



1982

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

OBTENCION DE REDES TRIDIMENSIONALES
POR POLIMERIZACION GAMMA DE
MONOMEROS POLIOL ALILCARBONATO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
ROSALIO ESPARZA ELIZALDE

MEXICO, D. F.

1993



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS 1993
M.T. 98
FACULTAD _____
CARRERA _____
N.º _____





EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

JURADO:

Presidente Prof. MANUEL NAVARRETE TEJERO

Vocal Prof. FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA

Secretario Prof. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

1er. suplente Prof. REBECA UGALDE VARGAS

2do. suplente Prof. TRINIDAD MARTINEZ CASTILLO

I C N -- U N A M

Asesor de tema: DRA. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

DRA. DELIA LOPEZ VELAZQUEZ

Sustentante: ROSALIO ESPARZA ELIZALDE

ESTA INVESTIGACION ES EL RESULTADO DE LA COLABORACION
INTERINSTITUCIONAL DEL DEPARTAMENTO DE FISICOQUIMICA (POLIMEROS)
DE LA ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS DE LA BENEMERITA UNIVERSIDAD
AUTONOMA DE PUEBLA CON EL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES DE LA
UNAM.

Este trabajo de tesis se desarrolló en el
Laboratorio de Macromoléculas del
Instituto de Ciencias Nucleares (ICN)
UNAM Méx.

Con la asesoría de:

Dra. Delia López Velázquez. (Cs. Qs. UAP)

Dra. Guillermina Burillo Amezcua. (ICN)

A mi abuela:

Sra. Cayetana Rentería.

A mi Madre:

Sra. Juana Elizalde Rentería.

A mis hermanos.

Y a toda mi familia

Quienes siempre me han
apoyado.

A Ana Luisa

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, donde realicé mi trabajo de tesis.

Mi mayor agradecimiento a mis asesores de tesis:

Dra. Delia López Velázquez.

Dra. Guillermina Burillo Amezcua.

Por haberme dado la oportunidad de realizar el presente trabajo de tesis.

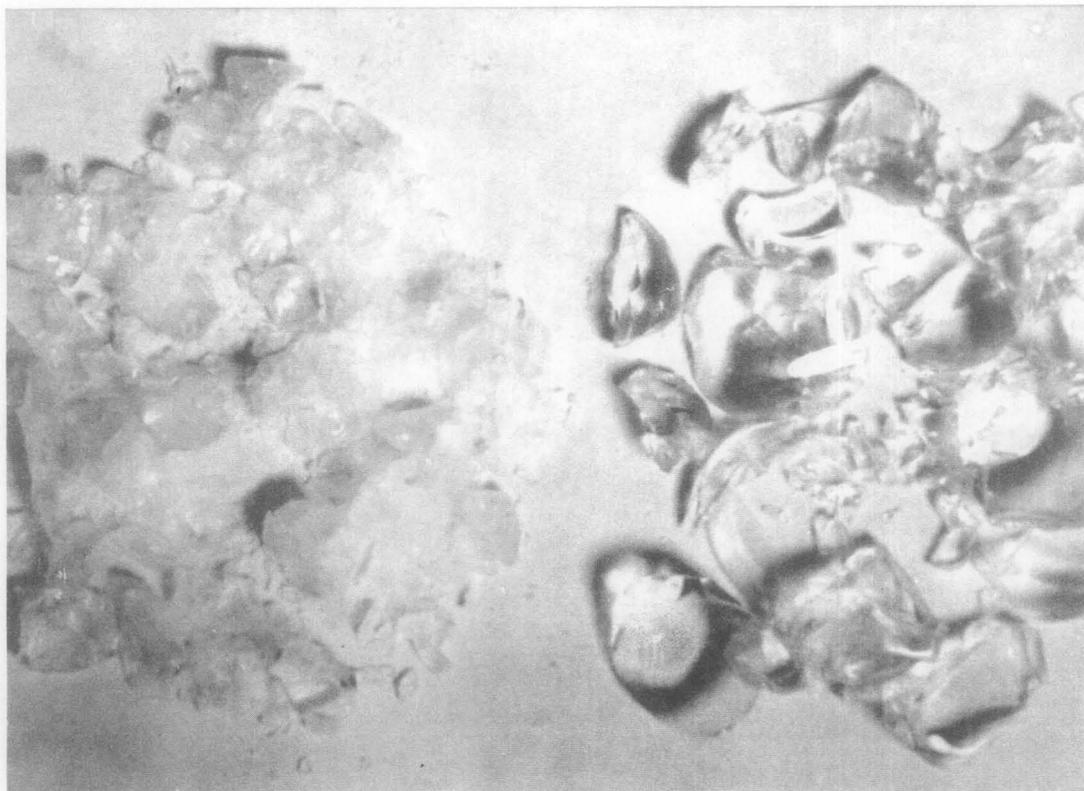
Al M. en C. Gerardo Canizal Jimenez quien me apoyó durante mi trabajo de tesis.

