenuada (ATR)

2.11.4.1 Reflectancia total atenuada (ATR)

El principio de esta medida se basa en el fenómeno de la reflexión total interna y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción. La radiación penetra más allá de la superficie del cristal donde se produce la reflexión total, en forma de onda evanescente. Si en el lado exterior del cristal se coloca un material absorbente (muestra) la luz que viaja a través del cristal se verá atenuada y se puede registrar el espectro de la muestra.²²

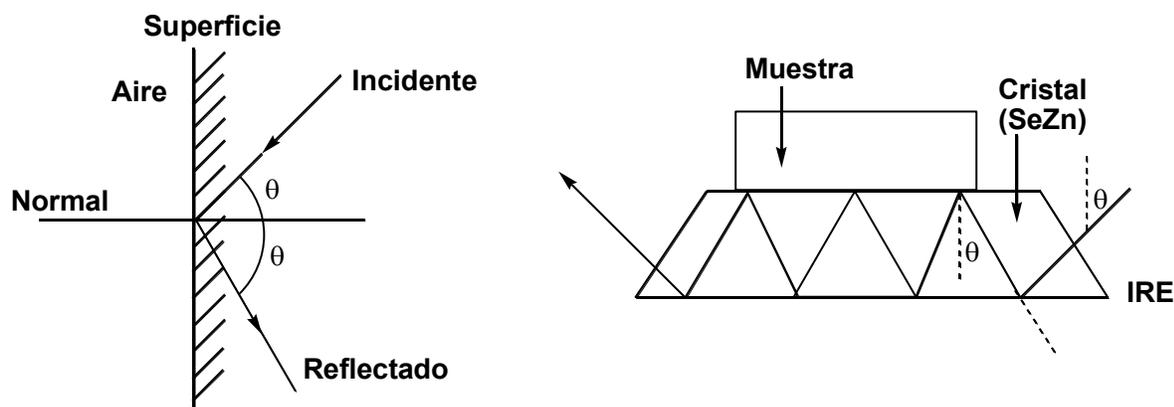


Figura 15. Fenómeno de reflexión total atenuada

2.11.5 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear utiliza el hecho de que muchos núcleos atómicos se comportan en campos magnéticos como pequeños dipolos. Midiendo la energía necesaria para reorientar los momentos magnéticos nucleares, se determinan los campos magnéticos en las posiciones de los núcleos de la molécula. Por ejemplo si se aplica un campo magnético externo a una molécula, el campo magnético real en el dipolo es el campo externo más los campos debidos a los electrones y núcleos en las proximidades del dipolo. La RMN puede utilizarse en cualquier molécula que tenga núcleos con momentos dipolares magnéticos diferentes de cero. El único protón del núcleo de hidrogeno en muchas moléculas orgánicas hace de ellos un excelente material de estudio.²³

En ausencia de un campo magnético externo intenso, los ejes de rotación de los núcleos magnéticos están orientados al azar. Sin embargo cuando estos núcleos se colocan entre los polos de un imán potente, adoptan orientaciones específicas alineándose a favor del campo o en contra del campo magnético externo. Un núcleo de spin I puede adoptar $2I + 1$ orientaciones relativas a la dirección de un campo magnético aplicado. Cada una de las orientaciones tiene una energía diferente, siendo el nivel de mínima energía el más poblado. La energía de transición entre estos dos estados se mide excitando los núcleos de la muestra con una pulsación o secuencia de pulsos de radiofrecuencia y observando a continuación el retorno de la magnetización nuclear a la posición de equilibrio. Cuando ocurre este “salto del estado de menor energía a I de mayor se dice que el núcleo esta en resonancia con la radiación aplicada.

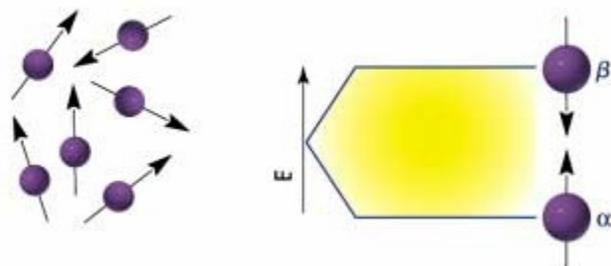


Figura 16. Estados de spin nuclear

La cantidad exacta de energía de radiofrecuencia necesaria para la resonancia depende tanto de la intensidad del campo magnético externo como de la identidad del núcleo que se irradia. Si se aplica un campo magnético muy intenso, la diferencia de energía entre los dos estados rotacionales es grande y se requiere una frecuencia de radiación mayor para que ocurra el salto.

En el caso de los polímeros, con esta técnica se pueden determinar los productos de reacción, la presencia de grupos terminales y posibles ramificaciones. Además, la presencia de grupos terminales en el espectro puede utilizarse para determinar el peso molecular (M_n) de los polímeros. Por último, también resulta útil en el seguimiento de la degradación de polímeros. La aparición de nuevas señales o la disminución de la intensidad de otras existentes en el espectro del polímero sin degradar sirven para conocer el avance de la degradación.

A continuación, se muestra de forma esquemática los principales componentes de un equipo para medidas de resonancia magnética nuclear.

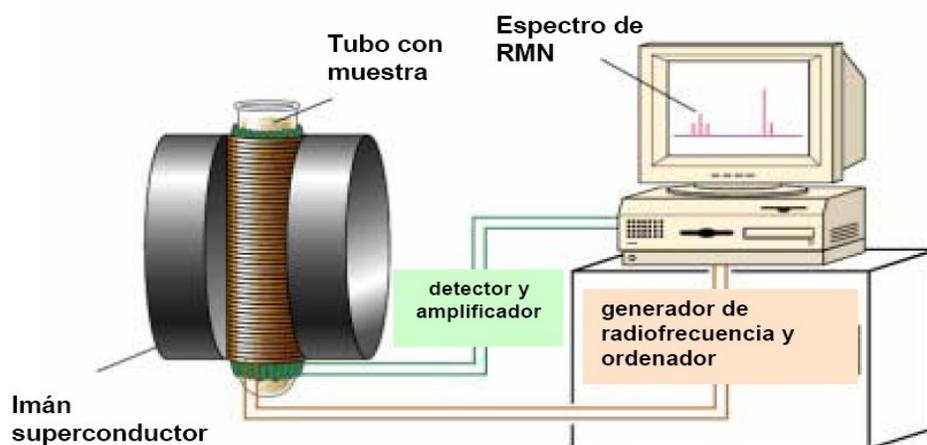


Figura 17. Representación esquemática de un equipo de Resonancia Magnética nuclear.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1 Obtención del monómero²⁴

1,3-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-pentafluorofenilmetoxi-2-propil)benceno 12F-FBE

Reactivos

Hidruro de sodio NaH (dispersión al 60% en aceite)

Hexano

N,N-dimetilacetamida (DMAc)

1,3-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-hidroxi-2-propil)benceno (1,3-HFAB)

2,3,4,5,6-pentafluorobromobencilo.

Procedimiento

Inicialmente se lava el hidruro de sodio (0.067 mol) con hexano para eliminar el aceite, posteriormente se adicionan a 70 ml de DMAc seco. La mezcla se mantiene en agitación magnética y lentamente se adicionan 11 g (0.027 mol) de 1,3-HFAB con ayuda de una jeringa. La reacción se mantiene en agitación por 3 h. Se adicionan 15.4 g (8.9 ml) de pentafluorobromo bencilo rápidamente a la reacción que se mantiene en agitación por toda la noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción posteriormente, se vierte en 600 ml de agua y se realizan tres extracciones con 600 ml de dietiléter.

Finalmente el extracto es lavado tres veces con 175 ml de agua, se seca con sulfato de magnesio y se coloca al vacío. El residuo se disuelve en hexano y se enfría a 0°C toda la noche para obtener cristales blancos con 91% de rendimiento (p.f. = 84.5 - 85.5 °C).

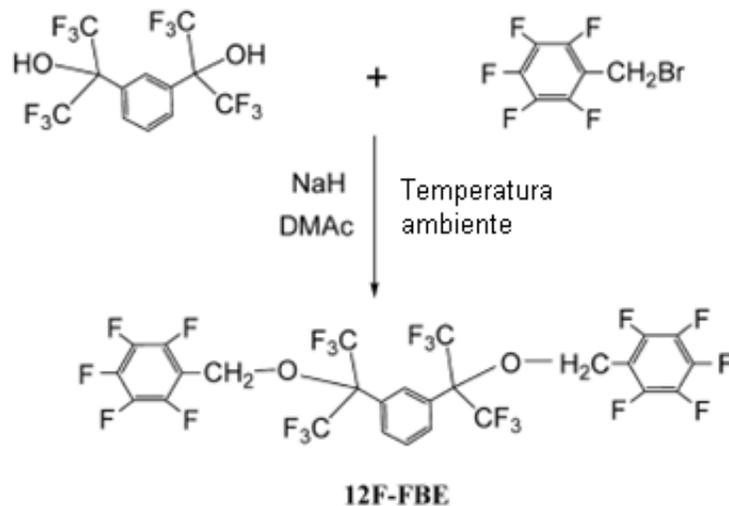
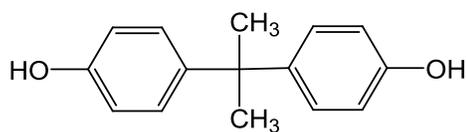


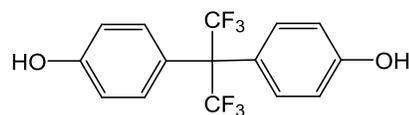
Figura 18 Síntesis del monómero 12F-FBE

3.2 Síntesis de los polímeros altamente fluorados

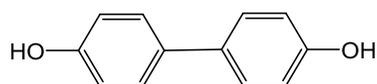
Reactivos



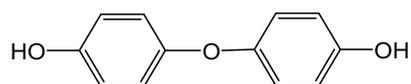
Bisfenol A



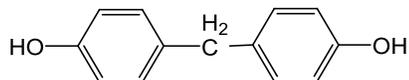
Bisfenol AF



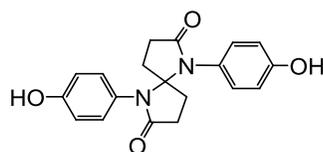
Bifenol



Bisfenol O



Bisfenol F



SDL- alifático

Dimetil acetamida DMAc

Tolueno

Carbonato de potasio K_2CO_3

Monómero 12 F-FBE

Procedimiento

Se forman las sales de potasio de los diferentes difenoles para evitar que en la polimerización se obtenga como producto secundario agua, ya que esta impide que se lleve a cabo la polimerización por condensación o si se lleva a cabo obtenemos polímeros con muy bajo peso molecular.

Para la obtención de las sales se colocan 2.43 mmol del difenol y 0.6728g (4.87 mmol) de K_2CO_3 a una solución de DMAc y tolueno (18 y 15 mL respectivamente) en un matraz bola de tres bocas con una trampa de Dean-Stark. La reacción se calienta a reflujo hasta que no se colecte más agua en la trampa.

El tolueno es removido por destilación, y la reacción se deja enfriar a temperatura ambiente.

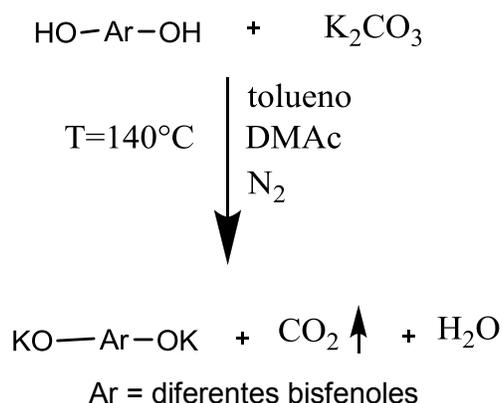


Figura 19. Obtención de las sales de potasio de los diferentes difenoles

Posteriormente el monómero 12 F-FBE fue adicionado (1.875 g, 2.43 mmol), la reacción se mantiene en agitación a una temperatura de 40°C para los difenoles A, AF, O, SDL-alifático y el bifenol y a 50°C para el bisfenol F por 24 h. la mezcla de reacción se enfría y es vertida en 500 mL de agua en agitación rápidamente. Las fibras de polímero obtenido se secan y se disuelven en cloroformo y se reprecipitan en metanol. El polímero se seca al vacío.

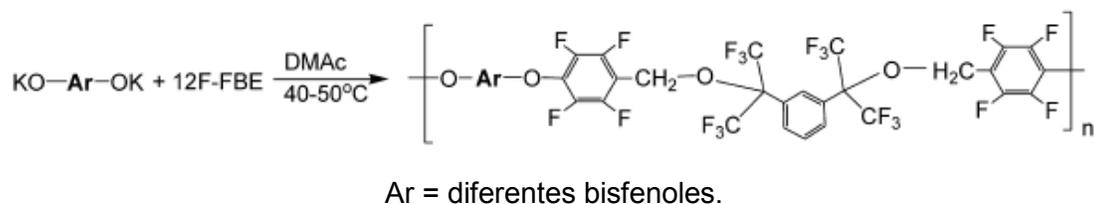


Figura 20. Obtención de los poliéteres altamente fluorados

Posteriormente se obtienen películas de los polímeros obtenidos por evaporación de disolvente. Se redisuelven en la mínima cantidad de cloroformo y se vierte la solución en placas de vidrio de espesor conocido, se deja evaporar el disolvente.

3.3 Irradiación de las películas de fluoropolímeros

Las películas de los fluoropolímeros (3cm^2 y espesor promedio de $60\ \mu\text{m}$) fueron irradiadas con una fuente de ^{60}Co en presencia de oxígeno a temperatura ambiente con una intensidad de dosis de $9\ \text{kGy/h}$ y dosis de 10, 30, 50, 100 y $150\ \text{kGy}$, empleando para ello el irradiador gamma de ^{60}Co (ICN, UNAM) modelo Gamma Beam 651PT.

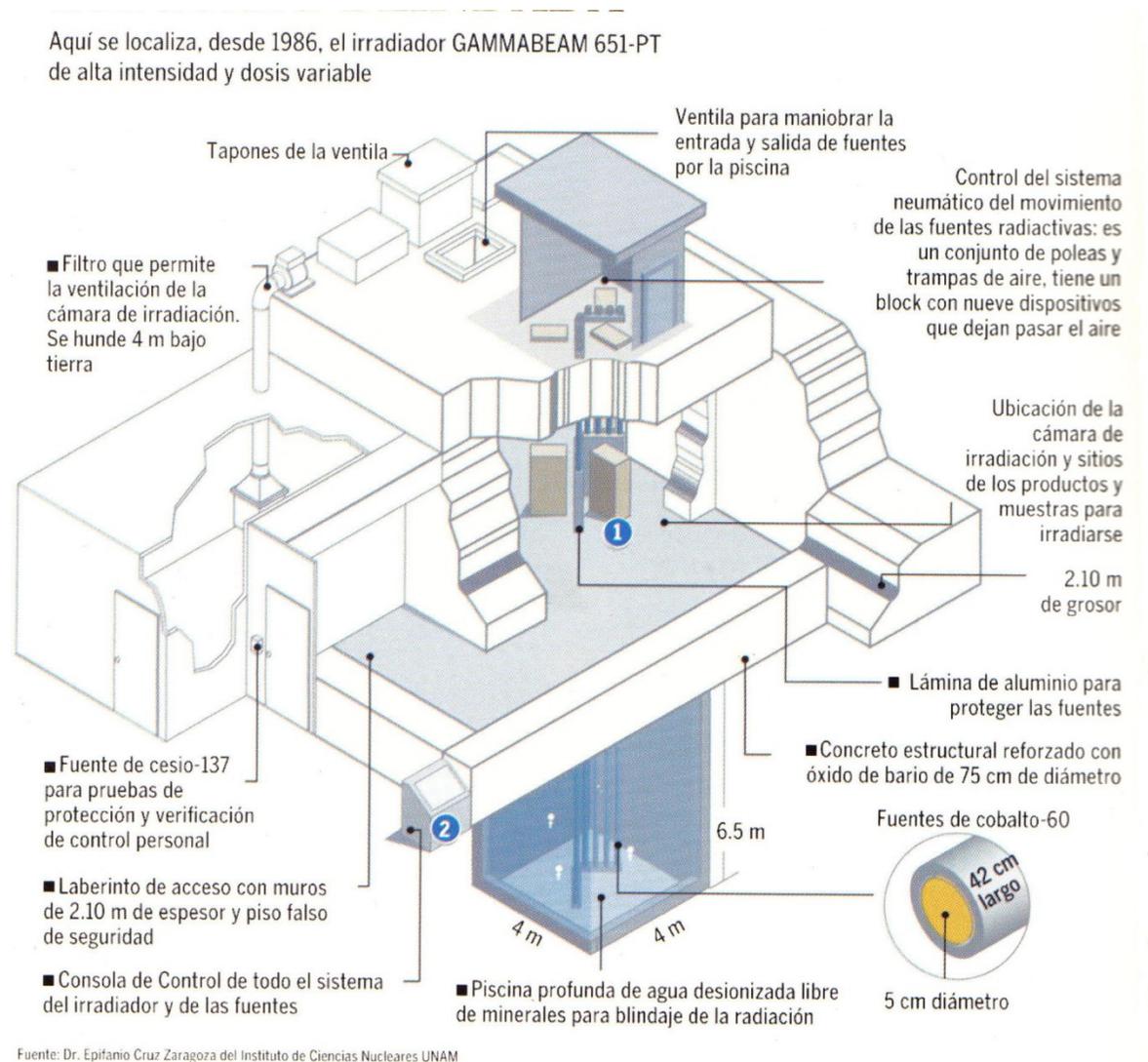


Figura 21. Fuente de ^{60}Co Gamma Beam (651PT, Nordion International)

3.4 Caracterización de las películas poliméricas antes y después de irradiar.

3.4.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR)

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron empleando un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin Elmer Spectrum 100 (Perkin-Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT) con 16 scans, con una celda de reflexión total atenuada (ATR). Se coloca la muestra sobre la celda de ATR, con la punta del diamante se hace presión sobre la muestra y se procede al análisis. Se llevo a cabo entre un intervalo de número de onda de 500 a 4000 cm^{-1}

3.4.2 Calorimetría diferencial de barrido

Los estudios de calorimetría diferencial de barrido para determinar las transiciones termodinámicas se llevaron a cabo en atmosfera de nitrógeno, utilizando un calorímetro DSC 2010 (TA Instruments, USA). Los ensayos se realizaron en capsulas herméticas de aluminio, calentando a una velocidad de 10 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$ desde 25 $^{\circ}\text{C}$ hasta 250 $^{\circ}\text{C}$. Los pesos de las muestras fueron aproximadamente de 5 mg.

3.4.3 Análisis termogravimétrico.

La descomposición térmica de las muestras analizadas se determinó mediante la realización de estudios de termogravimetría utilizando el equipo TGA Q50 (TA Instruments New Castle, DE) en atmosfera de nitrógeno en un rango de temperatura de 25 a 800 $^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$. El peso de las muestras es aproximadamente de 5mg

Las muestras se secan previamente en la estufa a 100 $^{\circ}\text{C}$ por aproximadamente una hora y se procede al análisis.

3.4.4 Resonancia magnética nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón se realizaron utilizando el equipo Bruker Avane 400, operando a 400.3 MHz para H¹, en el Instituto de Investigaciones en Materiales. Se utilizó cloroformo deuterado como disolvente.

3.4.5 Cromatografía de permeación en gel

Se realizaron los estudios de cromatografía de permeación en gel para la obtención de la distribución de pesos moleculares (M_w y M_n) antes y después de la irradiación de los polímeros. Se llevaron a cabo a 25 °C en un equipo de cloroformo HPLC Varian 9002 utilizando columnas de Styragel HR5E y HR4E calibradas con estándar de poliestireno. Se disuelven 5 mg de la muestra en 2 mL de cloroformo grado HPLC, se filtran y se inyectan en el cromatógrafo. El flujo utilizado fue de 1 mL/min.

Capítulo 4

Resultados y discusión

Como se mencionó anteriormente el efecto de la radiación en polímeros produce principalmente dos efectos:

- Reticulación o enlaces entre moléculas adyacentes; provocando un incremento en el peso molecular y mayor ramificación, que puede desencadenar la formación de una red tridimensional
- Ruptura de enlaces en la cadena principal: causando una reducción en el pesomoleculr.²³

Los polímeros que contienen el monómero 12 F-FBE se catalogan como polímeros que sufrirán degradación al contener enlaces éter y carbonos cuaternarios en su estructura. Figura 22.

Aunque los enlaces carbono flúor les confieren mayor resistencia a la degradación.

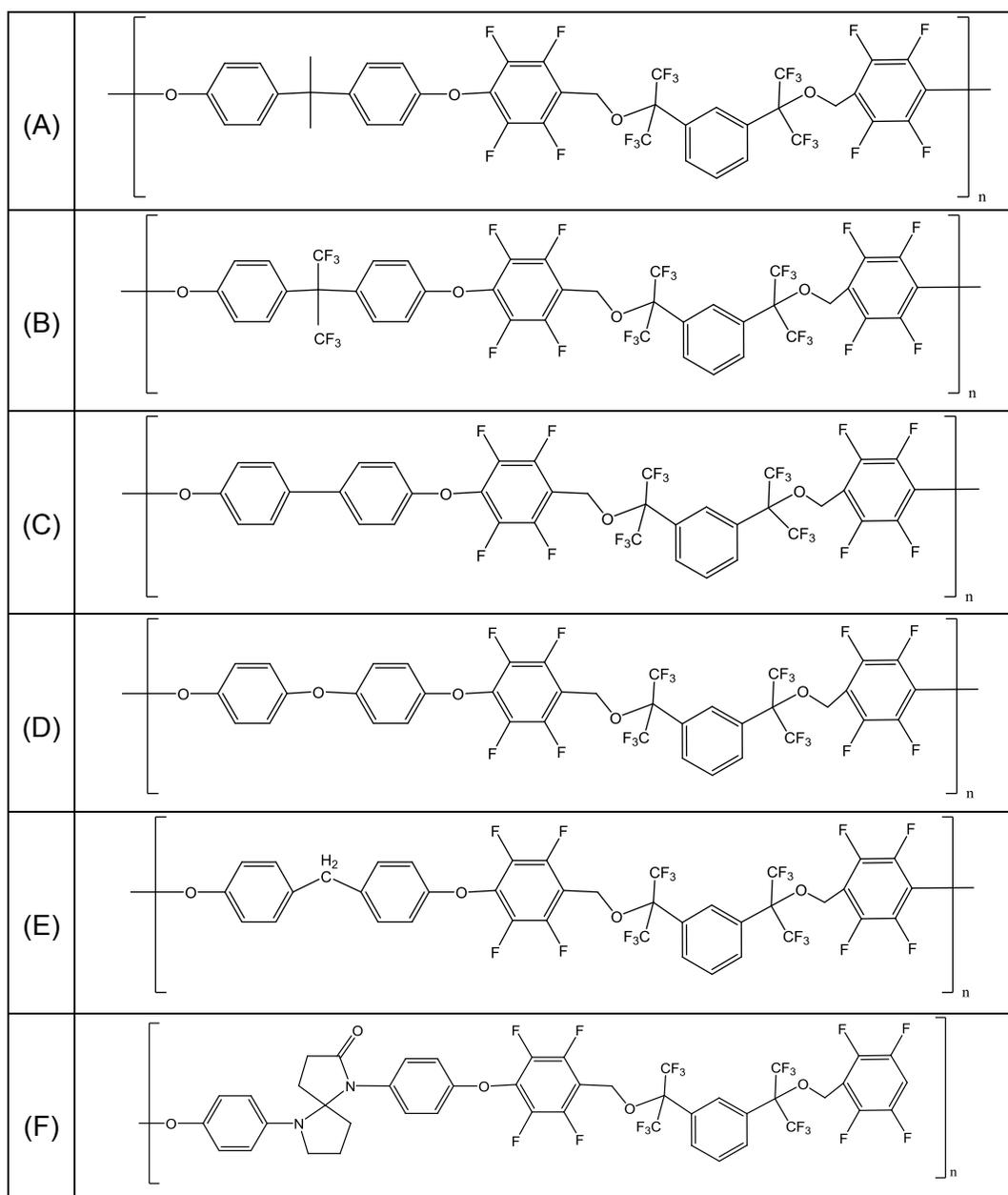
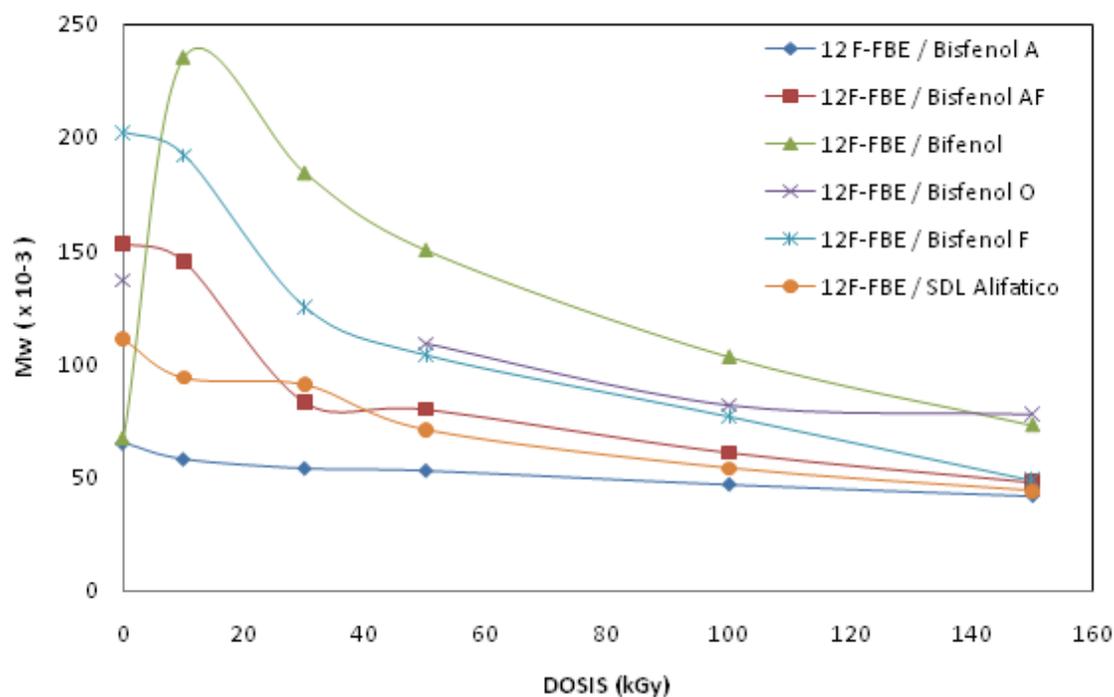


Figura 22. Polímeros que contienen el monómero 12F-FBE. (A) 12F-FBE / Bisfenol A, (B) 12F-FBE / Bisfenol AF, (C) 12F-FBE / Bifenol, (D) 12F-FBE / Bisfenol O, (E) 12FFBE / Bisfenol F, (F) 12F-FBE / SDL alifático

Para determinar el efecto que predomina en los fluoropolímeros estudiados se determinó el peso molecular por medio de GPC y se determinó el rendimiento radioquímico tanto de degradación como de reticulación y la relación entre ellos. Adicionalmente se realizó la caracterización de los mismos para determinar si existe algún efecto en las propiedades térmicas por medio de DSC y TGA, como en su estructura química mediante Espectroscopia IR y RMN.