A Laboratorios Kener, S.A. de C.V. por haberme brindado su ayuda durante mis estudios de licenciatura.

También quiero agradecer al personal de apoyo del Dpto. de Química de Radiaciones y en particular a los compañeros del Laboratorio de Macromoléculas del ICN, que de alguna manera ayudaron a la realización de este trabajo.

Al taller: Soplado de vidrio (al Sr. Hamm) por su enseñanza en el soplado de vidrio.

OBTENCION DE REDES TRIDIMENSIONALES POR POLIMERIZACION GAMMA DE
MONOMEROS POLIOL (ALILCARBONATO).



A

B

Fotografía de las redes de DPGBAC obtenidas por irradiación gamma en vacío a una $I = 0.3$ Mrad/h. (3 KGy/h.)

A). Gel duro transparente obtenido a una $D = 45$ Mrad. (450 KGy)

B). Gel duro amarillento obtenido a una $D = 67.5$ Mrad. (675 KGy)

INDICE

OBJETIVO.	1
CAPITULO I EFECTOS DE LA RADIACION IONIZANTE EN POLIMEROS.	2
1.1 Radiación ionizante.	2
1.2 Interacción de la radiación con la materia.	3
1.3 Unidades de radiación.	6
CAPITULO II ASPECTOS GENERALES DE LA POLIMERIZACION INICIADA POR RADIACION.	8
2.1 Polimerización por radicales libres.	9
2.2 Factores que afectan la razón de polimerización.	10
CAPITULO III EFECTO DE LA RADIACION EN POLIMEROS	11
CAPITULO IV CARACTERISTICAS DE MONOMEROS POLIOL(ALILCARBONATO)	15
4.1 Algunas propiedades de los monómeros alil-carbonato.	19
4.2 Solubilidad de los monómeros alilcarbonato.	20
4.3 Polimerización térmica de los poli(alil-carbonato con peroxicarbonato.	21

CAPITULO V	PARTE EXPERIMENTAL.	22
5.1	Irradiación gamma de los monómeros.	22
5.2	Análisis sol-gel.	22
5.3	Dosímetro de radiación utilizado.	24
5.4	Fuente de radiación utilizado.	25
CAPITULO VI	RESULTADOS Y DISCUSION.	26
6.1	Efecto del calor en los monómeros poliol(alilcarbonato).	26
6.2	Irradiación gamma de los monómeros poliol-(alilcarbonato).	26
6.3	Reactividad y valores r_g de los monómeros.	28
6.4	Análisis de monómeros puros y monómeros irradiados.	38
6.5	Caracterización por GPC de las fracciones solubles.	48
6.6	Análisis centesimal de los monómeros irradiados.	51
	CONCLUSIONES.	56
	BIBLIOGRAFIA.	58

OBJETIVO:

La presente tesis tiene como objetivo:

Reticular por radiación gamma monómeros poli(alilcarbonato), determinar la dosis de iniciación de gel y la dosis de máxima formación de gel por medio de diferentes rendimientos de contenidos de gel y así optimizar el gel formado de los monómeros : TACG, DEGBAC, PGBAC, MEGBAC, DPGBAC Y DAC.

EFECTOS DE LA RADIACION IONIZANTE EN POLIMEROS⁽¹⁻³⁾

A. GENERALIDADES

1.1 Radiación ionizante.

La química de radiaciones se define como el estudio de los efectos químicos producidos en un sistema, por el paso de la radiación ionizante. La radiación ionizante incluye: radiación de núcleos radiactivos (rayos α , β , γ), radiación de partículas cargadas (electrones, protones, deuterones, etc.) , y radiación electromagnética de longitud de onda corta.

El orden de energía de la radiación ionizante que se maneja en química de radiaciones es de hasta 3 MeV.