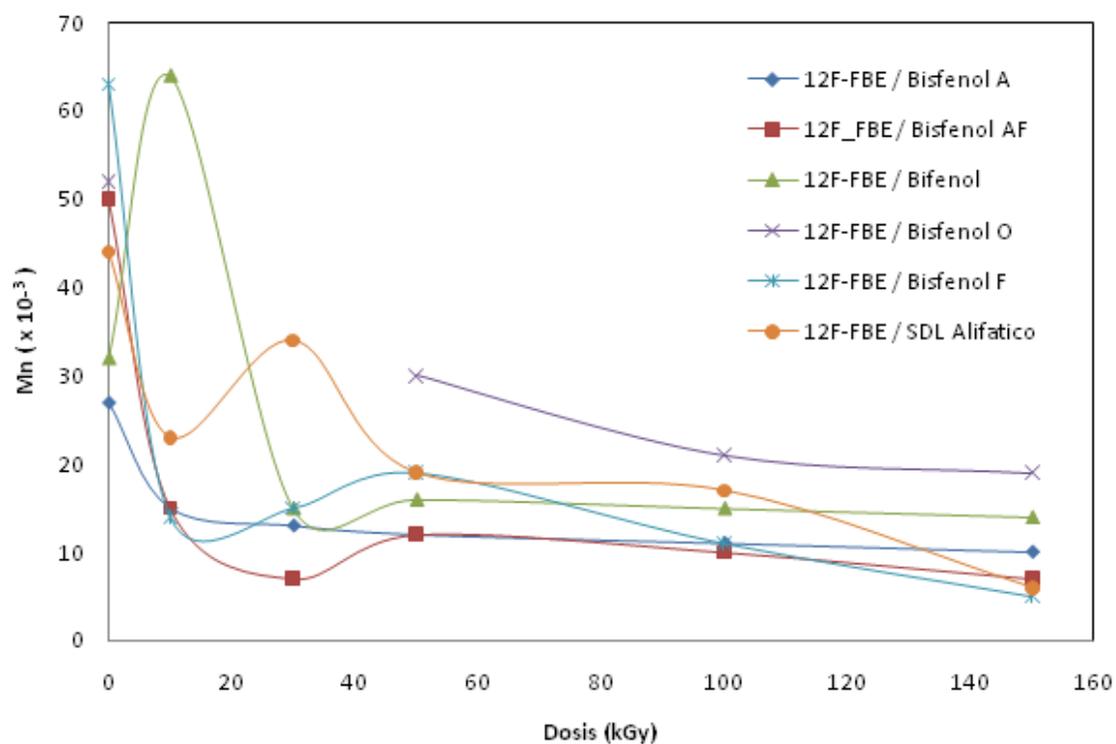
4.1 Cromatografía de permeación en gel

Se determinaron los pesos moleculares para las películas no irradiadas e irradiadas a diferentes dosis de irradiación (entre 10 y 150 kGy). Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes graficas.



Grafica 1. Peso molecular en peso (Mw) en función de la dosis

Podemos observar que el peso molecular número promedio (Mn) y el peso molecular peso promedio (Mw), en general, disminuyen al aumentar la dosis de irradiación exceptuando para el polímero Bifenol / 12 F-FBE.



Grafica 2. Peso molecular (Mn) en función de la dosis

La disminución en el peso molecular se atribuye al rompimiento de enlaces en la cadena principal ocasionados por la radiación.

En el caso del 12F-FBE / bifenol observamos aumento de peso molecular a todas las dosis estudiadas, indicándonos que este polímero sufre reticulación por efecto de la radiación gamma.

Este comportamiento está en concordancia con la literatura debido a la estructura del polímero. Grupos conjugados son menos susceptibles a la degradación por radiación ya que estos grupos ayudan a la disipación de la energía ionizante.

En el benceno y otras estructuras aromáticas que contienen fenilos, la producción de radicales es más baja que en moléculas alifáticas. Esto debido al llamado “efecto esponja”. La estructura resonante del fenilo tiene un gran número de niveles de energía, provocando que absorba fácilmente energía para ser rápidamente disipada fuera de la molécula sin causar cambios permanentes.

Otra manera de explicar este efecto es considerar a las moléculas aromáticas donde algunos electrones están sustancialmente libres, así la pérdida de cualquier electrón puede ser compensado parcialmente por un rearrreglo, sin el rompimiento de la molécula. Este polímero tendrá mayor resistencia a la degradación debido a la alta conjugación provista por el grupo difenilo.^{23,25}

Se observa menor disminución en el Mw del polímero Bisfenol A / 12 F-FBE donde el Mw inicial es de 66×10^{-3} y la disminución de este es de solo 44% en tanto el polímero que presenta mayor disminución en el peso molecular es el bisfenol F / 12 F-FBE, obteniéndose una disminución del 68%.

La degradación se debe principalmente a la ruptura de enlaces en la cadena principal pero también existe la formación de radicales flúor. Estos dos procesos cambian conforme a la estructura del polímero, así en el bisfenol A / 12F-FBE, el rompimiento homolítico ocurre tanto en la cadena principal como en el carbono tetrasustituido que se encuentra entre los dos grupos fenilo del bisfenol A, dando por resultado un radical estabilizado por resonancia, haciendo a este polímero más resistente a la degradación. Figura 23

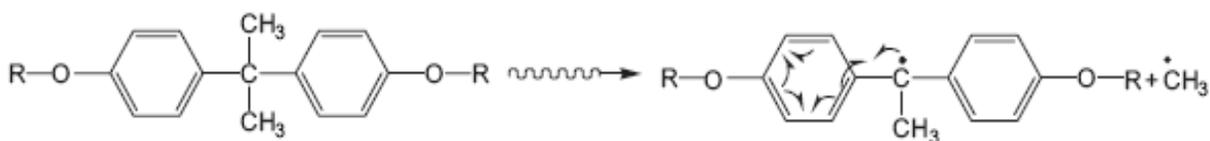


Figura 23. Efecto de resonancia en la irradiación de 12F-FBE / bisfenol A

Durante la degradación por radiación, las rupturas de enlaces en la cadena principal son distribuidas al azar.

4.2 Rendimientos radioquímicos de degradación (Gs) y de reticulación (Gx)

Se determinaron los rendimientos radioquímicos, tanto de reticulación como de degradación para los polímeros estudiados a las diferentes dosis de irradiación, así como la relación entre estos, para determinar qué efecto predomina en los polímeros si la degradación o la reticulación mediante las siguientes ecuaciones.

$$\frac{1}{M_w} = \frac{1}{M_{w_0}} + \left[\frac{G_s}{2} - 2G_x \right] D (1.038 \times 10^{-6})$$

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_{n_0}} + [G_s - G_x] D (1.038 \times 10^{-6})$$

Donde M_{w_0} y M_w es el peso molecular en peso promedio inicial y después de la irradiación respectivamente, M_{n_0} y M_n , son el peso molecular número promedio antes y después de irradiación respectivamente, D es la dosis de radiación en kGy.

Si la relación $G_s / G_x > 4$ predomina la degradación en cambio si es menor a 4 el material se reticula.

Los resultados se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 3. Rendimiento radioquímico de degradación obtenido por medio de las ecuaciones 1 y 2

Polímero	Gs				
	10 kGy	30 kGy	50 kGy	100 kGy	150 kGy
12F-FBE / Bisfenol A	3.67	1.54	1.12	0.59	0.54
12F-FBE / Bisfenol AF	5.96	1.92	1.49	0.93	1.01
12F-FBE / Bifenol	-----	1.62	0.91	0.50	0.35
12F-FBE / Bisfenol O	-----	-----	0.33	0.33	0.27
12F-FBE / Bisfenol F	7.43	2.09	0.87	0.91	1.41
12F-FBE / SDL Alifático	2.50	0.24	0.68	0.40	1.17

Tabla 4. Rendimiento radioquímico de reticulación obtenido por medio de las ecuaciones 1 y 2

Polímero	Gx				
	10 kGy	30 kGy	50 kGy	100 kGy	150 kGy
12F-FBE / Bisfenol A	0.83	0.33	0.25	0.12	0.11
12F-FBE / Bisfenol AF	1.47	0.47	0.32	0.19	0.21
12F-FBE / Bifenol	-----	0.56	0.31	0.15	0.09
12F-FBE / Bisfenol O	-----	-----	0.06	0.06	0.05
12F-FBE / Bisfenol F	1.84	0.47	0.17	0.19	0.31
12F-FBE / SDL Alifático	0.55	0.03	0.12	0.05	0.25

Si la relación $G_s / G_x > 4$ predomina la degradación en cambio si es menor a 4 el material se reticula.

Tabla 5. Relación G_s / G_x

Polímero	Gs/GX				
	10 kGy	30 kGy	50 kGy	100 kGy	150 kGy
12F-FBE / Bisfenol A	4.43	4.64	4.53	4.93	4.93
12F-FBE / Bisfenol AF	4.05	4.75	4.72	5.03	4.88
12F-FBE / Bifenol	-----	2.91	2.96	3.33	3.81
12F-FBE / Bisfenol O	-----	-----	5.15	5.56	5.38
12F-FBE / Bisfenol F	4.03	4.41	5.04	4.86	5.18
12F-FBE / SDL Alifático	4.55	8.28	5.59	7.36	4.71

En general todos los polímeros estudiados presentan una relación G_s/G_x mayor a cuatro indicándonos que las reacciones de degradación predominan en vez de las de reticulación; podemos observar que a medida que la dosis de irradiación aumenta la relación también es mayor dándonos un indicio de que a dosis mayores la degradación es mayor.

En el caso del 12F-FBE / Bifenol la relación es menor a cuatro ratificando lo observado al aumentar el peso molecular, en el polímero predomina la reticulación.

Una vez determinado que las reacciones de degradación predominan, se decidió observar si la dosis de irradiación es proporcional a la degradación o densidad de fractura. Para ello se realizó una curva de $1/M_n$ vs dosis de irradiación.²⁶

Si la densidad de fractura es directamente proporcional a la dosis obtendremos una relación lineal entre $1/M_n$ y dosis

La pendiente de la recta nos da la energía absorbida por fractura de la cadena principal y la ordenada al origen el peso molecular inicial.

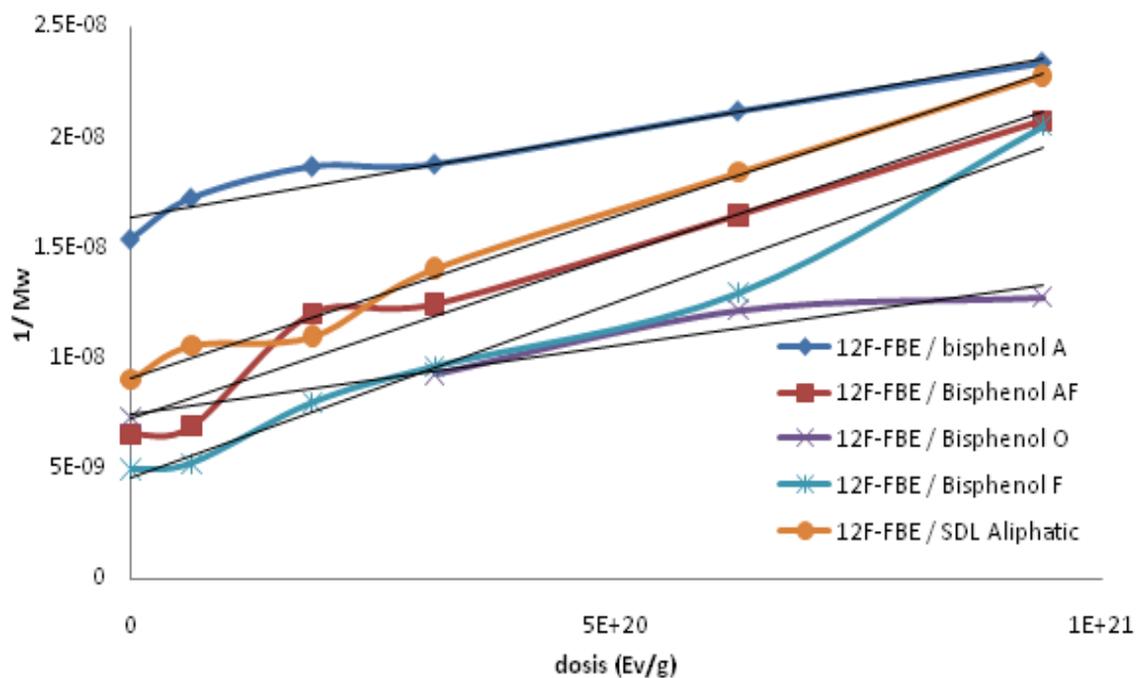
$$\frac{1}{M_n} = \frac{G_s}{100N_A} D + \frac{1}{M_{n_0}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde M_{n_0} y M_n son el peso molecular peso promedio antes y después de irradiar respectivamente, D dosis de irradiación expresada en eV/g y N_A es el número de Avogadro.

Tomando en cuenta que nuestros polímeros tienen una distribución de peso molecular aleatoria:

$$\frac{M_n}{1} = \frac{M_w}{2} = \frac{M_z}{3} = \dots = \frac{M_i}{i}$$

Obtenemos los siguientes resultados



Grafica 3. Inverso de Mn en función de la dosis

Podemos observar que a dosis bajas el comportamiento no es completamente lineal indicándonos que a esas dosis pueden existir algunos entrecruzamientos aunque lo que predomina es la degradación.

Con la pendiente de la recta obtenemos el rendimiento radioquímico de degradación G_s

Tabla 6. Rendimiento radioquímico de degradación obtenido mediante ecuación 3

Polímero	G_s
12F-FBE / Bisfenol A	0.92 ± 0.28
12F-FBE / Bisfenol AF	1.78 ± 0.52
12F-FBE / Bisfenol O	0.74 ± 0.51
12F-FBE / Bisfenol F	1.92 ± 0.40
12F-FBE / SDL Alifático	1.73 ± 0.13

Los polímeros que mantienen mayor estabilidad ante la radiación a las dosis estudiadas son los que cuentan con menor Gs en este caso el 12F-FBE / bisfenol A y bisfenol O, estos resultados son consistentes con las configuraciones más estables debido al efecto de resonancia de los grupos aromáticos de los bisfenoles. Y la estabilidad del radical formado.

Una vez determinado que los polímeros sufren degradación al ser irradiados, con excepción al 12F-FBE / bifenol, se decidió observar si existen algunas modificaciones en sus propiedades térmicas ya que se ha establecido que los polímeros al ser expuestos a radiación gamma sufren alteraciones en esas propiedades. Estos cambios fueron monitoreados mediante análisis de DSC y TGA.

4.3 Propiedades térmicas

Para comprender un poco el efecto de la radiación sobre las propiedades térmicas de los polímeros, estos se sometieron a análisis termogravimétrico y análisis de calorimetría diferencial de barrido. Los resultados se muestran en las siguientes figuras.

4.3.1 Análisis termogravimétrico.

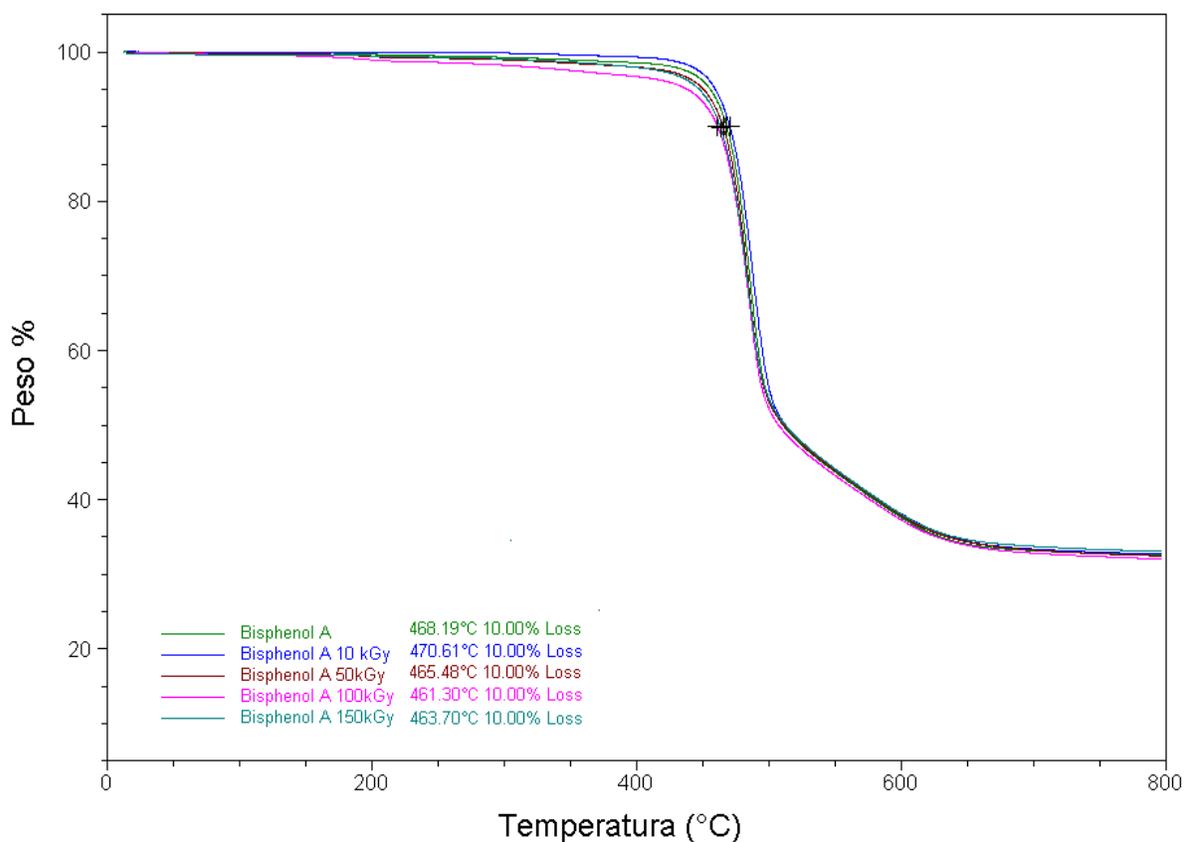


Figura 24. Análisis termogravimétrico para 12F-FBE / Bisfenol A a diferentes dosis de irradiación

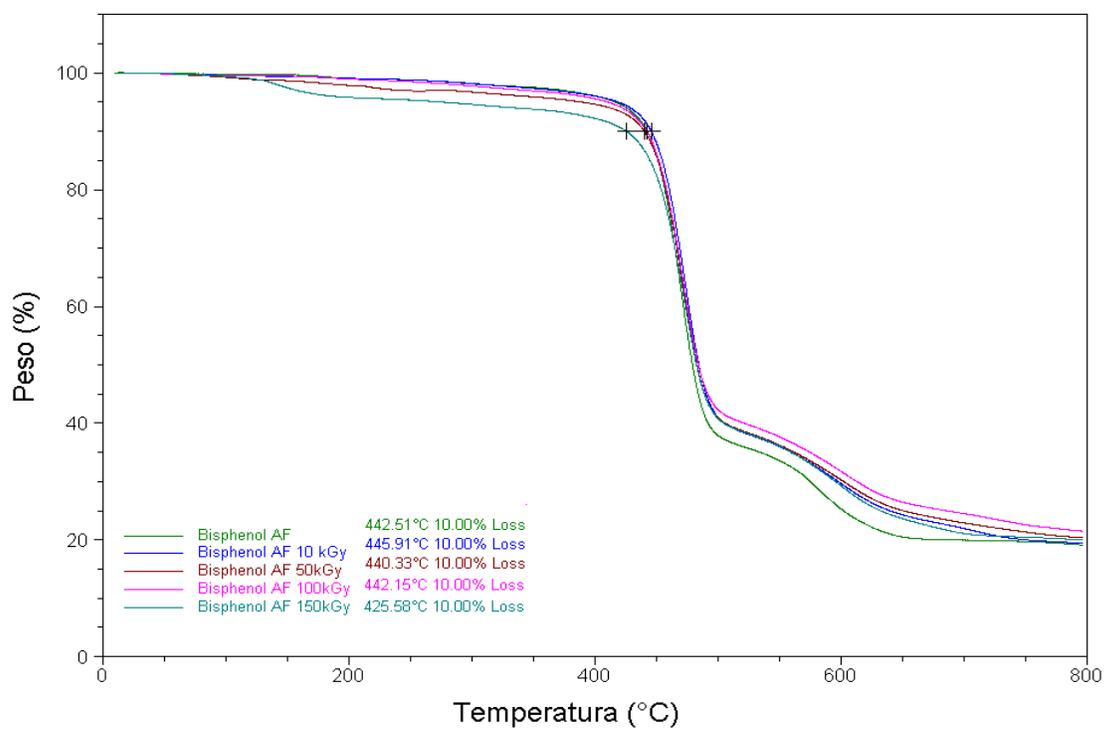


Figura 25. Análisis termogravimétrico para 12F-FBE / Bisfenol AF a diferentes dosis de irradiación

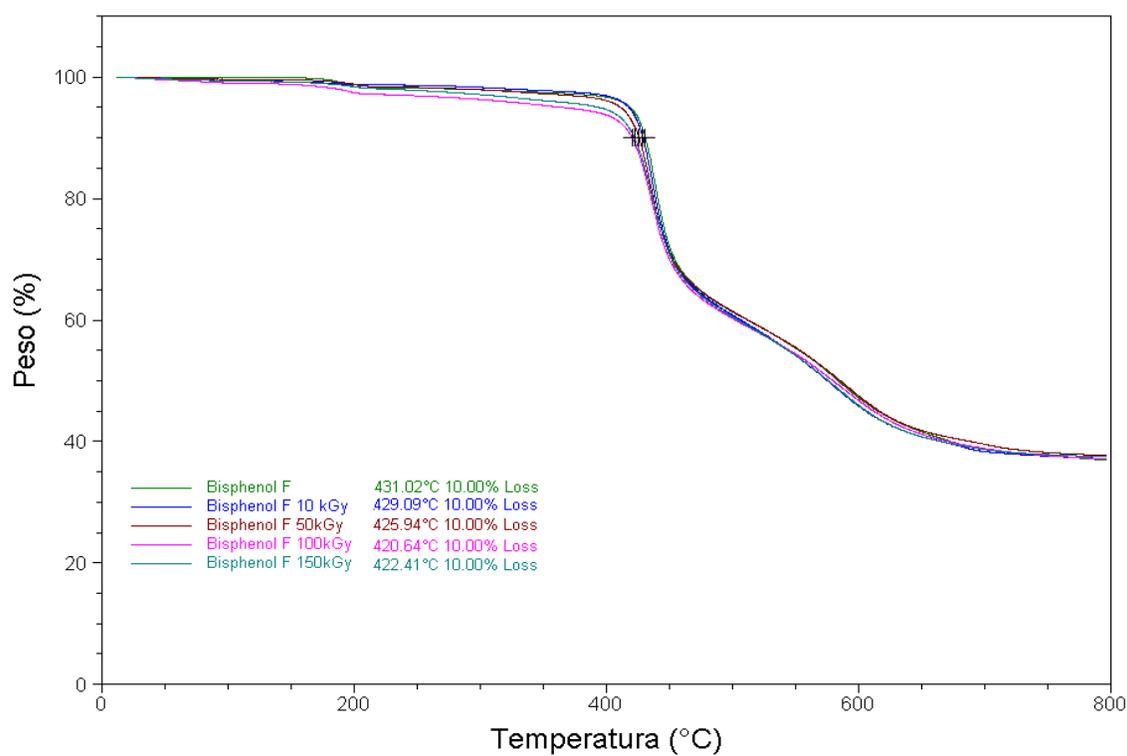


Figura 26. Análisis termogravimétrico para 12F-FBE / Bisfenol F a diferentes dosis de irradiación