Rayos α .- Las partículas α son núcleos de átomos de Helio (${}^2\text{He}^4$), son emitidos por núcleos radiactivos y tienen energías discretas caracterizadas para cada radioisótopo.

Rayos β .- Las partículas β son electrones rápidos emitidos por núcleos radiactivos, los rayos β emitidos por un radioisótopo no tienen el mismo valor de energía. Positrones β^+ pueden también ser emitidos en reacciones de decaimiento radiactivo.

Rayos γ .- Los rayos γ son radiación electromagnética de origen nuclear con longitud de onda de 3×10^{-9} a 3×10^{-11} cm. Los rayos gamma emitidos por un radioisótopo son monoenergéticos.

Rayos X .- Los rayos X son radiación electromagnética con longitud de onda menor a 10^{-6} cm. Los rayos X son producidos por la excitación de electrones orbitales o bien por el frenado de electrones incidentes.

1.2 Interacción de la radiación con la materia.

El conocimiento de los procesos por los cuales la radiación interactúa con la materia son importantes para el entendimiento de los fenómenos de la química de radiaciones. Los efectos químicos producidos son una consecuencia de la absorción de energía de la radiación ionizante. La interacción de los diferentes tipos de radiación se describe a continuación.

Electrones.- Los electrones interactúan con la materia por diversos procesos, de los cuales el más importante es la emisión de la radiación electromagnética. Durante la interacción con la materia los electrones le ceden su energía, produciéndose de éste modo la ionización y excitación de las moléculas del medio irradiado.

Partículas cargadas.- Las partículas cargadas (protones, deuterones, rayos α , etc.) interactúan con la materia de manera similar que los electrones (ionización y excitación).

Radiación electromagnética.- Como las partículas cargadas los fotones pierden cierta cantidad de su energía al interactuar con la materia. La absorción de energía cedida a la materia se realiza por diversos procesos como son: efecto fotoeléctrico , efecto Compton y producción de pares.

En el efecto fotoeléctrico la radiación electromagnética interactúa con los electrones de valencia de un átomo, cediéndole

totalmente su energía al electrón , el cual es arrancado de su átomo.

En el efecto Compton un fotón interactúa con un electrón , de modo que el electrón es acelerado y el fotón es dispersado. La energía del fotón incidente es repartida entre el fotón dispersado y el electrón expulsado (es el principal efecto provocado por los rayos γ de ^{60}Co al incidir en la materia) .

En la producción de pares , la absorción total de un fotón sucede en la vecindad de un núcleo atómico, produciéndose un positrón y un electrón , el positrón es aniquilado por los electrones del medio.

La energía cedida por la radiación ionizante a la materia produce en general la ionización y excitación de los átomos y moléculas del medio irradiado.

Excitación. Proceso por el cual un electrón de valencia al interactuar con la radiación ionizante adquiere la energía necesaria para pasar a un nivel de mayor energía , originándose un estado excitado. La molécula en éste caso permanece eléctricamente neutra.