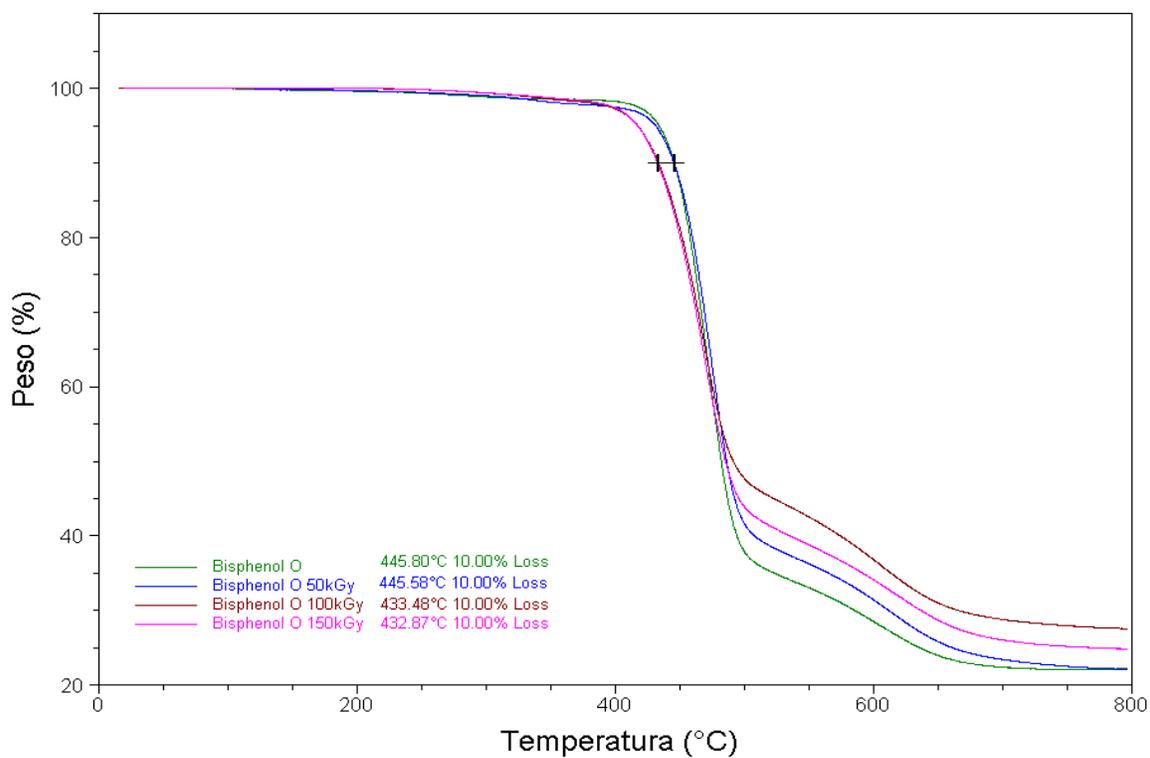


Figura 27. Análisis termogravimétrico para 12F-FBE / Bisfenol O a diferentes dosis de irradiación

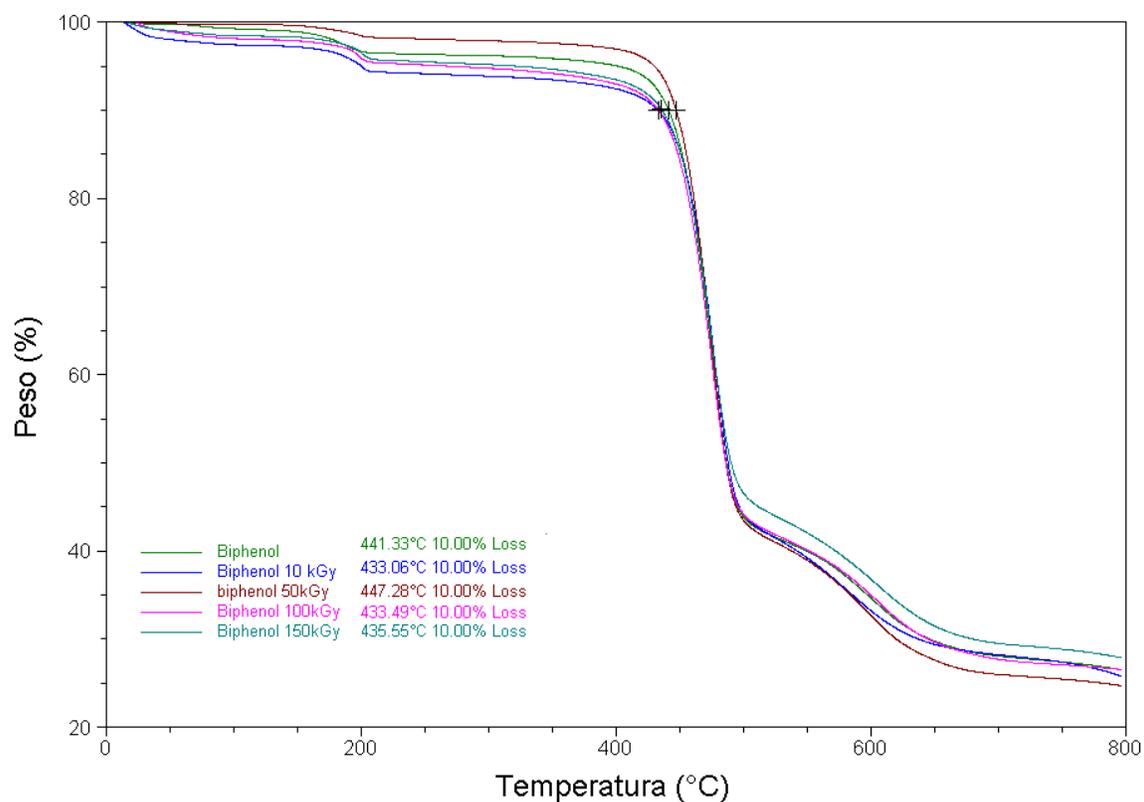


Figura 26. Análisis termogravimétrico para 12F-FBE / Bisfenol F a diferentes dosis de irradiación

En el caso de 12F-FBE / SDL alifático los cambios que se observan son insignificantes indicándonos que este polímero es el que mayor estabilidad térmica tiene después de ser expuesto a la radiación.

Los cambios observados en la temperatura de descomposición (pérdida en peso del 10%) son de una disminución de 5° C para el polímero con menor cambio (12F-FBE / bisfenol A) y de 20°C para el polímero con una mayor disminución en la temperatura de descomposición (12F-FBE / bisfenol AF).

A dosis pequeñas de radiación los cambios en la temperatura de descomposición son muy pequeños.

Los cambios observados nos indican que en general, los polímeros estudiados conservan una buena estabilidad térmica después de ser sometidos a la radiación, dándonos indicio que las fracturas no se llevan a cabo en los carbonos unidos a flúor ya que estos enlaces son los que confieren la estabilidad térmica a los polímeros.

4.3.2 Calorimetría diferencial de barrido

A continuación se presentan los cambios observados en la temperatura de transición vítrea de los seis polímeros estudiados.

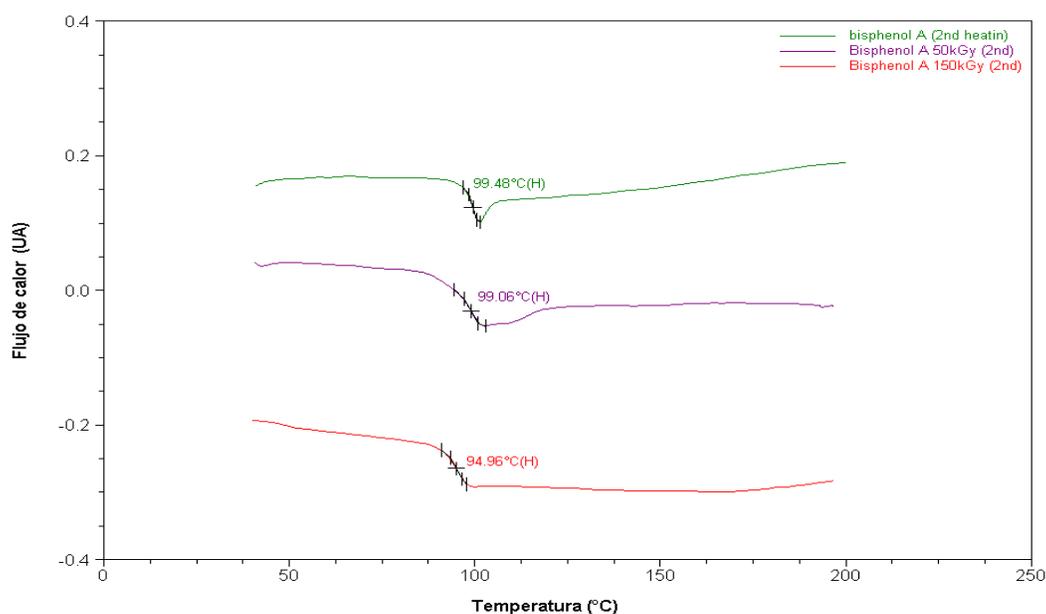


Figura 27. Termograma de DSC para 12F-FBE / Bisfenol A a diferentes dosis de irradiación

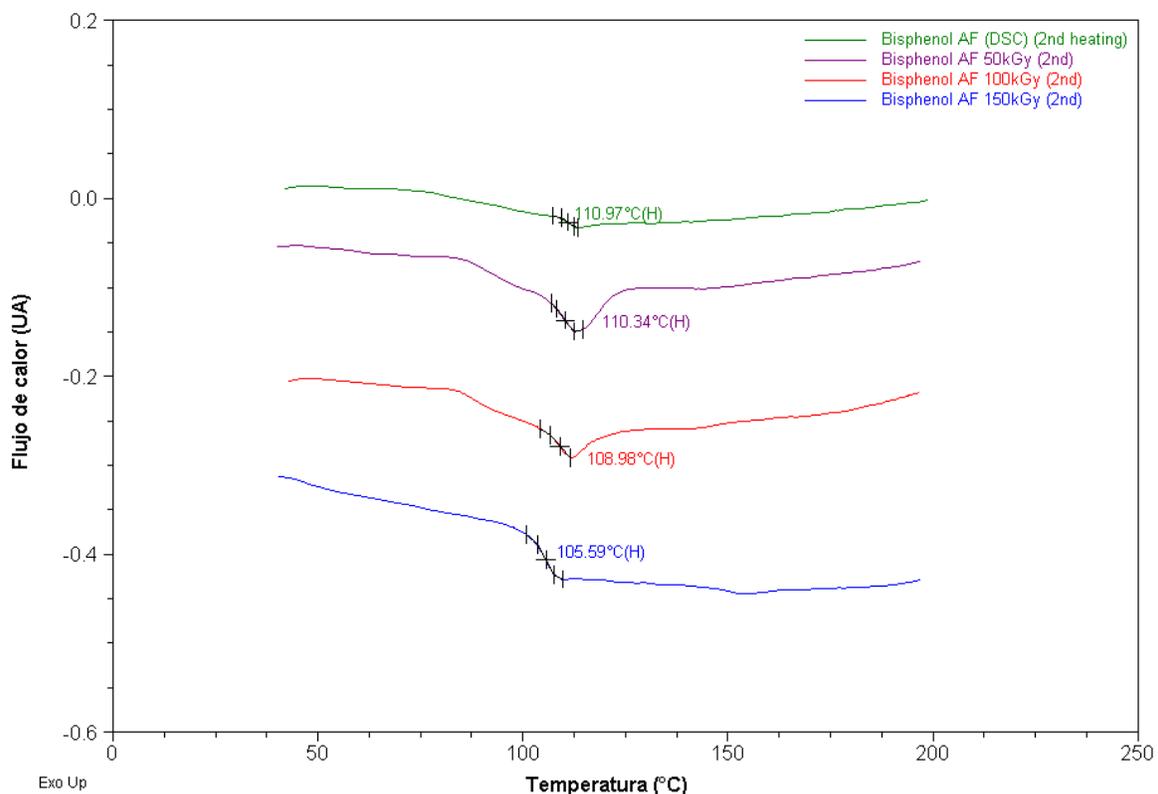


Figura 28. Termograma de DSC para 12F-FBE / Bisfenol AF a diferentes dosis de irradiación

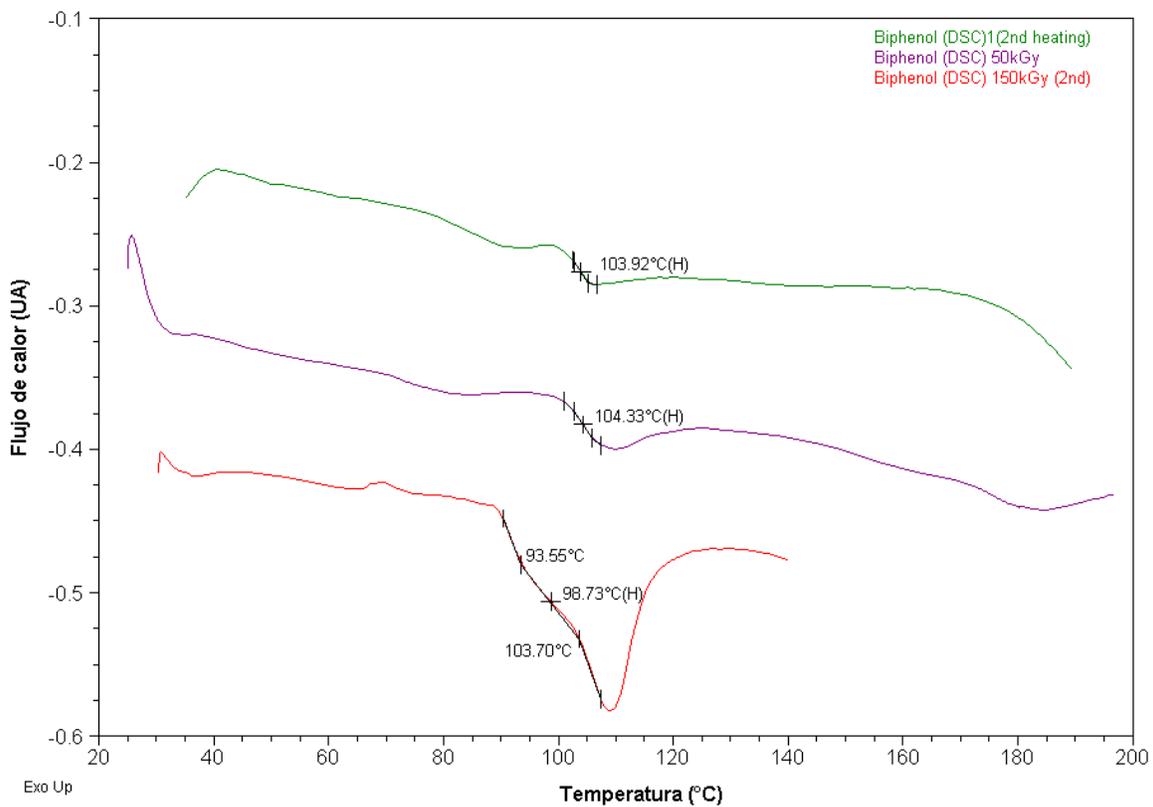


Figura 29. Termograma de DSC para 12F-FBE / Bifenol a diferentes dosis de irradiación

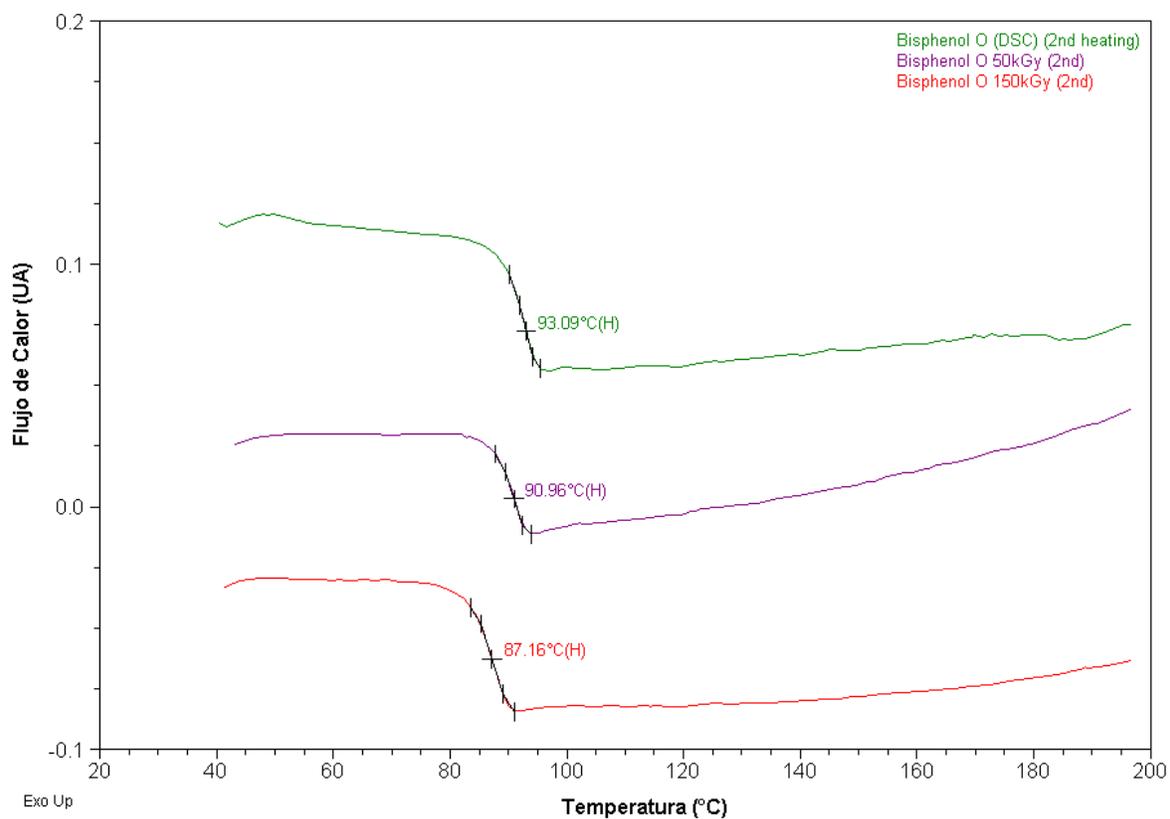


Figura 30. Termograma de DSC para 12F-FBE / Bisfenol O a diferentes dosis de irradiación

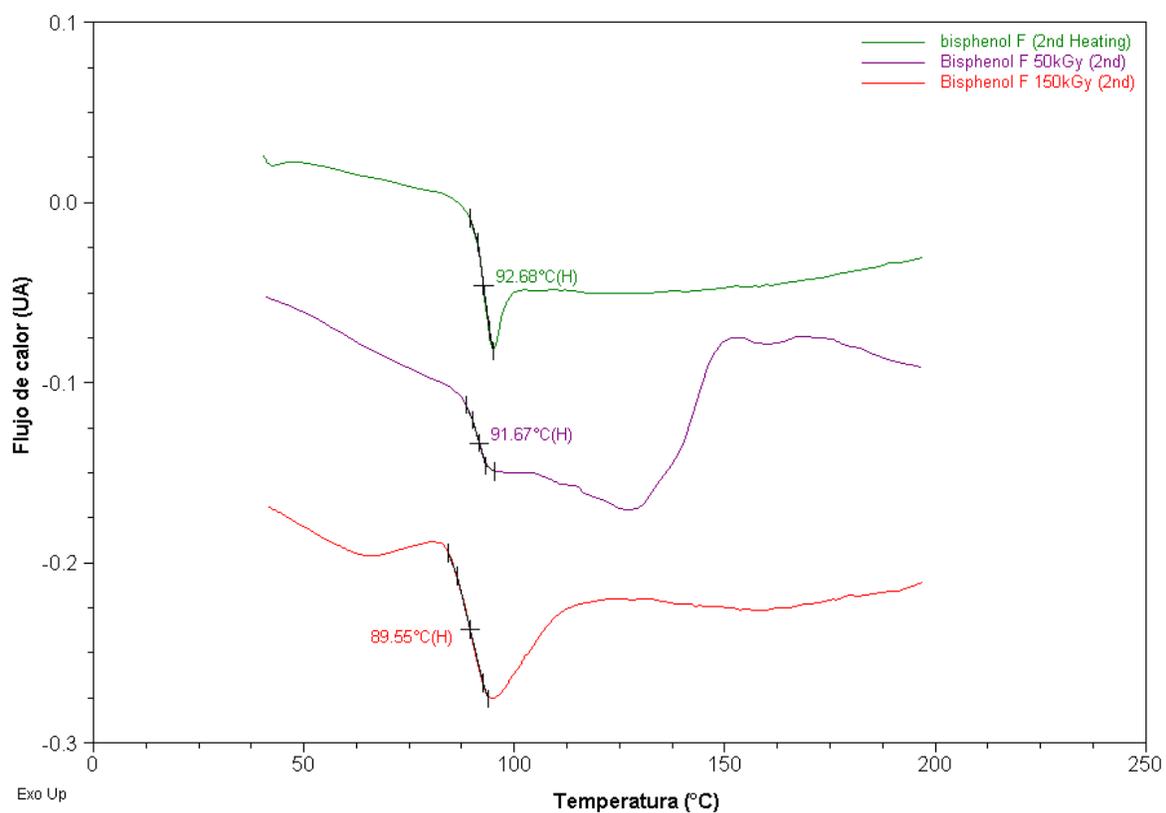


Figura 31. Termograma de DSC para 12F-FBE / Bisfenol F a diferentes dosis de irradiación

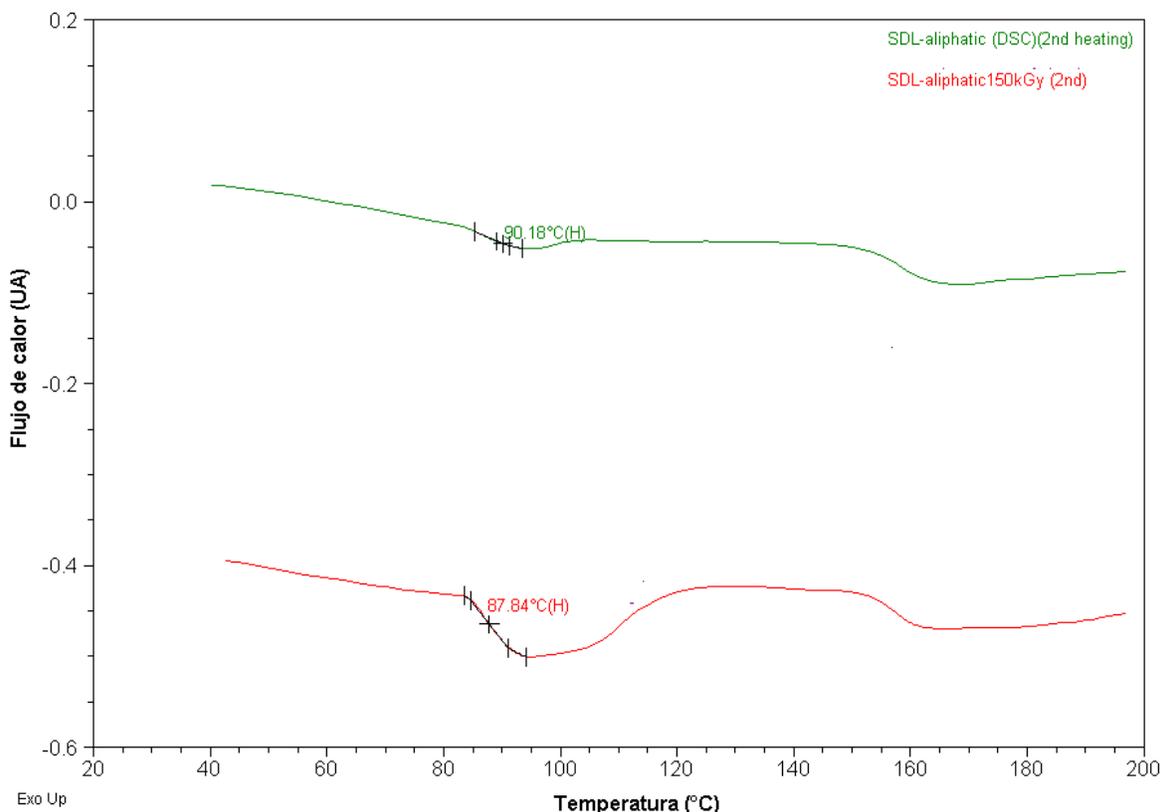


Figura 32. Termograma de DSC para 12F-FBE / SDL alifático a diferentes dosis de irradiación

Como podemos observar del estudio anterior todos los polímeros muestran una disminución en la temperatura de transición vítrea, pero esta disminución es a penas de unos cuantos grados centígrados, la disminución nos indica la radiolisis de algunos grupos en la cadena principal.

A las dosis estudiadas, la disminución en la T_g para todos los polímeros, es de unos cuantos grados, lo que puede indicarnos, que la fractura o radiolisis no se está llevando a cabo en los enlaces C-F sino en la cadena principal, ya que el flúor les confiere la estabilidad térmica a estas macromoléculas. Las cadenas poliméricas halogenadas no tienen una buena rotación ni gran movilidad, además de que los grupos aromáticos tampoco permiten gran movilidad y mantienen a la molécula en un estado vítreo. Claro está que la T_g también depende de la interacción de las cadenas poliméricas, pero en nuestro caso este factor no es muy predominante ya que nuestros polímeros son amorfos y no existen grandes fuerzas de interacción entre las cadenas.

4.4 Espectroscopia infrarroja (FTIR- ATR)

Para observar si existe algún cambio en la estructura química de los polímeros irradiados se realizaron estudios de FTIR-ATR

Se comparan los espectros del polímero sin irradiar y a la dosis de 150kGy.

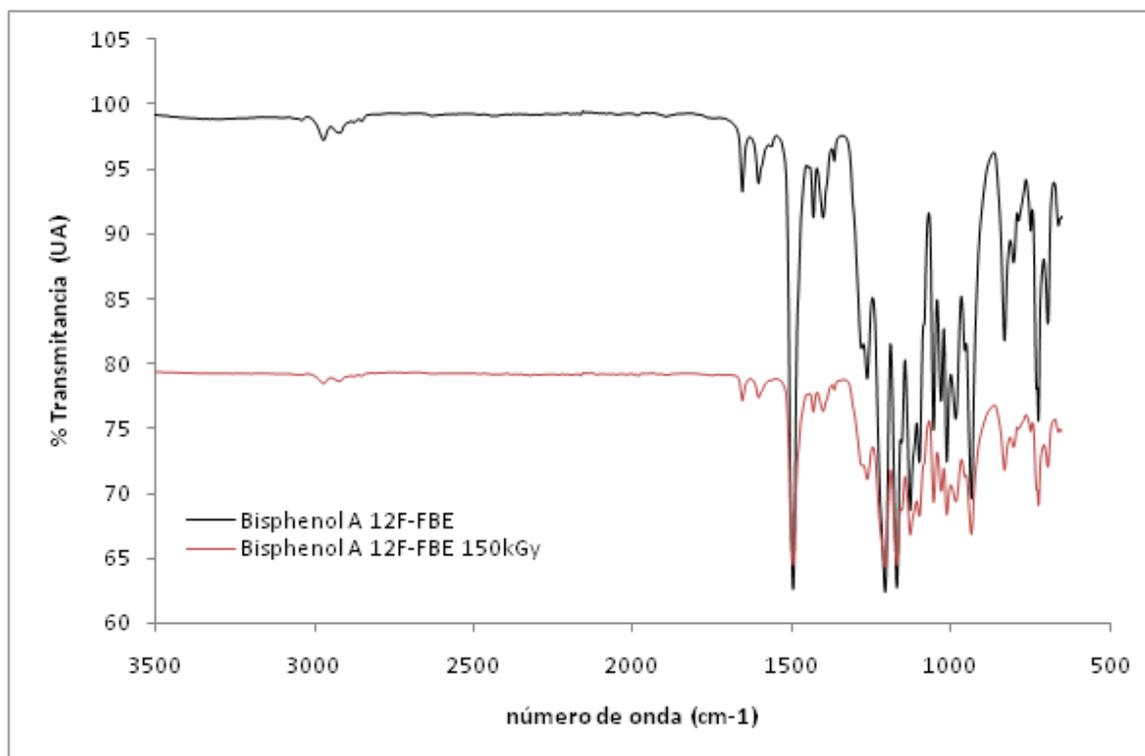


Figura 33. Espectro de IR para el 12F-FBE / Bisfenol A sin irradiar (parte superior) y a la dosis de 150 kGy (parte inferior)

En estos espectro no se observan cambios significativos solo logramos observar las bandas características para grupos CH_3 y CH_2 en 2900 cm^{-1} las señales de 1495 cm^{-1} corresponden a los núcleos fenilo en 1205 y 1169 cm^{-1} el grupo éter C-O-C, en 1279 cm^{-1} el grupo $=\text{C}-\text{O}$, los grupos CF_3 aparecen entre 1300 y 1360 cm^{-1} . Con esto se confirma que este polímero mantiene mayor estabilidad frente a la radiación. Los anteriores espectros confirman que existen cambios mínimos en el 12F-FBE / bisfenol A después de ser irradiados.

Lo mismo se observa en los espectros correspondientes al 12F-FBE / bisfenol O

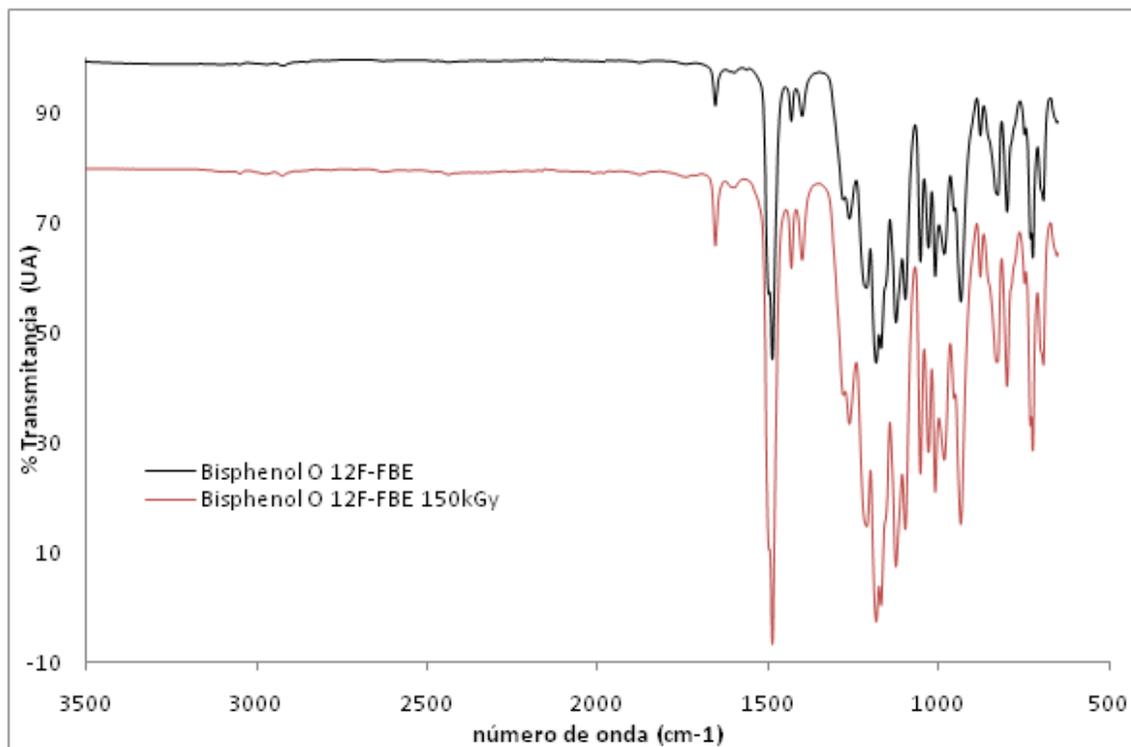


Figura 34. Espectro de IR para el 12F-FBE / Bisfenol O

En los siguientes espectros se observan bandas características para grupos CH_3 y CH_2 en 2900 cm^{-1} las señales de 1495 cm^{-1} corresponden a los núcleos fenilo en 1205 y 1169 cm^{-1} el grupo éter C-O-C, en 1279 cm^{-1} el grupo =C-O, los grupos CF_3 aparecen entre 1300 y 1360 cm^{-1} .

En el caso del los polímeros irradiados a 150kGy se observa la aparición de una señal en 3200cm^{-1} correspondiente al grupo -OH. Con esta observación se puede sospechar que las rupturas en las cadenas poliméricas se llevan a cabo en los grupos éter. En el espectro del 12F-FBE / SDL- alifático observamos adicionalmente una banda en 1710 cm^{-1} correspondiente al grupo amida

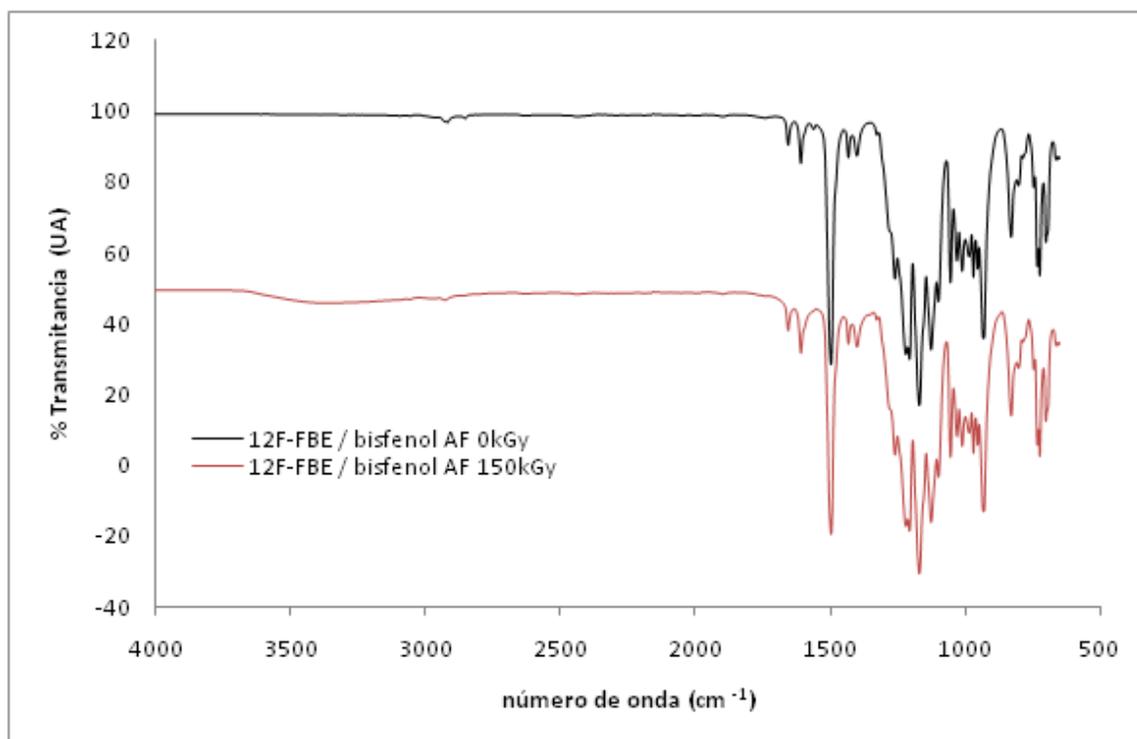


Figura 35. Espectro de IR para el 12F-FBE / Bisfenol AF a diferentes dosis

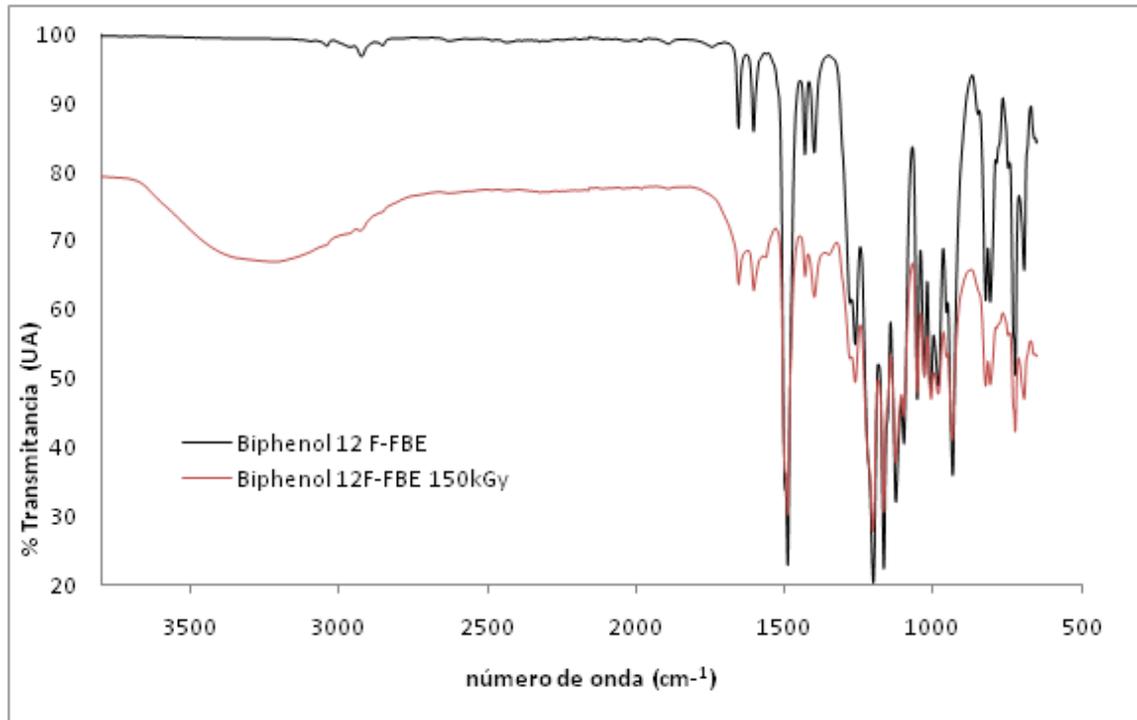


Figura 36. Espectro de IR para el 12F-FBE / Bisfenol a diferentes dosis

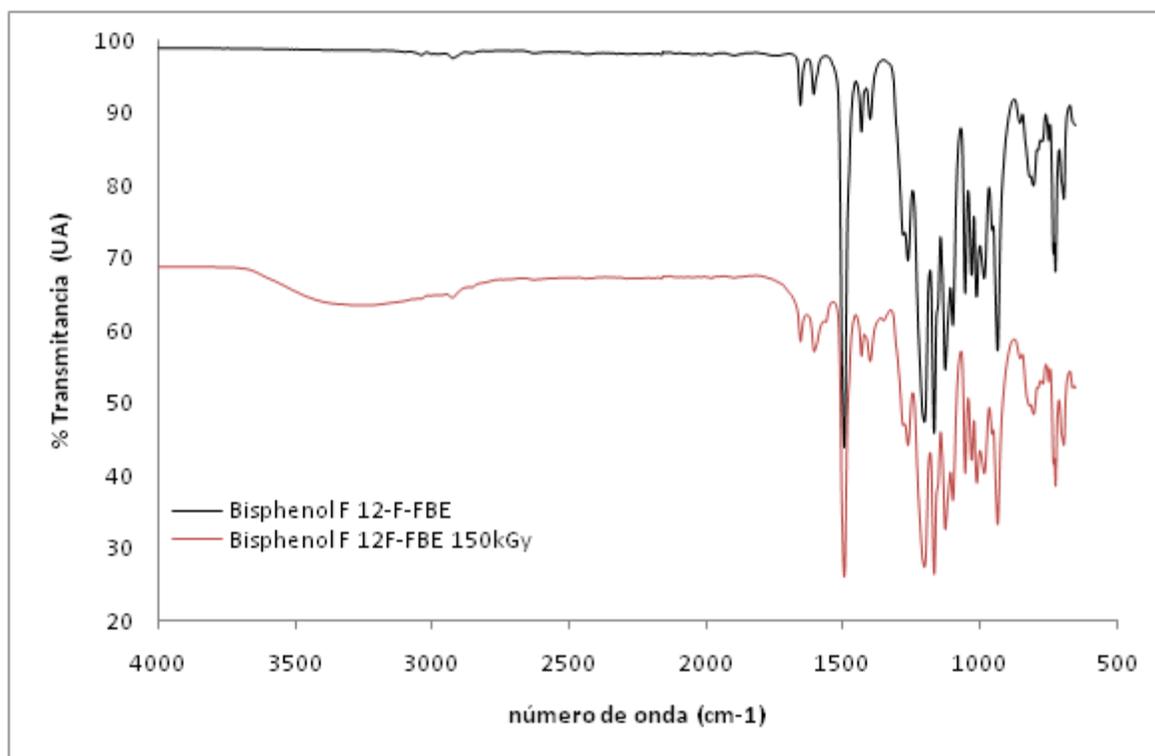


Figura 37. Espectro de IR para el 12F-FBE / Bisfenol F a diferentes dosis

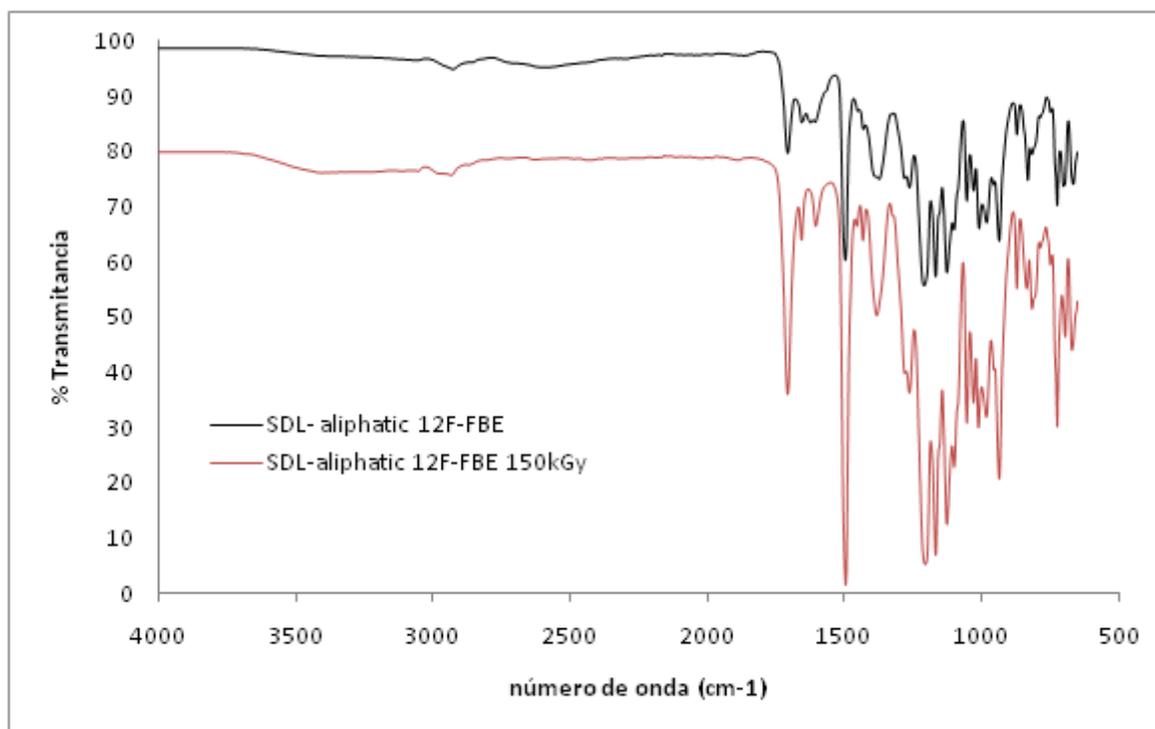


Figura 38. Espectro de IR para el 12F-FBE / SDL alifático a diferentes dosis

4.5 Resonancia Magnética nuclear

Para poder establecer, si es posible conocer en que parte de la molécula se están llevando a cabo el mayor número de rupturas de enlace en la cadena de polímero, se llevaron a cabo estudios de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C de los polímeros irradiados y sin irradiar

La siguiente figura muestra una comparación del espectro de RMN de H^1 para el 12F-FBE / Bifenol sin irradiar y el irradiado a la dosis más alta (150kGy).

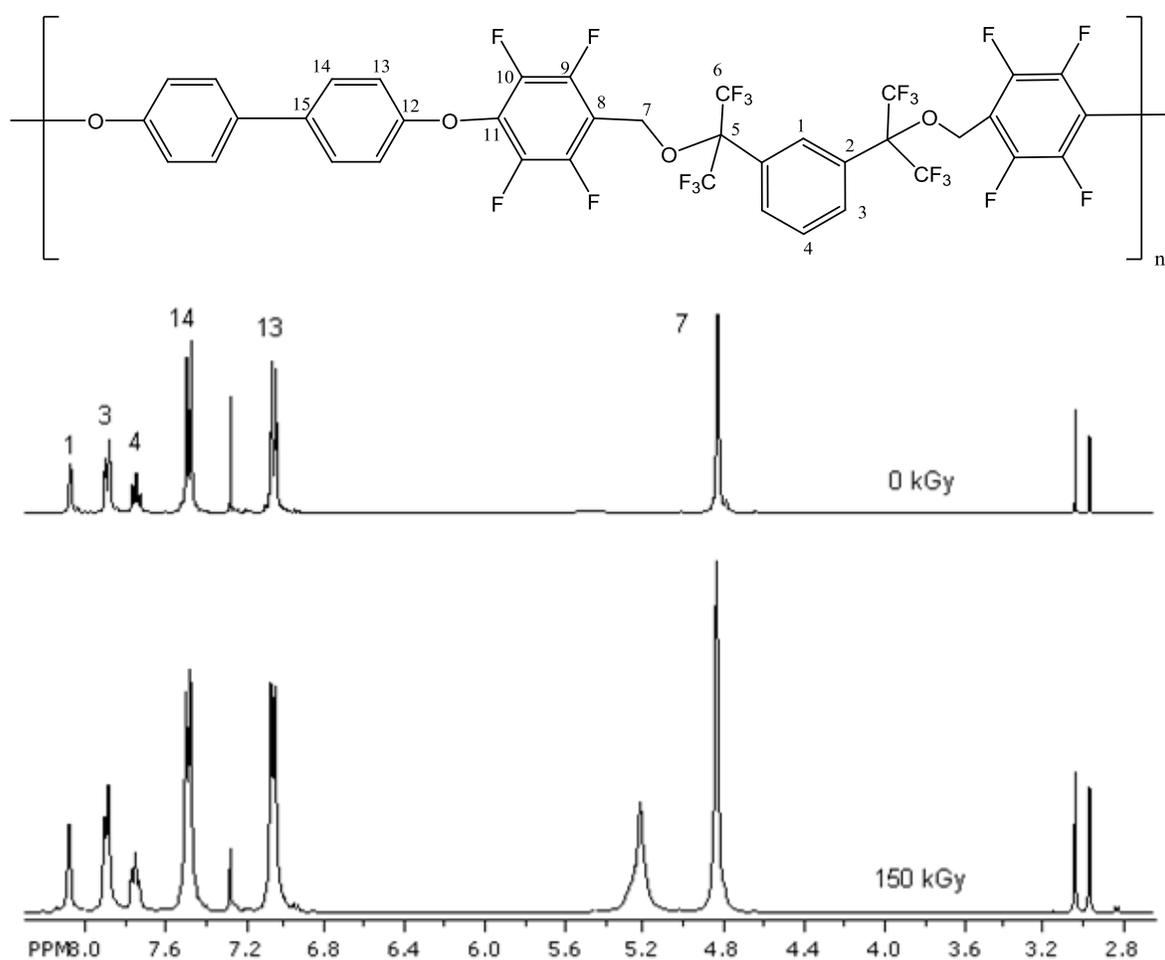


Figura 39. Espectro de RMN H^1 para el 12F-FBE / Bifenol antes (superior) y después de irradiar (inferior)

Al comparar los espectros antes y después de irradiar podemos observar que aparece una señal en 5.2 ppm aproximadamente, indicándonos que existe la ruptura de enlaces y la aparición de un nuevo grupo protonado, se cree que es una señal debida a un grupo OH a consecuencia de la ruptura en el enlace éter del carbono cuaternario en la parte del monómero 12F-FBE (enlace sensible a la radiación).

Se cree que este cambio es en esta posición porque las señales de los hidrógenos correspondientes al grupo bencílico permanecen sin ninguna variación.

Cabe mencionar que este cambio se aprecia muy bien debido a que en este polímero el peso molecular aumenta al ser irradiado, por lo cual la parte soluble es de muy bajo peso molecular, lo que facilita el observar cambios en el espectro.

Las señales que se encuentran a campo bajo en 2.9 y 3.04 ppm corresponden a la acilamida (disolvente que se uso en la preparación de los polímeros).

La señal que se aprecia en el polímero irradiado a 150 kGy aproximadamente en 2.8 ppm se cree que es la señal de un CH unido al grupo fenilo del monómero 12F-FBE.

Para confirmar que la señal de 5.2 ppm aproximadamente se debe al grupo OH y observar la aparición de CH se realizo el experimento DEPT-135 (correlación sin distorsión por transferencia de polarización o *Distortionalless Enhancement by Polymerization Transfer*).

Este experimento nos muestra las señales de los carbonos protonados, las señales hacia arriba indican carbonos CH y CH₃ y las señales hacia abajo representan carbonos CH₂. Con este experimento es factible determinar, al comparar los espectros a diferentes dosis; si existen la formación de carbonos protonados después de ser irradiados.

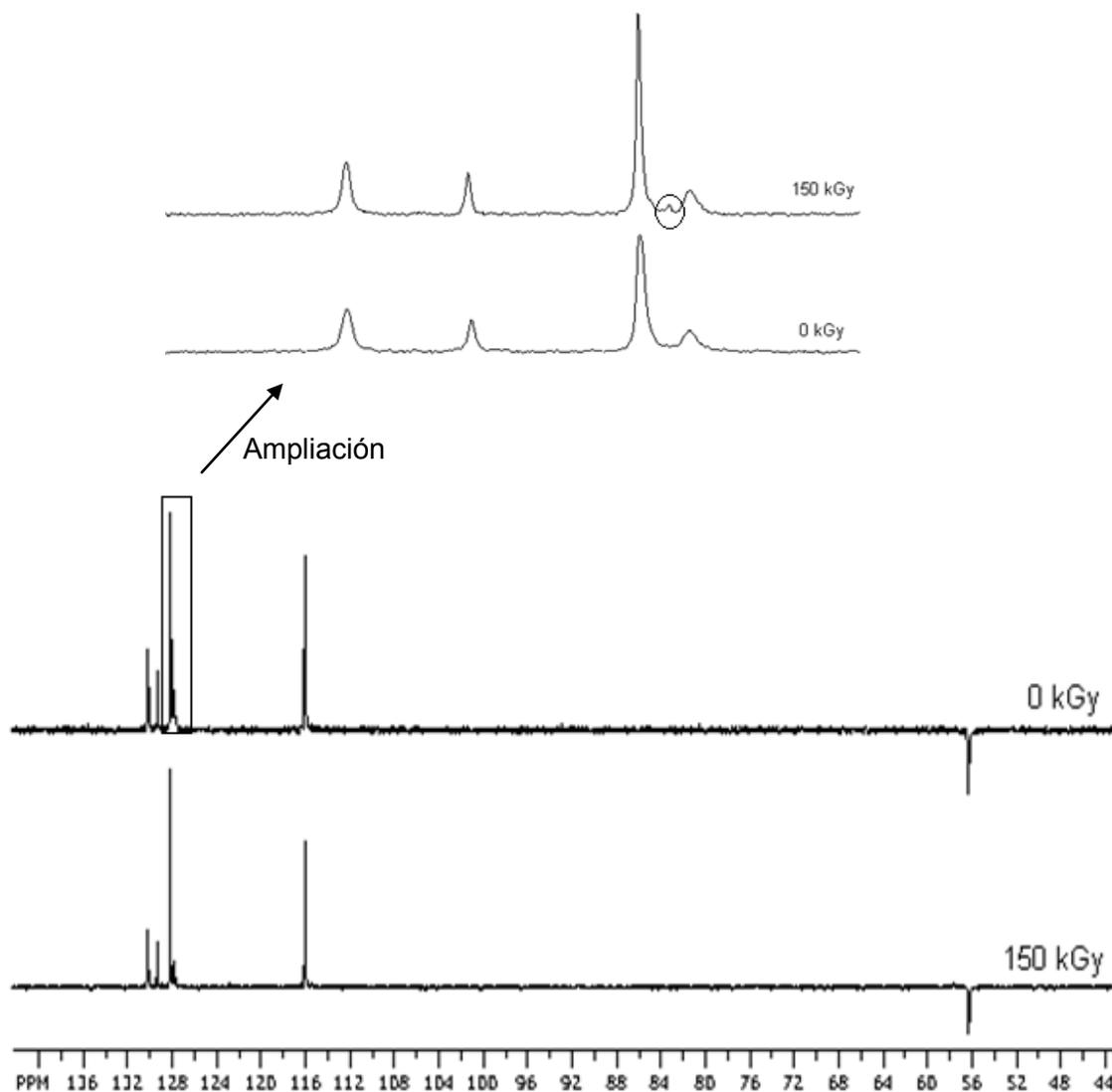


Figura 40. DEPT- 135 del 12F-FBE / Bifenol, antes (superior) y después de irradiar (inferior)

Con el espectro anterior se logra confirmar que la señal en el espectro de hidrogeno alrededor de 5.2 ppm a la dosis de irradiación de 150 kGy se debe a un grupo hidroxilo.

También se logra observar la formación de una pequeña señal alrededor de 128 ppm después de ser irradiado, esta señal se presume que es la protonación del carbono 5 (carbono cuaternario del monómero 12F-FBE).

Adicionalmente se realizaron experimentos de resonancia magnética nuclear en dos dimensiones para asignar las señales en el espectro de C^{13} , entre los cuales se encuentran HMQC (correlación heteronuclear $H^1 - C^{13}$, correlación a un enlace protón – carbono), HMBC (correlación heteronuclear $H^1 \cdots C^{13}$, correlación a más de un enlace de distancia protón – carbono) (anexos)

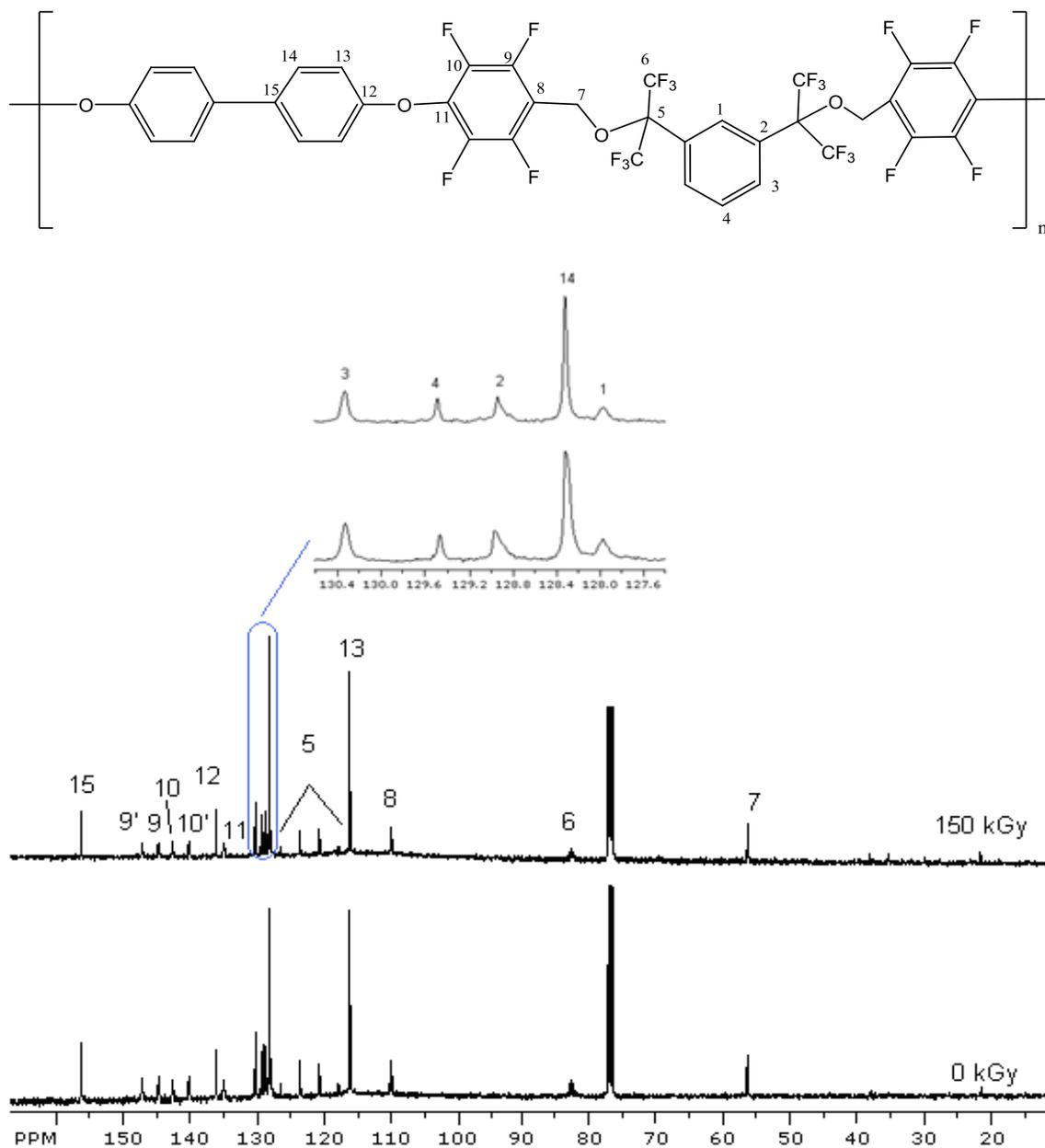


Figura 41. Espectro de RNM de C^{13} para el 12F-FBE / Bifenol antes (abajo) y después de irradiar (arriba)

En el espectro anterior se encuentran señales marcadas como 9, 9', 10 y 10' debido a que la molécula de 12F-FBE no es simétrica, ya que se logran observar que los carbonos fluorados de los anillos aromáticos no dan una sola señal.

Al observar la simulación en tres dimensiones los anillos aromáticos de la molécula se encuentran en un extremo muy separados y del otro extremo muy juntos, indicándonos la asimetría de la molécula.²⁷

Con esta premisa y la ayuda de RMN en dos dimensiones fue posible asignar las señales en el espectro de C¹³.

Una vez asignadas las señales y observando las señales que aparecen o desaparecen al ser irradiados los polímeros, se puede proponer la posición en la cual la radiación afecta su estructura.

En el caso del 12F-FBE / bifenol se encontró que el polímero incrementa su peso molecular después de ser irradiado, por tanto los resultados de RMN son referidos a la parte que se ha degradado (que es la parte soluble).

Se proponen los siguientes mecanismos que explican el incremento en el peso molecular y la degradación de dicho polímero.

En el caso de degradación podemos decir que la ruptura de la cadena principal se da en el carbono cuaternario del monómero 12F-FBE provocando la protonación del mismo y generando un grupo hidroxilo en el complemento de la molécula⁴:

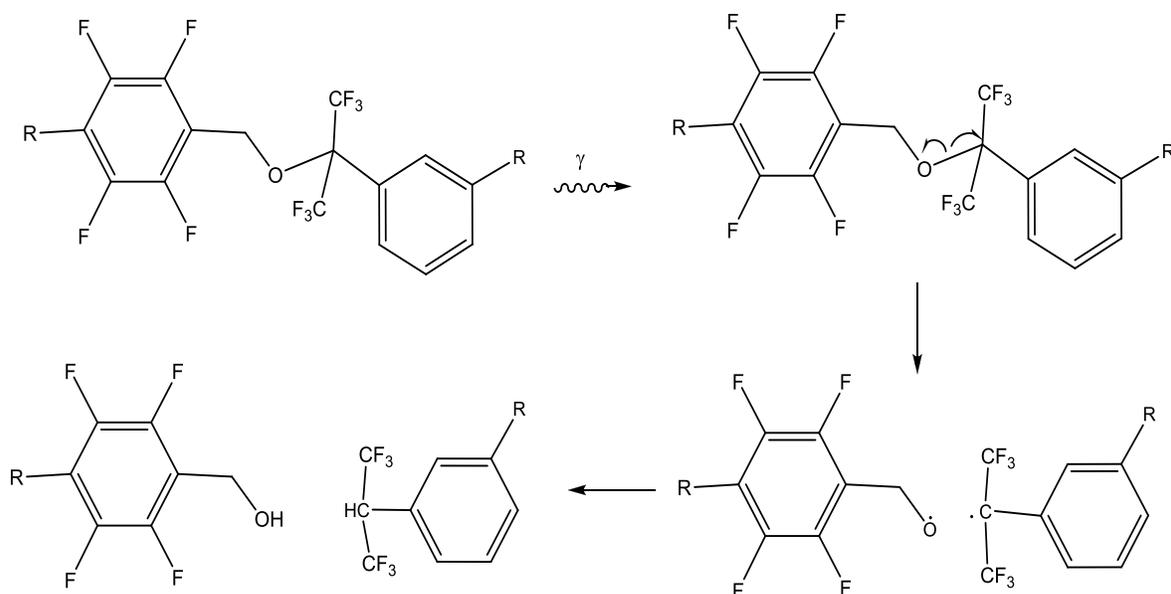
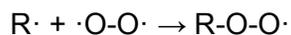


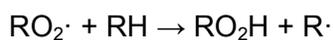
Figura 42. Propuesta de posible mecanismo de radiolisis en poliéteres fluorados.

Una segunda propuesta de degradación de este tipo de polímeros se centra en la degradación oxidativa ya que los polímeros fueron irradiados en presencia de oxígeno, aunque la formación de radicales se realiza en la misma posición.⁴

El oxígeno puede adicionarse a los radicales libres formados al ser irradiados los polímeros, el producto es un peróxido radical relativamente estable:



Estos radicales son los productos formados inicialmente al adicionarse oxígeno a un radical orgánico, estos a su vez pueden formar hidroperóxidos (RO_2H) por la abstracción de un hidrógeno:

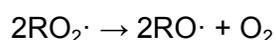


En algunos casos los hidroperóxidos pueden formarse directamente por la adición de oxígeno a una molécula excitada.

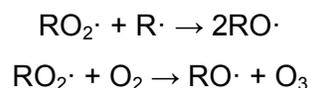
La combinación de dos radicales peróxido pueden producir un peróxido orgánico:



Pero los productos de la reacción son más a menudo dos radicales alcoxy (RO·):



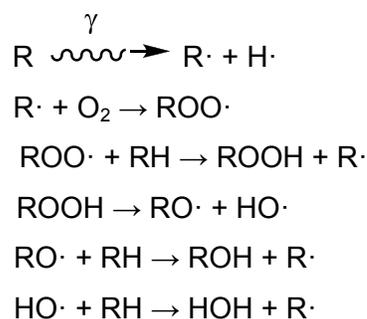
Otras reacciones que se han formulado pro la cual un radical peróxido es degrada a un radical alcoxy incluyen:

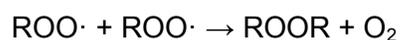
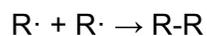


Los radicales alcoxy son mas reactivos que los radicales peróxido y pueden abstraer hidrogeno y formar terminaciones hidroxi.



En general se pueden escribir las siguientes reacciones para describir el proceso de radiación oxidativa de polímeros.





La competencia entre las reacciones que dan la formación de hidroperóxidos y reticulación por medio de puentes peróxido depende de la temperatura.

A bajas temperaturas y altas dosis absorbidas se favorece la formación de di peróxidos. Hidroperóxidos, los cuales requieren una considerable energía de activación para su formación, requieren elevadas temperaturas y bajas dosis. Los polímeros que tienen átomos de hidrogeno lábiles tienen una mayor tendencia de formar peróxidos.

La identificación de estos grupos peróxido se basa en las diferencia de estabilidad térmica. Los polímeros di peróxidos R-O-O-R', en la práctica se comportan o cumplen la función de un entrecruzamiento, que se refleja en las propiedades físico-mecánicas del material.²⁵

A continuación se propone un mecanismo que nos permite explicar el aumento de peso molecular en el polímero 12F-FBE / bifenol

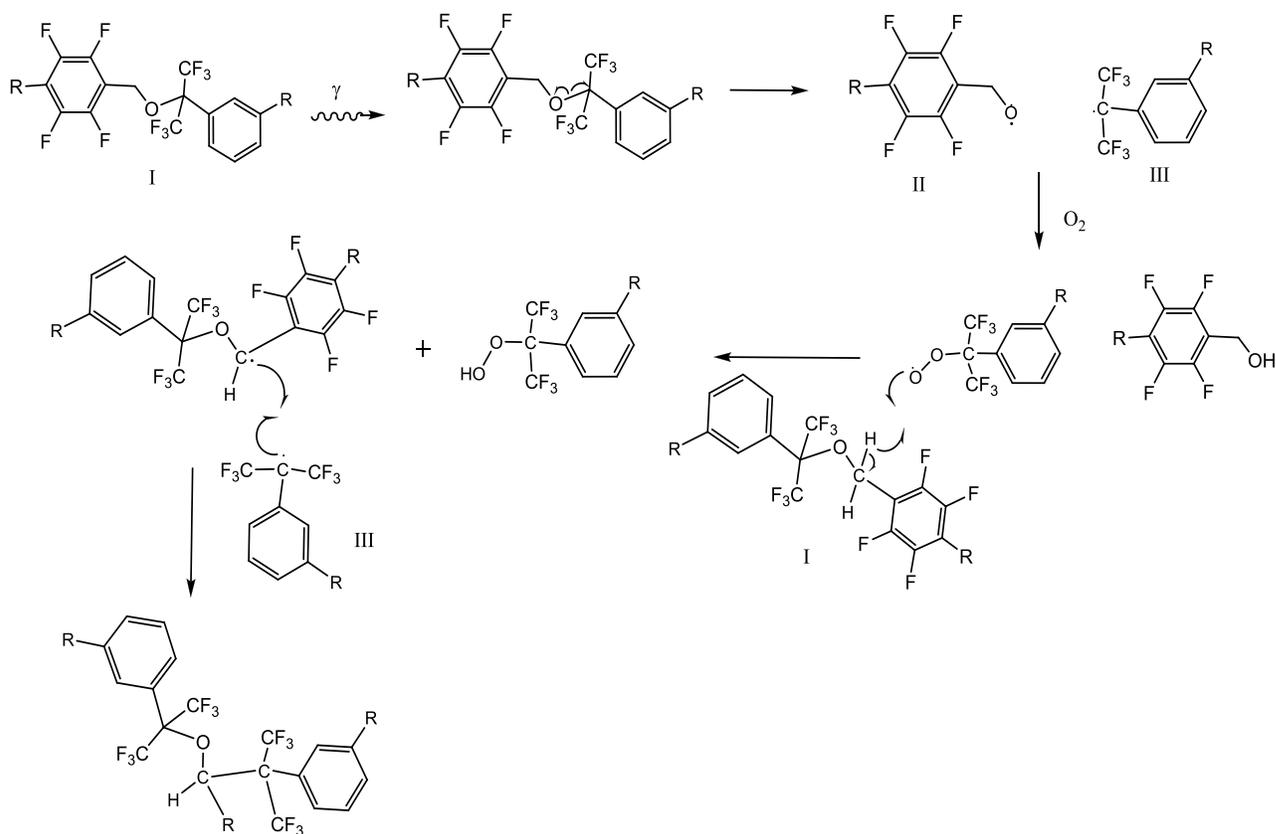


Figura 43. Propuesta de posible mecanismo de entrecruzamiento para el 12F-FBE / bifenol

El mecanismo anterior es una propuesta aunque también se puede explicar por medio de las reacciones de recombinación de radicales de polímero formados mediante la radiación oxidativa, o por medio de un puente éter al obtener RO· y que este reaccione con una cadena de polímero R.

A continuación se presentarán los resultados de RMN para el polímero 12F-FBE / bisfenol AF, en este caso solo se observa que existe degradación al ser irradiado, ya que el peso molecular baja drásticamente después de la irradiación.

La siguiente figura muestra una comparación del espectro de RMN de H¹ para el 12F-FBE / bisfenol AF sin irradiar y el irradiado a la dosis más alta (150kGy).

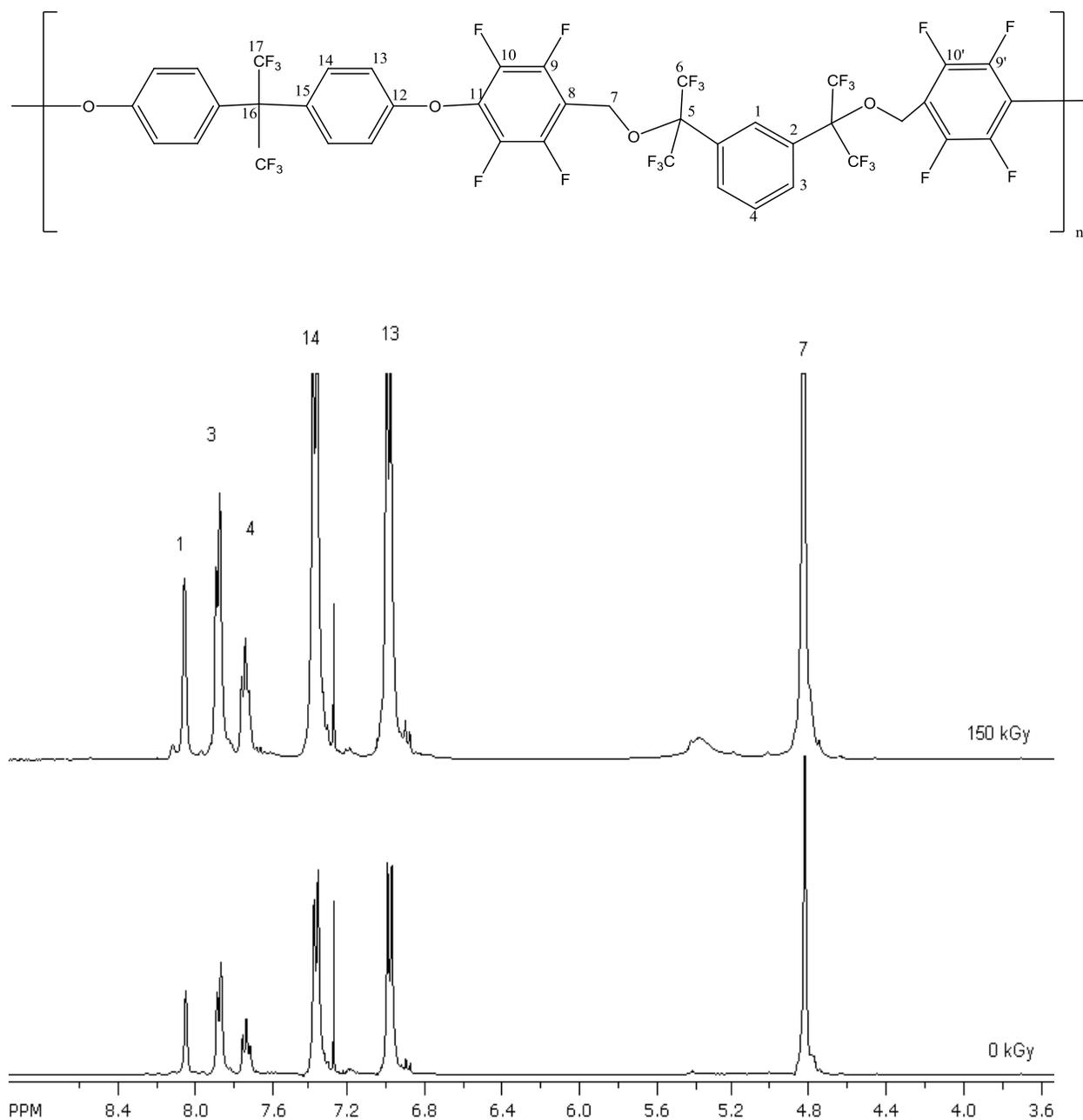


Figura 44. Espectro de RMN H^1 para el 12F-FBE / bisfenol AF antes (abajo) y después de irradiar (arriba).

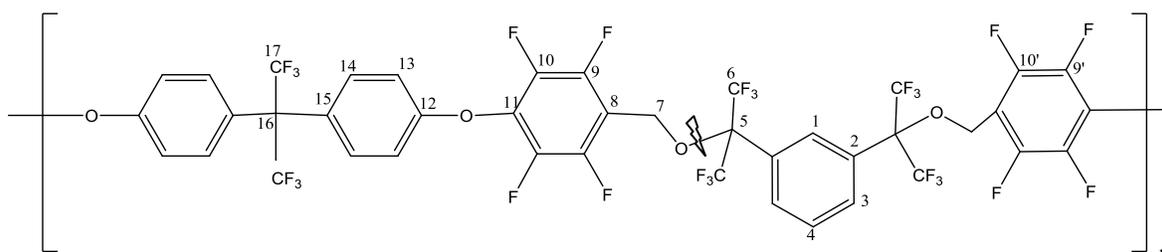
Al comparar los espectros antes y después de irradiar podemos observar que aparece una señal en 5.2 ppm aproximadamente, indicándonos que existe la ruptura de enlaces y la aparición de un nuevo grupo protonado, se cree que es una señal debida a un grupo OH a consecuencia de la ruptura en el enlace éter del carbono cuaternario en la parte del monómero 12F-FBE.

Igualmente que en el polímero 12F-FBE / bifenol se realizó el experimento DEPT- 135 para corroborar que la señal antes mencionada se debe a un grupo OH y no a un carbono protonado.

Este experimento nos muestra las señales de los carbonos protonados, las señales hacia arriba indican carbonos CH y CH₃ y las señales hacia abajo representan carbonos CH₂. Con este experimento es factible determinar, al comparar los espectros a diferentes dosis; si existen la formación de carbonos protonados después de ser irradiados.

Al observar el espectro se logró confirmar que la señal en el espectro de hidrogeno alrededor de 5.2 ppm a la dosis de irradiación de 150 kGy se debe a un grupo hidroxilo.

Adicionalmente se logra observar la formación de una pequeña señal alrededor de 128ppm después de ser irradiado, esta señal se presume que es la protonación del carbono 5 (carbono cuaternario del monómero 12F-FBE). Debido a la ruptura del enlace éter en el monómero 12F-FBE.



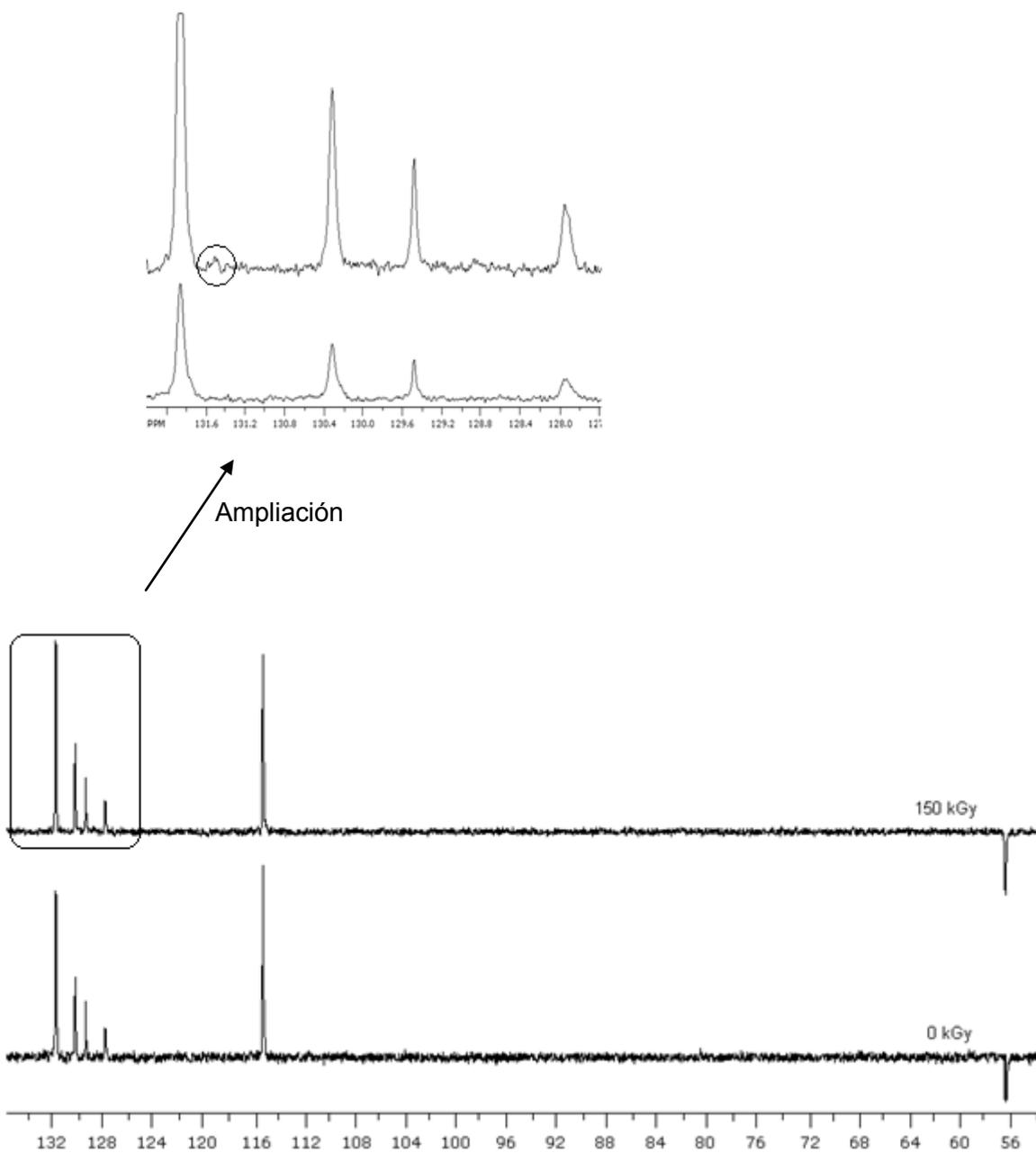


Figura 45. DEPT-135 del 12F-FBE / Bisfenol AF, antes (abajo) y después de irradiar (arriba).

Se realizaron Experimentos de Resonancia magnética nuclear en dos dimensiones para asignar las señales en el espectro de C^{13}

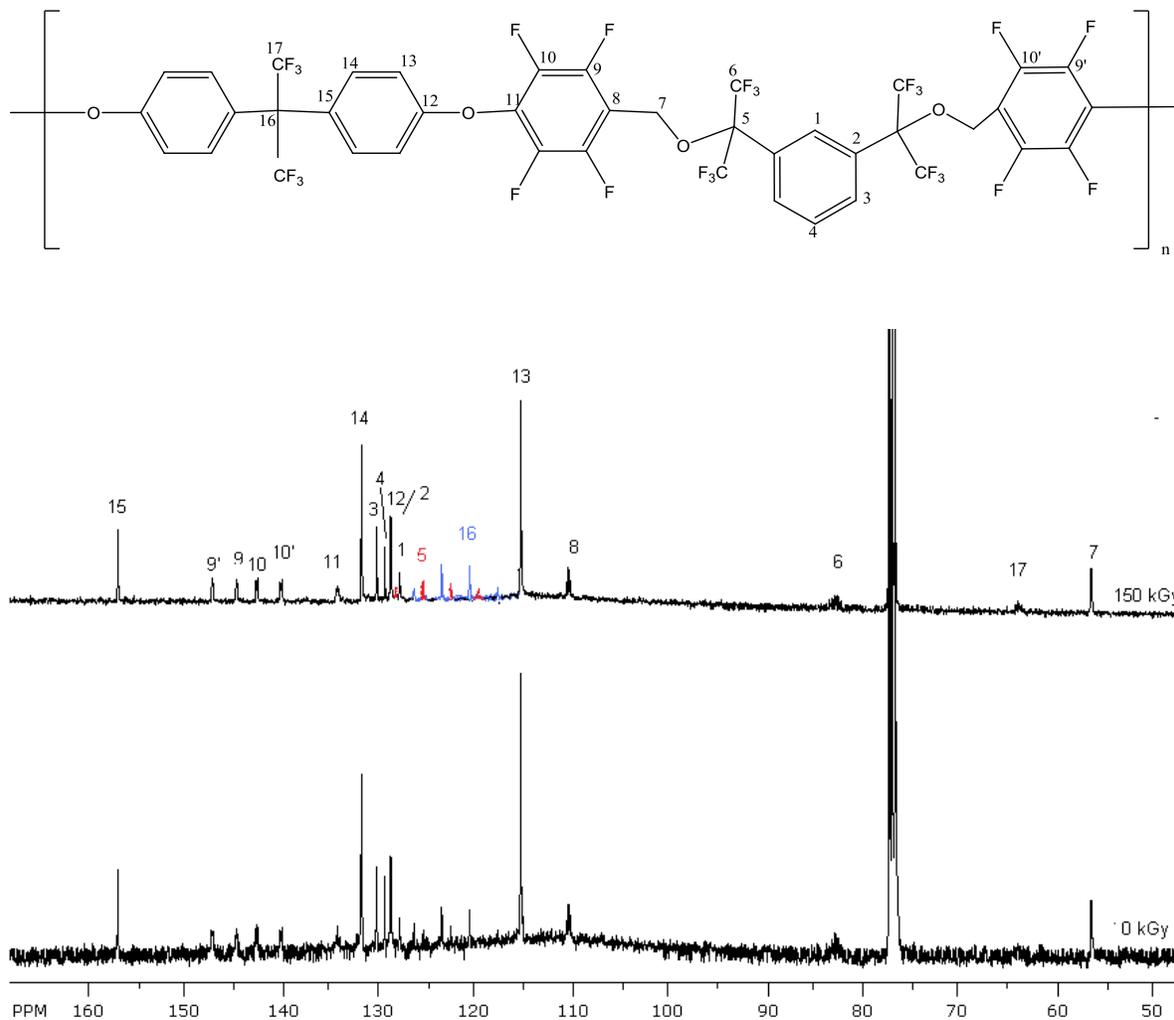


Figura 46. Espectro de RMN de C^{13} para el 12F-FBE / bisfenol AF antes y después de irradiar.

Los carbonos 5, 16, 6 y 17 muestran multiplicidad debido a que el experimento no se desacopló de flúor.

En el caso de este polímero solo se observa degradación al ser irradiado.

A continuación se hace una comparación de los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de todos los polímeros estudiados para observar el efecto de la radiación sobre los mismos.

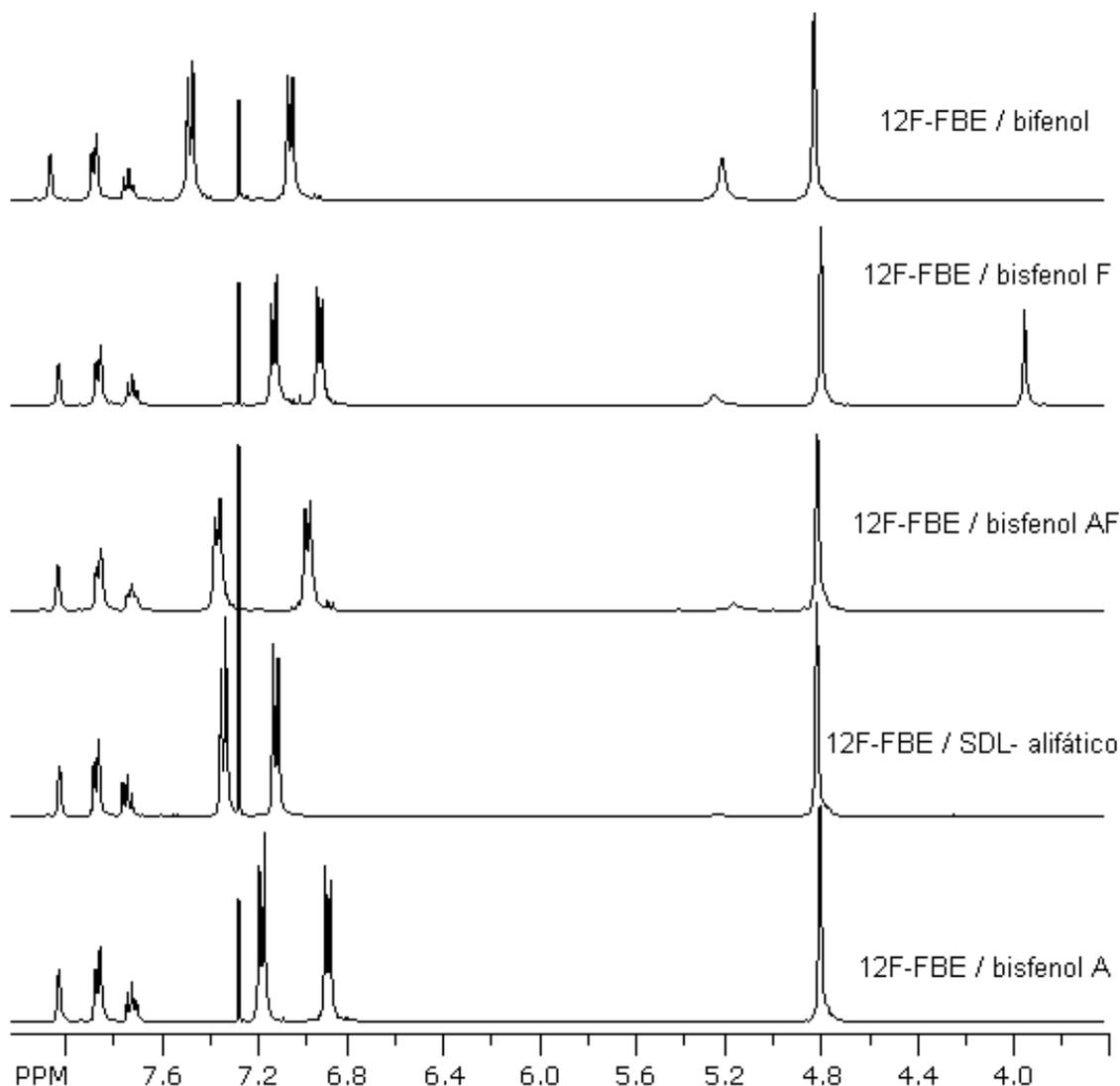


Figura 47. Espectros de RMN- H^1 del 12F-FBE / bifenol, 12F-FBE/ bisfenol F, 12F-FBE / bisfenol AF, 12F-FBE / SDL alifático y 12F-FBE / bisfenol A (de arriba abajo) a dosis de irradiación de 150 kGy.

La figura 47 nos muestra que el polímero con mayor resistencia a la radiación es el 12F-FBE / bisfenol A ya que muestra una menor intensidad de la señal que aparece en 5.2 ppm atribuida a una señal OH debida a la ruptura en el carbono cuaternario del monómero.

Cabe mencionar que el polímero que muestra mayor intensidad en esta señal es el 12F-FBE / bifenol, debido a que el estudio se realizo de la parte soluble del polímero, siendo esta la parte de bajo peso molecular (la parte que se degrado).

Los polímeros que muestran mayor degradación (mayor intensidad en la señal OH) son el 12F-FBE / bisfenol F y el 12F-FBE / bisfenol AF.

Los resultados obtenidos en cuanto al rendimiento radioquímico de degradación concuerdan con los datos de resonancia magnética nuclear de H^1 ya que nos dicen que los polímeros que sufren mayor degradación son el 12F-FBE / bisfenol F y el bisfenol AF y los polímeros más resistentes a la radiación son el 12F-FBE / bisfenol O y el bisfenol A.

Al realizar la obtención de pesos moleculares se observo que todos los polímeros exceptuando el 12F-FBE / bifenol sufren degradación, para poder explicar este comportamiento se decidió realizar un experimento denominado NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) el cual nos permite obtener correlaciones protón- protón en el espacio. Las proximidades espaciales se pueden estudiar mediante este tipo de experimentos, las señales en este tipo de espectros se deben a acoplamientos a través del espacio y no a acoplamientos a través de enlaces, la intensidad de la señal depende fuertemente del movimiento molecular.

El efecto nuclear Overhauser está basado en acoplamientos dipolares, que son los que se producen a través del espacio, y a diferencia de los escalares no suelen provocar acoplamientos, estos solo se dan cuando la distancia entre los núcleos es inferior a la suma de radios de Van der Waals.

El efecto NOE se describe como la variación de la intensidad que experimenta la señal de un núcleo X al irradiar un núcleo A con el que X se encuentra en acoplamiento dipolar, (independientemente de que estuvieran o no en acoplamiento escalar).

El efecto NOE no es instantáneo, de forma que si el tiempo de irradiación es corto, no aparecerá este efecto en los espectros de desacoplamiento.

El experimento NOESY nos da información sobre sistemas de espín acoplados dipolarmente (a través del espacio). Identifica espines que evolucionan mediante relajación cruzada, en general las señales indican que protones se encuentran cerca de otros.

Con este experimento podríamos observar si existe alguna diferencia en el acomodo espacial de las moléculas de 12F-FBE / bifenol (se retícula) y 12F-FBE / bifenol AF (se degrada) que pudiera explicar porqué uno se degrada y otro se retícula.

Si hubiéramos observado alguna diferencia, como desprotección en el enlace éter del carbono 5 en el polímero 12F-FBE / bifenol AF, se podría decir que este polímero sería más susceptible a la radiación por lo tanto se degradaría con mayor facilidad.

Los espectros se muestran a continuación.

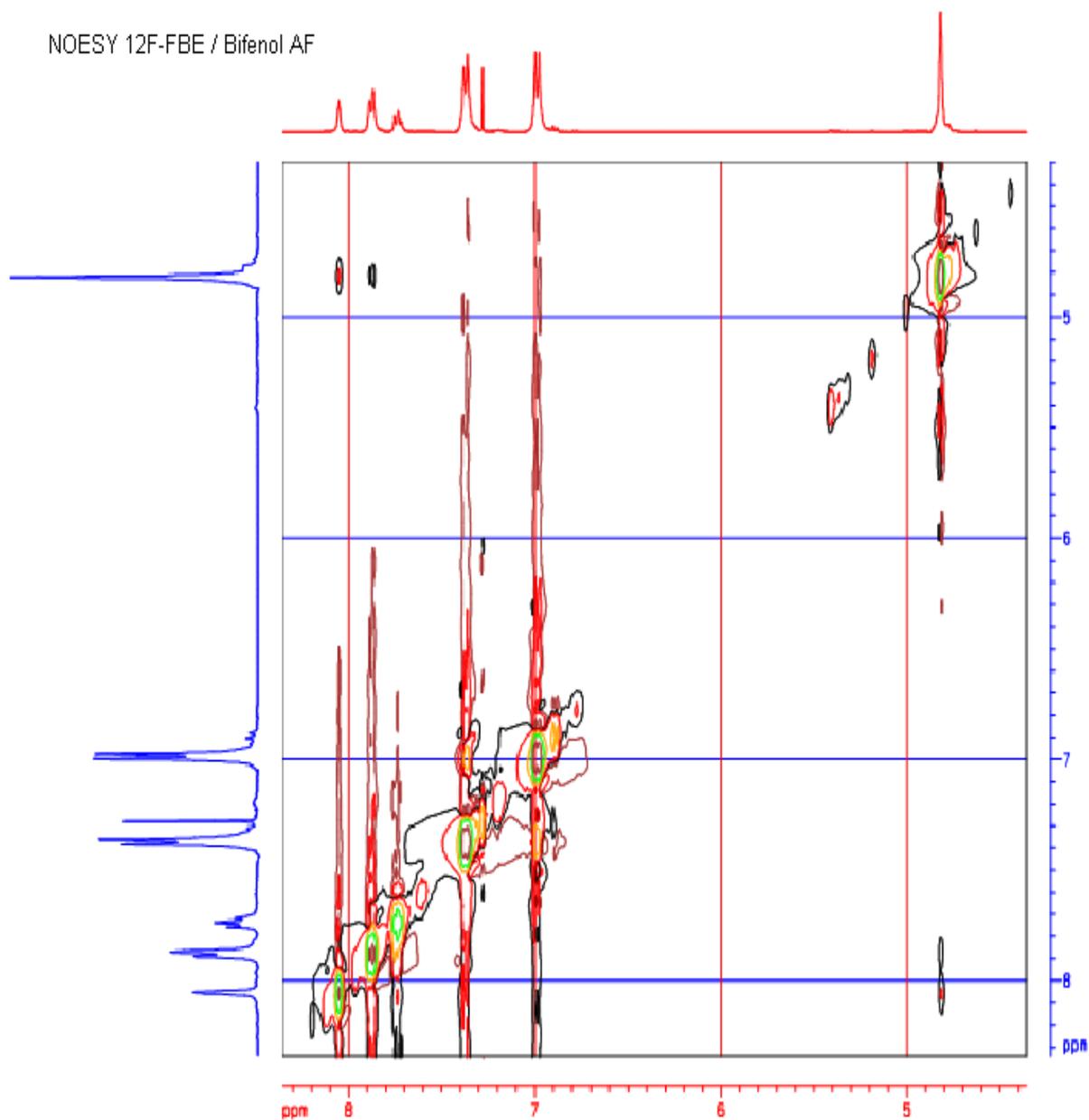


Figura 48. NOESY para el 12F-FBE / bifenol AF

Podemos observar que las únicas interacciones que existen son 7,1 y 7,3 pero son muy débiles por lo tanto son interacciones a determinadas unidades monoméricas.

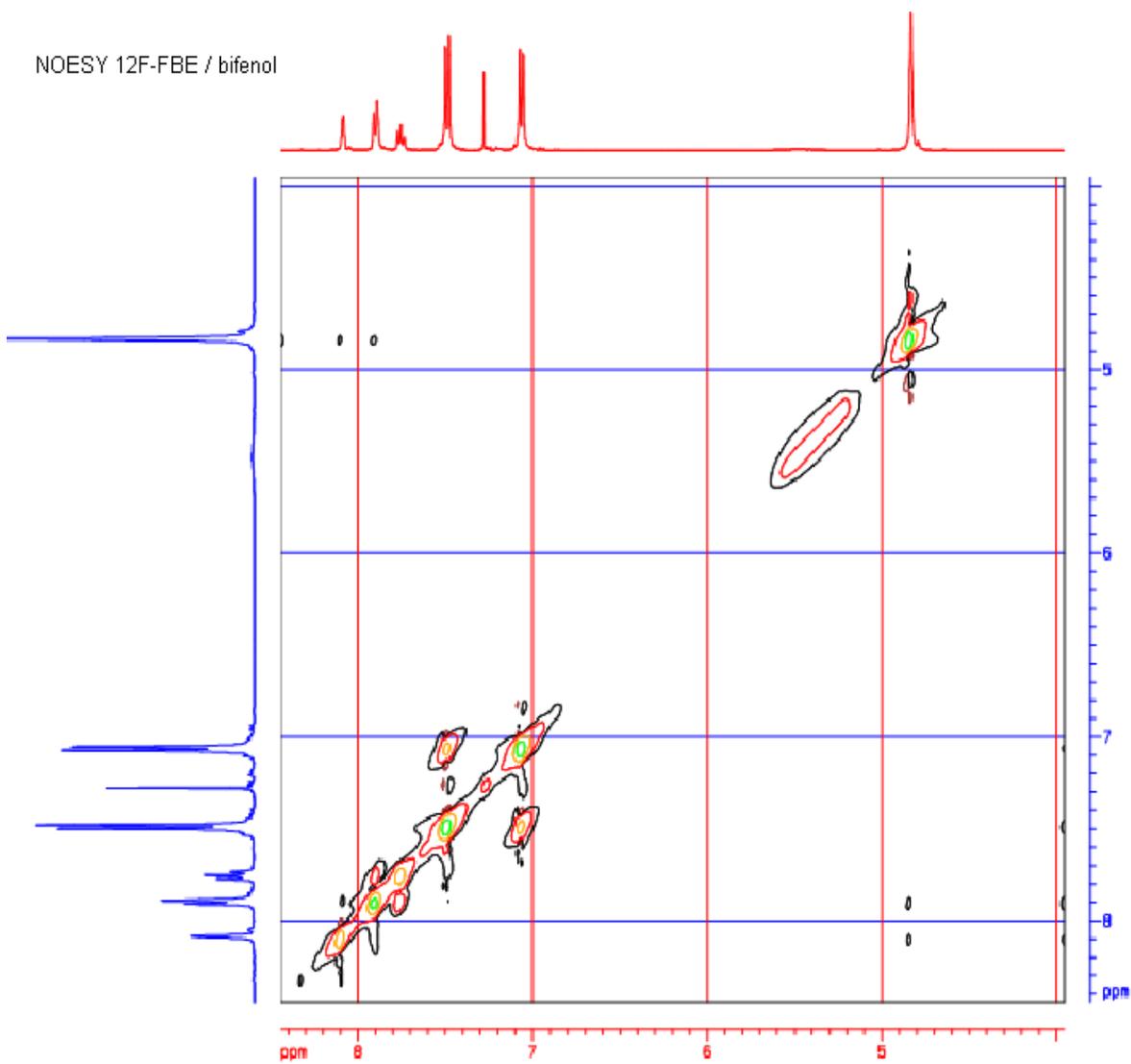
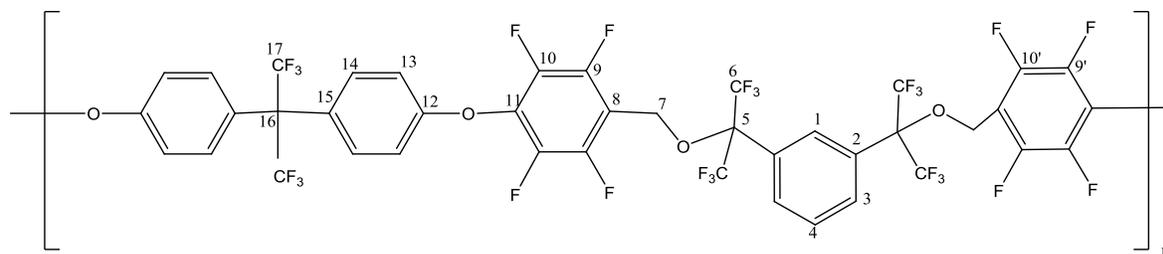


Figura 49. NOESY para el 12F-FBE / bifinol.

Al comparar los dos espectros de las figuras 48 y 49 no se observan diferencias en las correlaciones protón protón en el espacio. En los dos casos las interacciones son muy débiles para los protones 7 – 1 y 7 – 3 indicándonos que estas interacciones son a determinadas unidades monoméricas y no se deben a la rotación o movilidad de la unidad monomérica.

Con estos resultados podemos decir que las diferencias en el comportamiento entre el polímero que se degrada (12F-FBE / bifinol AF) y el polímero que aumenta el peso molecular (12F-FBE / bifinol) no radica en el acomodo espacial ni en la protección o desprotección al enlace lábil debido a la estructura tridimensional ya que las interacciones mostradas son las mismas en los dos casos.

Con estas premisas se puede decir que las diferencias radican en la estructura química de cada polímero y la estructura del bifinol correspondiente. El polímero que aumenta de peso molecular presenta mayor conjugación de enlaces pi que los polímeros que se degradan. Esta puede ser la razón por la cual este polímero es más resistente a la radiación ya que los efectos de resonancia que se dan en este tipo de moléculas aromáticas resultan en un incremento considerable en la estabilidad al ser irradiados.^{26, 14.}

Así mismo los efectos de la radiación sobre los fluoropolímeros dependen de muchos factores entre los cuales se encuentran la difusión de oxígeno en el polímero, el oxígeno disuelto en el polímero antes de la irradiación y la autoaceleración que resulta de la acumulación progresiva de especies reactivas generadas por reacciones de oxidación.³⁰

La química de radiaciones de fluoropolímeros ha sido estudiada extensamente en los últimos 50 años^{3,28,29}

Resumen de Resultados

Poliéteres altamente fluorados de estructura definida fueron irradiados en una fuente de ^{60}Co (Gamma Beam 657-PT) a una razón de dosis de 9 kGy / h. Y dosis de absorción de entre 10 y 150 kGy. El efecto en su estructura química y en algunas propiedades físicas se estudiaron mediante análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia Infrarroja apoyada con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), cromatografía de permeación en gel (GPC), resonancia magnética nuclear en una y dos dimensiones (RMN), antes y después de ser irradiadas.

En general el peso molecular de los polímeros estudiados decrece al ser irradiados exceptuando para el 12F-FBE / bifenol. El peso molecular de los polímeros decrece aproximadamente al 30 – 40 % de su valor inicial, en el caso del 12F-FBE / bifenol AF, 12F-FBE / bifenol F y 12F-FBE / SDL alifático. En los polímeros 12F-FBE / bifenol A y 12F-FBE / bifenol O se encontró que conservan el 60 y 70% de su peso molecular respectivamente, al ser irradiados a la dosis más alta (150 kGy). Los resultados de peso molecular obtenidos mediante GPC nos permitieron calcular los rendimientos radioquímicos de degradación y de reticulación, y la relación Gs/Gx.

La relación Gs / Gx nos permitió determinar cuál es el efecto de la radiación gamma que predomina en los polímeros estudiados. Observando que los valores Gs / Gx son mayores a 4 a todas las dosis de irradiación, se dice que el efecto predominante es la degradación para los polímeros estudiados exceptuando para el 12F-FBE / bifenol que muestra una relación Gs / Gx de 2 aproximadamente a todas las dosis de irradiación indicándonos que en este polímero el efecto predominante es la reticulación.

Una vez determinado que el efecto predominante sobre los polímeros es la degradación se calculó el rendimiento radioquímico de degradación utilizando la ecuación (3):

$$\frac{1}{Mn} = \frac{Gs}{100N_A} D + \frac{1}{Mn_0}$$

Un gráfico del inverso del peso molecular contra la dosis expresada en eV / g nos permitió determinar que la degradación es proporcional a la dosis de irradiación ya que obtenemos líneas rectas. Con la pendiente de la recta nos fue posible determinar el rendimiento radioquímico de degradación obteniendo que el polímero con mayor Gs es el 12 F-FBE / bifenoil F y el 12F-FBE / bifenoil AF (1.9 y 1.8 respectivamente) y los que muestran menor Gs son el 12F-FBE / bifenoil O y el 12F-FBE / bifenoil A (0.7 y 0.9 respectivamente). Con estos resultados podemos decir que polímero es más resistente a la degradación y establecer una secuencia en orden decreciente el polímero más resistente a la radiación (menor Gs) es:

12F-FBE/bifenoil O > 12F-FBE/bifenoil A > 12F-FBE/SDL alifático > 12F-FBE/bifenoil AF > 12F-FBE / bifenoil F.

En el caso del 12F-FBE / bifenoil aumenta el peso molecular indicándonos que se retícula por tanto su Gs es muy baja.

Los estudios térmicos nos permitieron establecer que los cambios observados en la temperatura de descomposición (pérdida en peso del 10%) son de una disminución de 5°C para el polímero con menor cambio (12F-FBE / bisfenol A) y de 20°C para el polímero con una mayor disminución en la temperatura de descomposición (12F-FBE / bisfenol AF). A dosis pequeñas de radiación los cambios en la temperatura de descomposición son muy pequeños.

A las dosis estudiadas, la disminución en la T_g para todos los polímeros, es de unos cuantos grados, lo que puede indicarnos, que la fractura o radiolisis no se está llevando a cabo en los enlaces C-F sino en la cadena principal, ya que el flúor les confiere la estabilidad térmica a estas macromoléculas.

Los estudios de RMN de H^1 y C^{13} nos permitieron establecer posibles mecanismos de radiolisis que explican el aumento de peso molecular en el 12F-FBE / bifenol y la degradación en los demás polímeros. Los polímeros sufren degradación mediante la ruptura, en la cadena principal, del enlace en el carbono cuaternario (Carbono 5) del monómero 12F-FBE principalmente. La formación de grupo hidroxilo se confirmó por medio de RMN y espectroscopia de infrarrojo.

Se concluye que las diferencias en el comportamiento entre el polímero que se degrada (12F-FBE / bifenol AF) y el polímero que aumenta el peso molecular (12F-FBE / bifenol) no radica en el acomodo espacial ni en la protección o desprotección al enlace lábil debido a la estructura tridimensional, sino en la estructura química de cada polímero y la estructura del bifenol correspondiente. El polímero que aumenta de peso molecular presenta mayor conjugación de enlaces pi que los polímeros que se degradan.

Conclusiones

- ❖ El peso molecular de los polímeros estudiados decrece al ser irradiados exceptuando el polímero 12F-FBE / bifenol
- ❖ Las relaciones G_s / G_x son mayores a cuatro a todas las dosis de irradiación para los polímeros 12F-FBE / bisfenol A, 12F-FBE / bisfenol AF, 12F-FBE / bisfenol F, 12F-FBE / bisfenol O y 12F-FBE / SDL alifático, indicándonos que las reacciones de degradación predominan. En el polímero 12F-FBE / bifenol la relación G_s / G_x es de dos, predominando así las reacciones de reticulación.
- ❖ La degradación es proporcional a la dosis de irradiación.
- ❖ Se estableció una secuencia en orden decreciente para la resistencia a la radiación tomando en primera instancia el más resistente, obteniéndose en él, menor degradación al ser irradiado.
12F-FBE / bifenol O > 12F-FBE / bifenol A > 12F-FBE / SDL alifático > 12F-FBE / bifenol AF > 12F-FBE / bifenol F.
- ❖ La temperatura de descomposición (pérdida en peso del 10%) y la temperatura de transición vítrea disminuyen en los polímeros al ser irradiados.
- ❖ Con los estudios de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se lograron establecer los posibles mecanismos de radiolisis, que explican la disminución en el peso molecular de los polímeros que se degradan, y de reticulación que explican el aumento de peso molecular en el 12F-FBE / bifenol.

- ❖ La formación de grupo hidroxilo correspondiente a la ruptura del enlace éter en el carbono cuaternario (carbono5) del monómero 12F-FBE se confirmó por medio de RMN y espectroscopia infrarroja.
- ❖ Se concluye que las diferencias en el comportamiento entre el polímero que se degrada (12F-FBE / bifeno AF) y el polímero que aumenta el peso molecular (12F-FBE / bifeno) no radica en el acomodo espacial ni en la protección o desprotección al enlace lábil debido a la estructura tridimensional, sino en la estructura química de cada polímero y la estructura del bifeno correspondiente. El polímero que aumenta de peso molecular presenta mayor conjugación de enlaces π que los polímeros que se degradan.

Referencias

- 1- Chin S., Wilson T. and Maxwell R. (2006) *Polymer Degradation and Stability* 91:541.
- 2- Forsythe JS, Hill DJT (2000) *Prog Polym Sci* 25:101.
- 3- Bucio E, Burillo G, Tapia F, Adem E, Cassidy PE (2009) *Radiat Phys chem* 78:119
- 4- Spinks JWT, Woods RJ (1964) *An introduction to radiation chemistry*. Wiley, New York pp. 45-77
- 5- Olvera L.I., Bucio E, et al (2010) *J Radioanal Nucl Chem* 284: 109
- 6- Bill Meyer. (1988) *Ciencia de los polímeros*. 2ª edición ed. Reverté España. pp.289-300.
- 7- William Callister. (1996). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Vol 2, 3ª edición ed. Reverté. España.
- 8- Souzy R., Ameduri B., Boutevin B., (2005) *Solid State Ionics* 176:2839.
- 9- Ameduri B, Boutevin B, (2004). *Well architecture Fluoropolymers: synthesis, properties and applications*. 1ª edición. Ed Elsevier. UK.
- 10- Wei Z., Dubois M, Andre H. (2007) *Journal of Fluorine Chemistry* 128:1402.
- 11- Contreras-Garcia A., Bucio E., Leon-C F., Booth C.J., Cassidy P.E. (2008) *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 47: 1617.
- 12- Navarrete Manuel.(1993). *Introducción al estudio de los radioisótopos*. 2ª edición. Mexico.
- 13- Ivanov V.S. (1992). *Radiation chemistry of polymers*. 1a. edición. Rusia.
- 14- Chapiro A. (1962). *Radiation chemistry in polymeric systems*. 1ª edición. Ed. Wiley. New York.
- 15- Loo, J. S. C.; Ooi, C. P.; Boey, F. Y. C. (2005). *Biomaterials*, 26:1359–1367.
- 16- M. S_en et al. (2003). *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 208:480–484.
- 17- Forsythe J.S., Hill D.J.T. (2000) *Prog. Polym. Sci.* 25:101.
- 18- Seymour. R. y Carraher C. (2000). *Polymer Chemistry*. 5a. edition. Ed. Dekker USA.
- 19- Hatakeyama T. (1994). *Termhal analysis. Fundamentals and applications to polymer science*. Ed Willey.

-
- 20- Dean, John A. (1995). *The Analytical Chemistry Handbook*. ed. McGraw Hill New York.
 - 21- Nakamoto K., (1997). "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Ed. John Wiley & Sons, New York.
 - 22- Rubinson K. A. (2001). *Análisis instrumental*. Ed. Prentice Hall. Madrid
 - 23- Kane W. y Morton M. (2004). *Física*. 2a. edición. Ed. Reverte
 - 24- Fitch J, Bucio E, Cassidy P. (2003). *Polymer* 44:6431
 - 25- Makhlis F. A. 1975. *Radiation physics and chemistry of polymers*. 1a. ed. Ed. John Wiley. New York.
 - 26- Charlesby A. (1960). *Atomic radiation and polymers*. 1a ed. Ed. Pergamon Press. London.
 - 27- Tapia F. Tesis licenciatura (2003). *Síntesis y caracterización de nuevos polímeros fluorados*. Facultad de química UNAM.
 - 28- Forysthe, J.S. Hill T. (2000) *Progress in polymer Science*, 25:101.
 - 29- Lawrence J. Willet J. L.; Carriere C. (2001) *Polymer*, 42:5643.
 - 30- Choi, E. J.; Hill, D J T; Kim, K. Y.; O'Donnell, J, Pomery, J. P.(1997) *Polymer* 38:3669.

ANEXO I

Effect of gamma irradiation on molecular weight of fluorinated aromatic polyethers

L. I. Olvera · E. Bucio · A. Contreras-García ·
G. Cedillo · C. J. Booth · P. E. Cassidy

Received: 15 December 2009
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2009

Abstract A series of fluoropolymer films was synthesized by reacting 1,3-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-pentafluorophenylmethoxy-2-propyl)benzene (12F-FBE) with a series of bisphenol monomers via a polycondensation reaction. The biphenols used included a diphenol-substituted spirodilactam, biphenol, bisphenol A, bisphenol AF, bisphenol F and bisphenol O. Polymer films from these new fluoropolyarylethers were irradiated by a Gamma Beam 657-PT at a dose rate of 9 kGy/h; the absorbed dose was varied between 30 and 150 kGy. The effect on the chemical structure upon radiation was studied by DSC, TGA, FTIR-ATR, NMR, and GPC, both before and after irradiation. The data obtained allowed the determination of the degradation radiochemical yield (G_d), between 0.24 and 7.43 crosslinking radiochemical yield (G_x), from 0.03 to 1.47 and the ratio of G_d/G_x was between 2.89 and 8.28. There was no apparent physical change, from 30 to 150 kGy; the films continue to be flexible and transparent after irradiation.

Keywords Fluoropolymer · Gamma radiation · Radiation chemical

Introduction

The radiation chemistry of fluoropolymers has been extensively studied over the past 50 years and has been well reviewed. [1–4] Most of the studies have been concerned with the effects of the radiation on the material properties of the polymer, specifically the yield of scission or cross-linking. [2–4] There is an increasing need for the production of light weight and strong polymeric systems, which can withstand harsh environments; such as high temperatures as well as UV and ionizing radiation. Among these polymeric systems, aromatic polysulfones and polyether ketones are strong candidates for radiation resistant materials [1, 5]. Fluoropolymers typically display excellent chemical resistance, optical transparency, solvent compatibility, and environmental and thermal stability [6–8]. The chemical stability of fluoropolymers typically infers that extremely harsh conditions are required to modify the surface on the molecular scale. This can be achieved either chemically, by etching, or by using high energy radiation [9]. The incorporation of fluorine atoms (or groups containing fluorine atoms) into polymer chains leads to polymers with increasing transparency in the range of optical communication wavelengths, solubility and thermal stability [10–12]. The main products obtained upon irradiating ethers are alcohols, carbonyl compounds, and polymeric materials from radical recombination. The products formed in greatest yield apparently result from cleavage of a carbon–oxygen bond [13]. Gamma irradiation causes the formation and breaking of ether bonds as a result of intermolecular cross-linking and chain scission in the

L. I. Olvera · E. Bucio (✉) · A. Contreras-García
Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica,
Instituto de Ciencias Nucleares, Ciudad Universitaria,
Universidad Nacional Circuito Exterior S/N, C.P. 04510
Coyoacán, DF, Mexico
e-mail: ebucio@nucleares.unam.mx

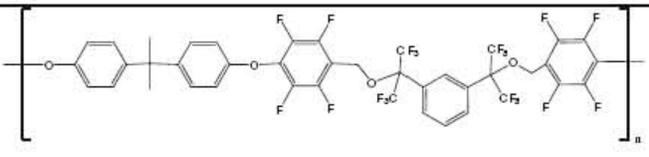
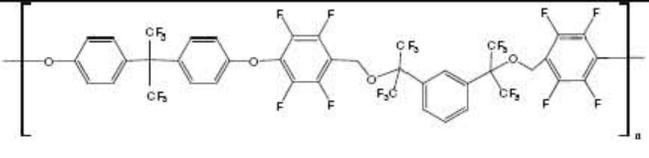
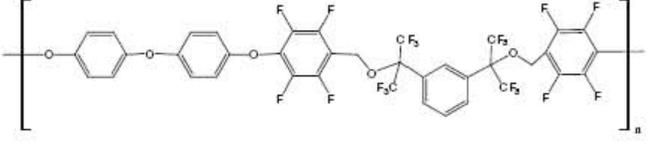
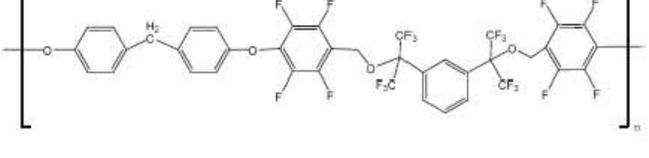
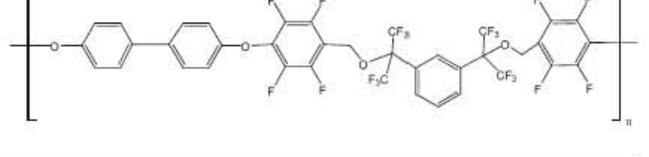
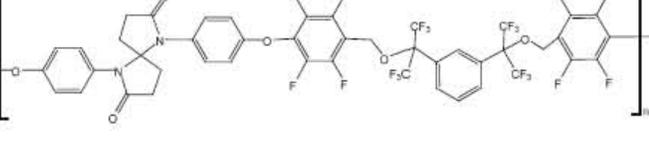
G. Cedillo
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional
Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria,
04510 Mexico, DF, Mexico

C. J. Booth · P. E. Cassidy
Department of Chemistry & Biochemistry, Texas State
University, 601 University Drive, San Marcos, TX 78666, USA

polymer. The radiation chemical yields for chain scission (G_s) and cross-linking (G_x), which are defined as the number of such reactions per 100 electron volts of absorbed energy, give a ratio of $G_s/G_x > 4$. This indicates chain scission reactions dominate cross-linking reactions. To examine the effect of dose and irradiation conditions on the

values for G_x and G_s Eqs. 1 and 2 were utilized, where M_{w0} (the weight average molecular weight is particularly sensitive to the number of large molecules) and M_{n0} (the number average molecular weight is particularly sensitive to the number of small molecules present) of samples not exposed to irradiation [14].

Table 1 Chemical structures of fluorinated polymers

CODE	POLYETHER
(*) (A)	
(■) (B)	
(◆) (C)	
(●) (D)	
(○) (E)	
(▲) (F)	

(*, A), 12F-FBE/bisphenol A; (■, B), 12F-FBE/bisphenol AF; (◆, C), 12F-FBE/bisphenol O; (●, D), 12F-FBE/bisphenol F; (○, E), 12F-FBE/biphenol; and (▲, F), 12F-FBE/SDL aliphatic

$$\frac{1}{M_w} = \frac{1}{M_{w0}} + \left[\frac{G_s}{2} - 2G_x \right] D (1.038 \times 10^{-6}) \quad (1)$$

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_{n0}} + [G_s - G_x] D (1.038 \times 10^{-6}) \quad (2)$$

With the understanding that polyethers mainly undergo degradation, G_s was calculated using another method. This is necessary because when samples present only degradation, the G_s value must be determined by Eq. 3, where M_{n0} and M_n are the number average molecular weights initially and after irradiation, respectively; D (dose) is the radiation dose expressed in eV/g, and N_A is Avogadro's number.

$$\frac{1}{M_n} = \frac{G_s}{100N_A} D + \frac{1}{M_{n0}} \quad (3)$$

In this paper, we describe the determination of the degradation radiochemical yield, crosslinking radiochemical yield, at low irradiation dose (between 10 and 150 kGy), using gamma rays. The chemical effect of high energy radiation on polymers is relatively well understood, but the radiation chemistry of fluorinated polymers is still a vast field open for investigation (Table 1).

Experimental

Materials

2,3,4,5,6-Pentafluorobenzylbromide was obtained from Oakwood Products, Inc. 1,3-Bis-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-hydroxy-2-propyl)benzene was kindly supplied by Central Glass, Japan. Bisphenol AF, bisphenol F, bisphenol O, bisphenol A, and biphenol were purchased from Aldrich Chemical Co. and sublimed before use. Aliphatic spirodilatam-derived diphenols were obtained from Shell Chemical Company, and used as received. *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) and sodium hydride were obtained from Aldrich Chemical Co. and used as received. Methanol, chloroform, hexane, and toluene from Baker were used as received.

Irradiation of polyethers

The polymeric films (3 cm²) were exposed to ⁶⁰Co gamma-source (Gamma Beam 651PT) in the presence of air, at room temperature, at a dose rate of 9 kGy/h, and doses between 30 and 150 kGy. The average thickness of the membranes was 60 μm.

Measurements

Gel permeation chromatography (GPC) was performed at 25 °C and 1 mL/min in HPLC chloroform using Styragel

HR5E and HR4E columns after calibration with standard polystyrene samples. FTIR-ATR (attenuated total reflection) spectra were taken using a Perkin-Elmer Spectrum 100 spectrometer (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT) with 16 scans. Differential scanning calorimetry (DSC) studies for the determination of thermodynamic transitions were carried out under a nitrogen atmosphere by using a DSC 2010 calorimeter (TA Instruments, USA) from 25 to 250 °C at heating rate of 10 °C min⁻¹. Thermal decomposition of samples was determined in a nitrogen atmosphere between 25 and 800 °C at heating rate of 10 °C min⁻¹ using a TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE). NMR spectra were recorded on Bruker Avance 400 Spectrometer, operating at 400.13 and 100 MHz for ¹H and ¹³C, respectively. Chloroform-d (CDCl₃) was used as a solvent.

Results and discussion

The effects of gamma-irradiation on the number average molecular weight (M_n) and weight average molecular weight (M_w) values showed that these values decrease with increasing radiation dose, except for 12F-FBE/biphenol, (Fig. 1). At 100 and 150 kGy the degradation of the films was similar. This is apparent since the M_w values were close for irradiated polyethers films, from 100 kGy and above. In contrast, irradiation of the 12F-FBE/biphenol samples at 10 kGy increased M_w but then decreased at 30 kGy. This result is consistent with literature and is attributed to the structure of biphenol and the high levels of conjugation between two aromatic rings.

Fluorinated polyethers containing 12F-FBE are known as degradable polymers. The effects of gamma-irradiation on the number average molecular weight (M_n) and weight

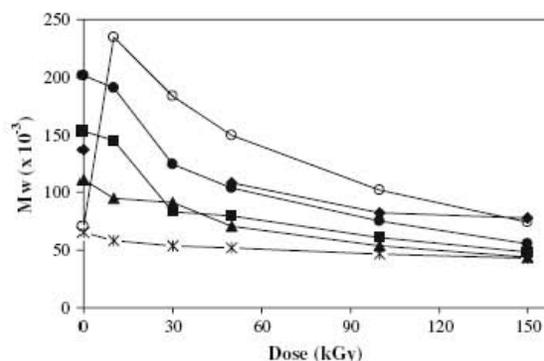


Fig. 1 Degradation M_w as a function of dose: *asterisk* 12F-FBE/bisphenol A, *filled square* 12F-FBE/bisphenol AF, *filled diamond* 12F-FBE/bisphenol O, *filled circle* 12F-FBE/bisphenol F, *open circle* 12F-FBE/biphenol, and *filled triangle* 12F-FBE/SDL aliphatic

Table 2 Chain scission G_s and cross-linking G_x yield of polyethers at different irradiation conditions

Code	G_s					G_x				
	10 kGy	30 kGy	50 kGy	100 kGy	150 kGy	10 kGy	30 kGy	50 kGy	100 kGy	150 kGy
A	3.67	1.88	0.92	0.59	0.54	0.87	0.42	0.2	0.12	0.11
B	5.96	5.24	1.34	0.93	0.46	1.47	1.22	0.28	0.19	0.07
C	–	–	0.33	0.33	0.27	–	–	0.06	0.06	0.05
D	7.43	2.09	0.87	0.91	1.41	1.84	0.47	0.17	0.19	0.31
E	–	1.44	0.8	0.44	0.31	–	0.5	0.27	0.13	0.08
F	2.5	0.24	0.68	0.40	1.17	0.55	0.03	0.12	0.05	0.25

Code	G_s/G_x				
	10 kGy	30 kGy	50 kGy	100 kGy	150 kGy
A	4.43	4.51	4.66	4.93	4.93
B	4.05	4.29	4.82	5.03	6.6
C	–	–	5.15	5.15	5.38
D	4.03	4.41	5.04	4.86	4.59
E	–	2.89	2.95	3.37	3.93
F	4.55	8.28	5.59	7.36	4.71

(A), 12F-FBE/bisphenol A; (B), 12F-FBE/bisphenol AF; (C), 12F-FBE/bisphenol O; (D), 12F-FBE/bisphenol F; (E), 12F-FBE/biphenol; and (F), 12F-FBE/SDL aliphatic

average molecular weight (M_w) values show that these values decrease with increasing radiation dose with the one exception noted above. At radiation doses from 10 to 150 kGy all studied compounds have G_s values between 0.24 and 7.43, a G_x value from 0.03 to 1.47 and a ratio of G_s/G_x between 2.89 and 8.28. Degradation was observed in all samples, as determined from the G_s/G_x values being >4 , with the exception of the 12F-FBE/biphenol which displayed a G_x value <4 (from 2.89 to 3.93) with crosslinked predominate (Table 2).

Radiochemical yield of scission (G_s) of the polyethers was calculated by equation 3 and plotted as a function of

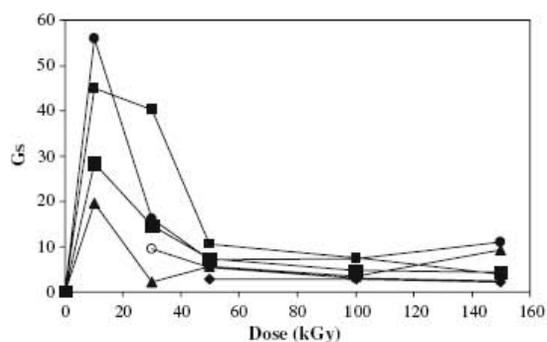


Fig. 2 Degradation radiochemistry yield as a function of dose: asterisk 12F-FBE/bisphenol A, filled square 12F-FBE/bisphenol AF, filled diamond 12F-FBE/bisphenol O, filled circle 12F-FBE/bisphenol F, open circle 12F-FBE/biphenol, and filled triangle 12F-FBE/SDL aliphatic

radiation dose (Fig. 2). At a dose rate of 9 kGy/h, the radiation resistance (lower G_s) is highly consistent with a more stable configuration. This was attributed to the resonance effect of the aromatic groups, since the excitation of pi electrons allow the absorption of energy from radiation without suffer degradation, in spite of fluorine-carbon bonds which have a low radiation resistance. The G_s of the bisphenol A/12F-FBE polymer, is the most radiation resistant of the fluoropolymers studied at doses between 10 and 150 kGy. In spite of the lower degree of resonance, due to the $(CH_3)_2$ between two aromatic rings, this sample showed an increase in stability, up to a radiation dose of 10 kGy and then leveled off until 30 kGy. (Fig. 2).

Irradiation of polymers with γ -rays also induces changes to the thermal properties. Modifications induced

Table 3 Thermal properties of irradiated polyethers at different dose

Code	TGA (10% wt loss)			T_g ($^{\circ}C$) by DCS		
	0 kGy	50 kGy	150 kGy	0 kGy	50 kGy	150 kGy
A	468	466	461	100	99	95
B	442	440	425	111	110	105
C	441	447	435	103	104	98
D	446	445	433	93	90	87
E	431	425	422	93	92	89
F	454	458	466	95	95	87

(A), 12F-FBE/bisphenol A; (B), 12F-FBE/bisphenol AF; (C), 12F-FBE/bisphenol O; (D), 12F-FBE/bisphenol F; (E), 12F-FBE/biphenol; and (F), 12F-FBE/SDL aliphatic

Fig. 3 Spectra of ^1H -NMR for Polymer 12F-FBE/Biphenol (B) after (*up*) and before (*down*) irradiation

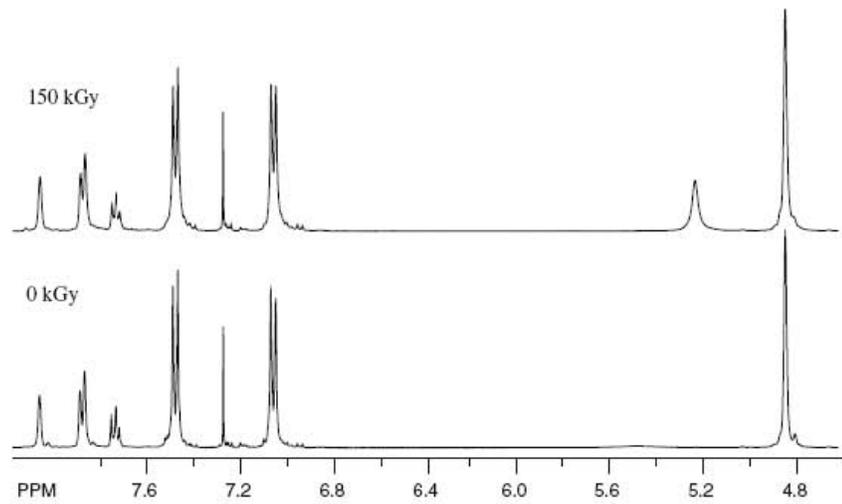
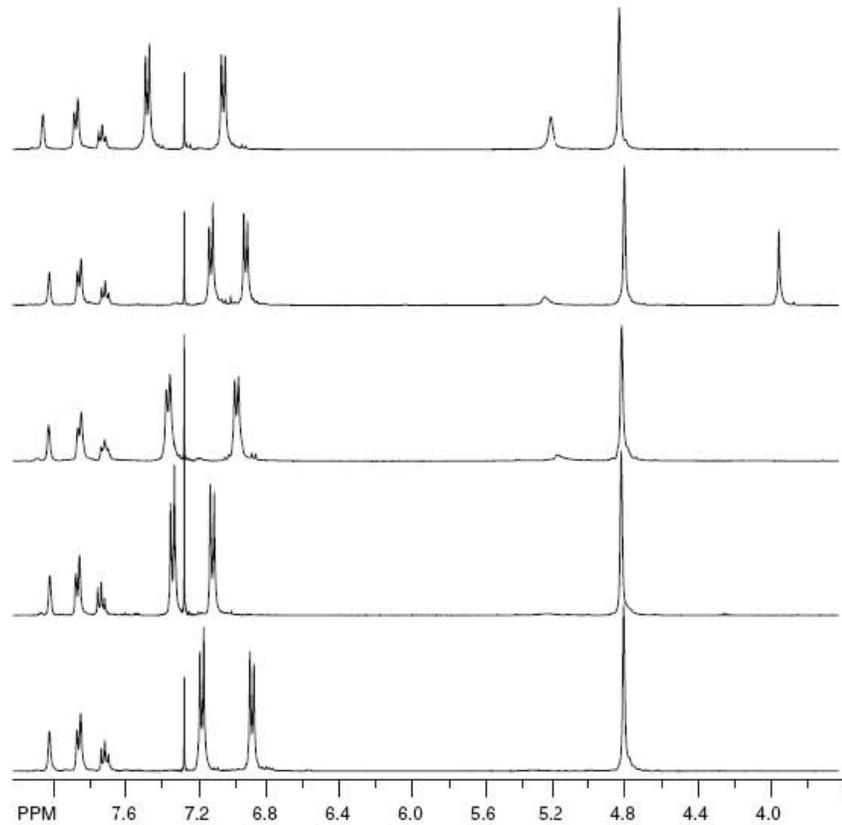


Fig. 4 A comparison of ^1H -NMR spectra for polymers C, E, B, F and A (*up to down*), polymer C is the most affected by gamma radiation at 150 kGy, polymers F and A are unaffected. A CH_2 signal that appears around 5.22 ppm shows this behaviour

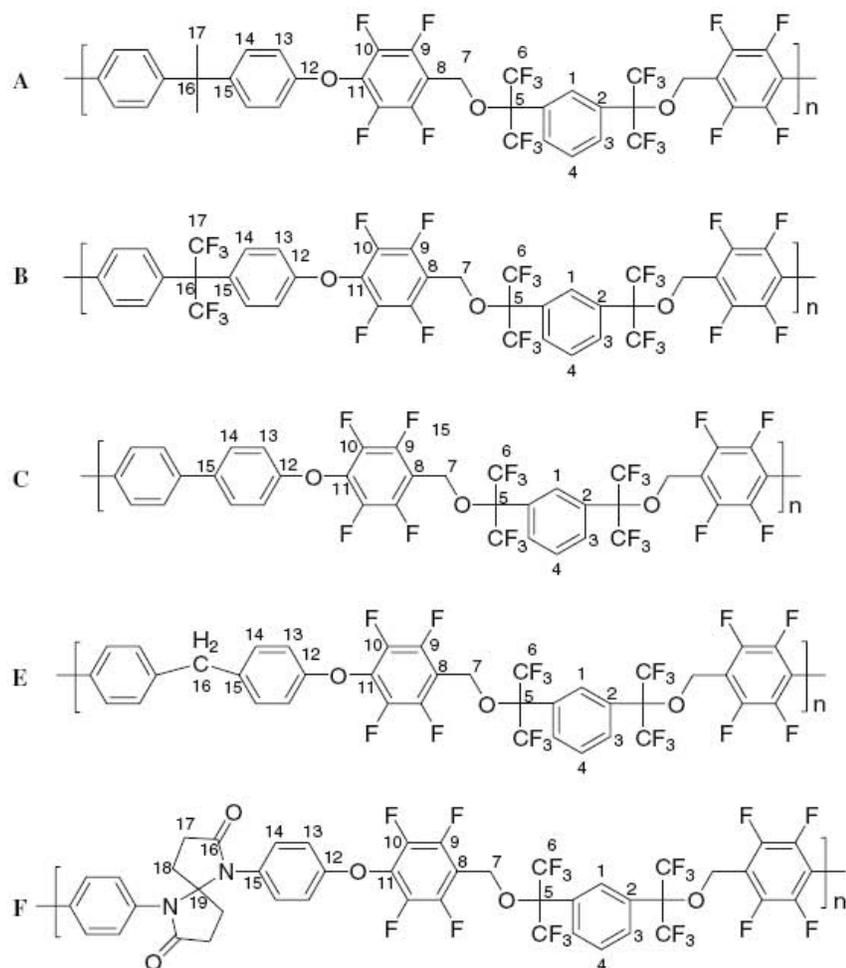


by irradiation were monitored by DSC and TGA, and the results are reported in Table 3. In all cases, the glass transition (T_g) temperature was changed between 1 and 8 °C. The T_g values were compared at 0 kGy and

irradiated samples at dose between 10 and 150 kGy (Fig. 3).

^1H NMR spectra were obtained using CDCl_3 as solvent and were completely solubilized, according to NMR study,

Fig. 5 Atoms numbering for ^1H NMR spectra



it reveals that polymer 12F-FBE/biphenol is the most affected by gamma radiation at 150 kGy, polymers bisphenol F/12F-FBE and bisphenol AF/12F-FBE are affected in a moderate portion. This can be seen by one singlet line that appears around 5.22 ppm, we think that is a CH_2 signal, due to chain scission and unprotection by the union of methylene to hydroxyl group. Polymers 12F-FBE/SDL aliphatic and bisphenol A/12F-FBE are unaffected (Fig. 4). The atom assignments were the follows (see Fig. 5): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm).

Bisphenol A/12F-FBE: 8.05 (s, 1H) (1), 7.88(d, $J = 7.93$ Hz, 2H) (3), 7.73 (t, $J = 7.93$ Hz, 1H) (4), 7.18(d, $J = 8.72$ Hz, 4H) (13), 6.90(d, $J = 8.72$ Hz, 4H) (14), 4.81(s, 4H) (7), 1.66 (s, 6H) (17). Bisphenol AF/12F-FBE: 8.05 (s, 1H) (1), 7.88(d, $J = 7.76$ Hz, 2H) (3), 7.73 (t, $J = 7.76$ Hz, 1H) (4), 7.37(d, $J = 8.48$ Hz, 4H) (13), 6.99(d, $J = 8.48$ Hz, 4H) (14), 5.18(s) ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.81(s, 4H) (7). 12F-FBE/Biphenol: 8.08 (s, 1H) (1), 7.90(d, $J =$

7.91 Hz, 2H) (3), 7.75 (t, $J = 7.91$ Hz, 1H) (4), 7.49(d, $J = 8.54$ Hz, 4H) (13), 7.06(d, $J = 8.54$ Hz, 4H) (14), 5.22(s) ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.83(s, 4H) (7). Bisphenol F/12F-FBE: 8.05 (s, 1H) (1), 7.88(d, $J = 7.95$ Hz, 2H) (3), 7.73 (t, $J = 7.95$ Hz, 1H) (4), 7.13(d, $J = 8.44$ Hz, 4H) (13), 6.94(d, $J = 8.44$ Hz, 4H) (14), 5.26(s) ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.80(s, 4H) (7), 3.93(s, 2H) (16). 12F-FBE/SDL aliphatic: 8.04 (s, 1H) (1), 7.89(d, $J = 7.95$ Hz, 2H) (3), 7.75 (t, $J = 7.95$ Hz, 1H) (4), 7.35(d, $J = 8.9$ Hz, 4H) (13), 7.12(d, $J = 8.90$ Hz, 4H) (14), 4.82(s, 4H) (7), 2.42(m, 6H) (18,20,21), 2.39(m, 4H) (17, 22).

Conclusions

The results obtained from the fluorinated polyethers studied show that many fluorinated compounds have high thermal stability. Furthermore, reasonably good radiation

stability was found in the samples studied as well as conservation of mechanical properties up to a radiation dose from 10 to 150 kGy. The differences are observed with lower G_s (0.24 at dose of 30 kGy) for 12F-FBE/SDL aliphatic. Molecular weights of the polymers studied decreased to the initial value except for 12F-FBE/biphenol; this polymer increased its molecular weight to 4 times its original, at 10 kGy compared with the original polyether (0 kGy). The main chain scission presented in F-CH₂.

Acknowledgements The authors wish to express their gratitude to M. Cruz, F. García and B. Leal from ICN-UNAM for technical assistance and the DGAPA UNAM grant (IN200208), and the American Chemical Society, Petroleum Research Fund for support via a Type B grant (ACS PRF# 46763-B7).

References

1. Bucio E, Burillo G, Tapia F, Adem E, Cassidy PE (2009) *Radiat Phys chem* 78:119
2. Forsythe JS, Hill DJT (2000) *Prog Polym Sci* 25:101
3. Choi EJ, Hill DJT, Kim KY, O'Donnell JH, Fomery JP (1997) *Polymer* 38:3669
4. Giovedi C, Segura-Pino E, Rabello-Rossi M, Brocardo-Machado LD (2007) *Nucl Instrum Method B* 265:256
5. Tullos GL, Cassidy PE, St. Clair A (1991) *Macromolecules* 24:6059
6. Bucio JWE, Martínez L, Maccossay J, Venumbaka SR, Dean N, Stoakley D, Cassidy PE (2003) *Polymer* 44:6431
7. Ho KKC, Beamson G, Shia G (2007) *J Fluor Chem* 128:1359
8. Yao RX, Kong L, Yin ZS, Qing FL (2008) *J Fluor Chem* 129:1003
9. Bucio E, Fitch JW, Venumbaka SR, Cassidy PE (2006) *Des Monomers Polym* 9:55
10. Kobayashi J, Inoue Y, Matsuura T, Maruno T (1998) *IEICE Trans Electron E81-C(7):1020*
11. Matsuura T, Ando S, Matsui S, Sasaki S, Yamamoto F (1993) *Electron Lett* 29:2107
12. Zhao Y, Wang F, Li A, Liu B, Wu Z, Zhang D, Liu S, Yi M (2004) *Mater Lett* 58:2365
13. Spinks JWT, Woods RJ (1964) *An introduction to radiation chemistry*. Wiley, New York
14. Contreras-García A, Bucio E, León-C F, Booth CJ, Cassidy PE (2009) *J Polym Sci* 47:1617

ANEXO II

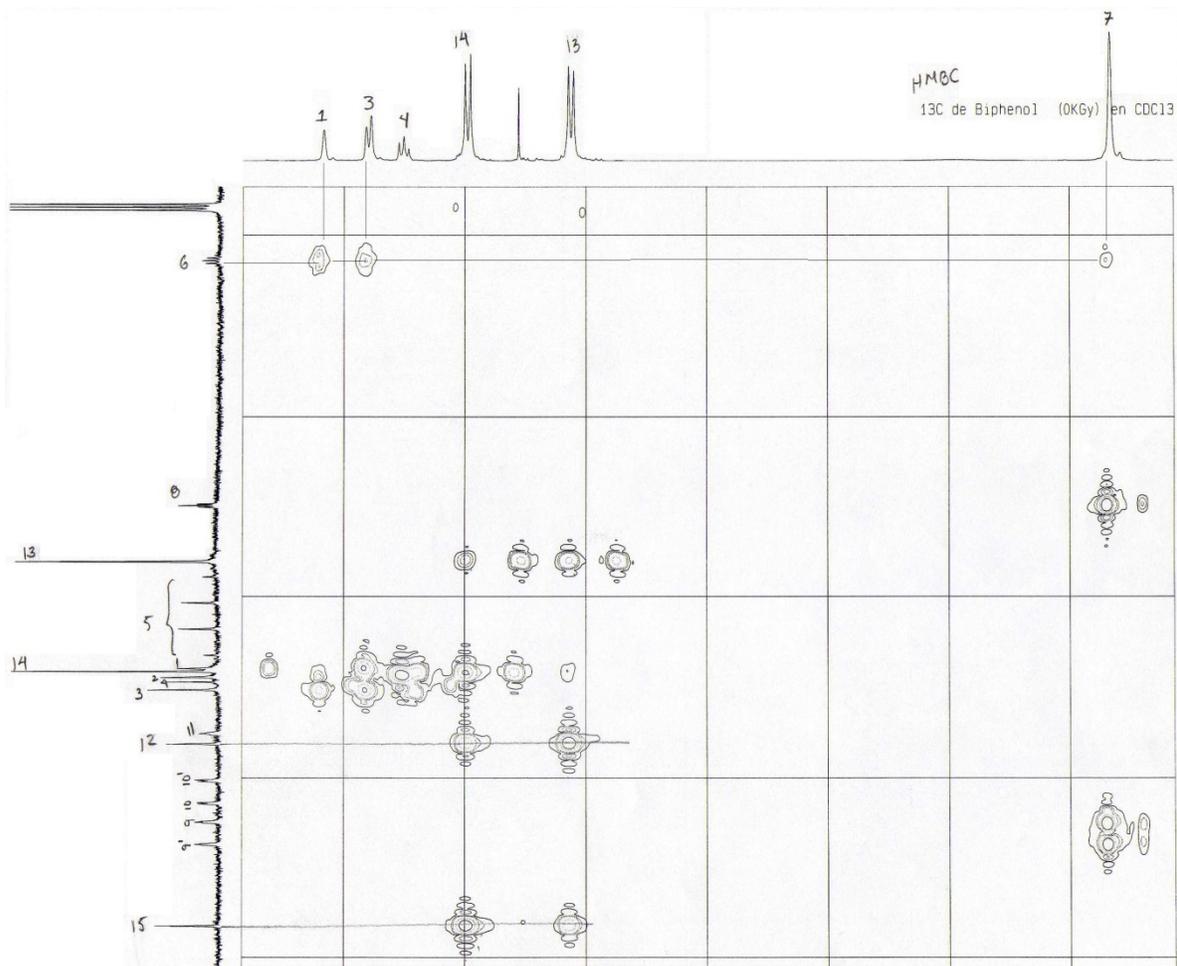


Figura 50. Espectro de RMN en dos dimensiones HMBC (correlación heteronuclear C---H) para el 12F-FBE / bifenol

En el espectro anterior se pueden observar las correlaciones carbón-protón a más de dos enlaces de distancia. En el lado derecho de la figura se encuentra el espectro de RMN de ^{13}C y en la parte superior el espectro de RMN de ^1H ; para asignar las correlaciones C---H a más de dos enlaces de distancia observemos, por ejemplo, el carbono marcado con el número 6 tiene correlación con los protones marcados con los números 1,3 y 7. De igual manera se pueden asignar las correlaciones de los demás tipos de carbonos.

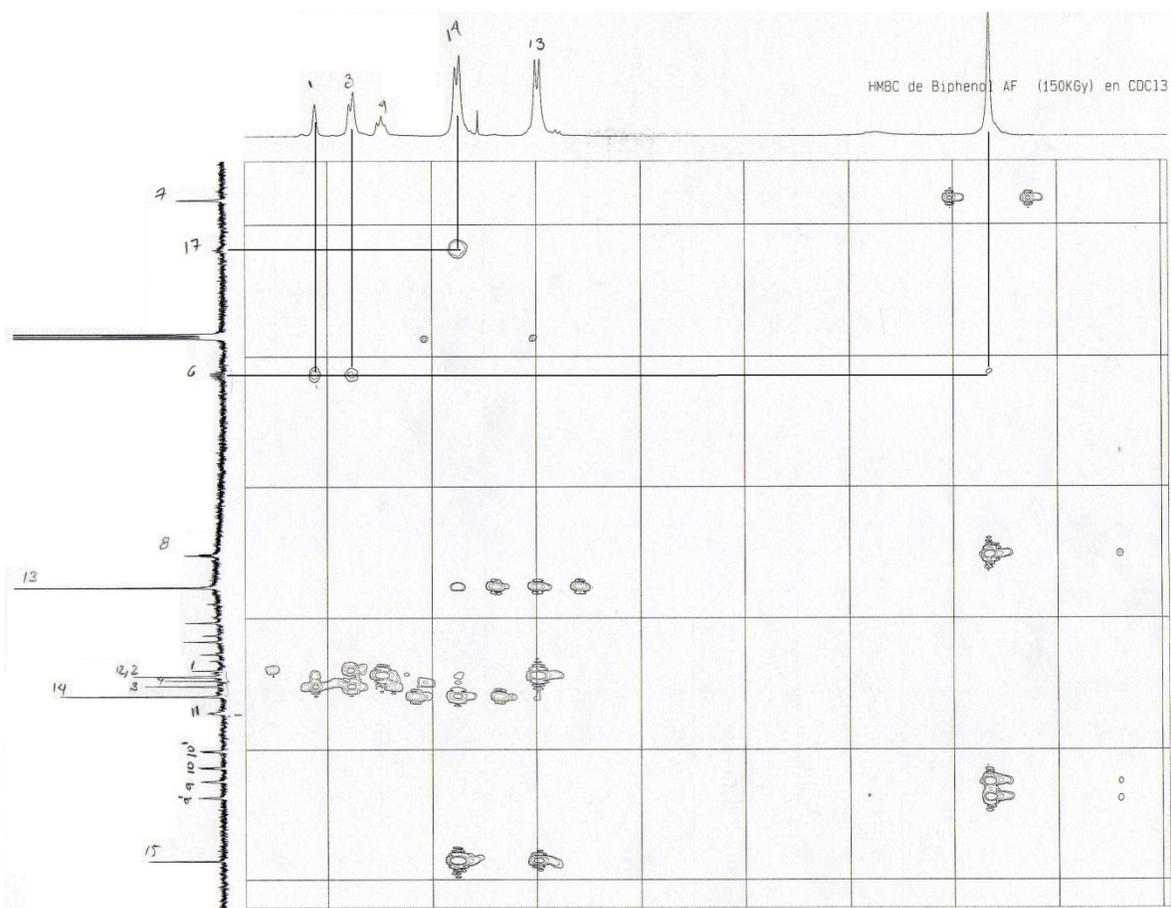


Figura 51. Espectro de RMN en dos dimensiones HMBC (correlación heteronuclear C---H) para el 12F-FBE / bisfenol AF

En el espectro anterior se pueden observar las correlaciones carbón-protón a más de dos enlaces de distancia. En el lado derecho de la figura se encuentra el espectro de RMN de ^{13}C y en la parte superior el espectro de RMN de ^1H ; para asignar las correlaciones C---H a más de dos enlaces de distancia observemos, por ejemplo, el carbono marcado con el número 6 tiene correlación con los protones marcados con los números 1,3 y 7. De igual manera se pueden asignar las correlaciones de los demás tipos de carbonos.

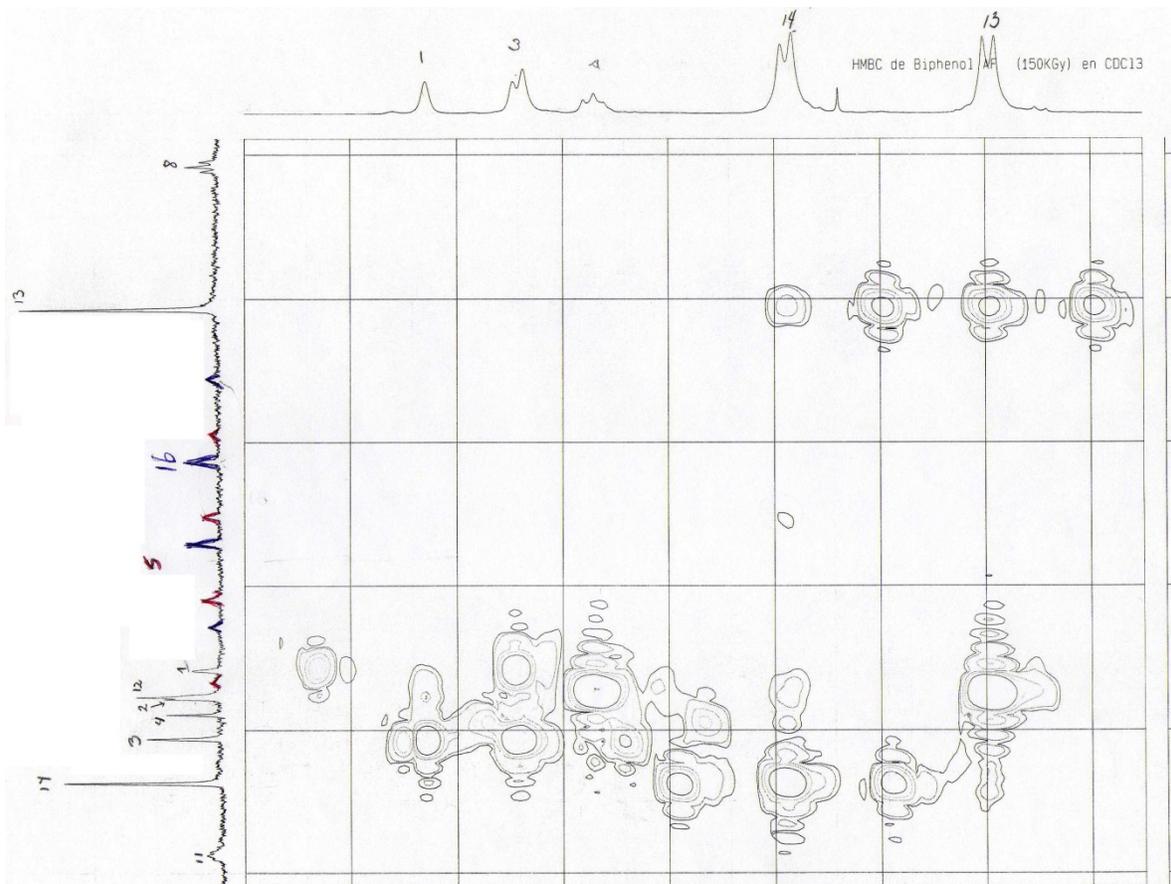


Figura 52. Ampliación espectro de RMN en 2D (HMBC) de 12F-FBE / bisfenol AF

En el espectro anterior se pueden observar las correlaciones carbón-protón a más de dos enlaces de distancia. En el lado derecho de la figura se encuentra el espectro de RMN de ^{13}C y en la parte superior el espectro de RMN de ^1H . Con esta ampliación fue posible determinar el carbono 5 marcado con color rojo observando que la señal cuenta con multiplicidad al igual que el carbono 16, marcado con color azul.