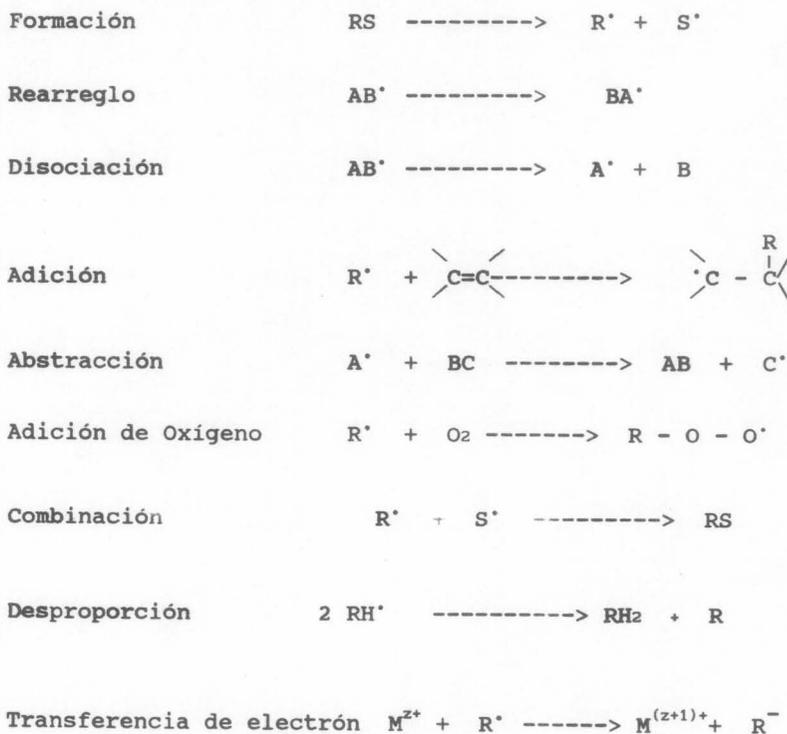


Ionización. Proceso por el cual un electrón orbital es arrancado de su núcleo al absorber energía de la radiación, produciéndose un electrón libre y un átomo o molécula positivamente cargada.



Las reacciones de iones y moléculas excitadas producen radicales libres y moléculas estables. Los radicales libres se producen cuando un enlace covalente es roto de modo que a cada fragmento de la molécula le corresponde un electrón de enlace. Los radicales libres son generalmente neutros, altamente inestables y sufren reacción por combinación, rearrreglo, desproporción y abstracción de hidrógeno. Los radicales libres son los principales responsables de los cambios químicos en química de radicales.

A continuación se presenta un sumario de reacciones de radicales libres.



donde: R', S', A', B', AB' son radicales libres
y A, B, AB, R, S son moléculas estables.

Al interactuar la radiación ionizante con una molécula específica produce los efectos de ionización, excitación y formación de radicales libres con sus posibles consecuencias.

Así en moléculas orgánicas la radiación ionizante da como resultado la condensación (aumento del peso molecular), ruptura y evolución de gases (H₂ , CH₄ , CO , CO₂ , etc.). La irradiación de moléculas con diferente composición química produce diferentes productos. O sea, los productos obtenidos por irradiación de compuestos insaturados son diferentes de aquellos producidos por irradiación de compuestos aromáticos.

1.3 Unidades de radiación.

La unidad de energía más adecuada para medir las radiaciones nucleares es el megaelectrónvolt (MeV). El electrón volt es la energía adquirida por un electrón cuando es acelerado por una diferencia de potencial de un voltio.

$$1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ eV por mol} = 9.6484 \times 10^4 \text{ J/mol.}$$

Radiactividad. La radioactividad de un radioisótopo se mide por el número de transformaciones nucleares (desintegraciones) por unidad de tiempo. Estas unidades son el Curie (Ci) y el Becquerel (Bq).

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ desintegraciones por seg (dps)}$$

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ dps}$$

Exposición a la radiación . Se mide en röntgens (R). El röntgen es la cantidad de radiación γ o de R-x que al incidir en 0.001243 g de aire (1 cm³) produce iones conduciendo una unidad de carga electrostática de cualquier signo.

$$1 \text{ R} = 8.8 \times 10^{-3} \text{ J/Kg}$$

$$= 0.88 \text{ rads}$$

Dosis absorbida. La dosis absorbida de la radiación ionizante es la energía impartida a la materia por la radiación sobre unidad de masa, sus unidades son el rad y el gray (Gy) , las cuales no dependen del tipo de radiación ni de la composición del material irradiado . Las unidades de dosis de radiación son las más usadas en química de radiaciones.

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g}$$

$$= 6.24 \times 10^{13} \text{ eV/g}$$

$$1 \text{ Mrad} = 10^6 \text{ rads}$$

$$1 \text{ Gray} = 100 \text{ rads}$$

$$1 \text{ Mrad} = 10 \text{ Kgray}$$

Rendimiento radioquímico. Aunque las reacciones individuales no pueden ser conocidas, la sensibilidad de un sistema a la radiación se puede expresar en términos de el número de cambios químicos producidos por unidad de dosis absorbida, este rendimiento es dado por el valor G , que se define como el número de cambios químicos de una clase producidos por la absorción de 100 eV de energía.

CAPITULO II

ASPECTOS GENERALES DE LA POLIMERIZACION INICIADA POR RADIACION

La polimerización de monómeros iniciada por radiación es una aplicación de la química de radiaciones,⁽¹⁻⁴⁾ en la síntesis de polímeros de elevado peso molecular. Como se ha establecido el paso inicial de la polimerización requiere de energía externa y en este caso la proporciona la radiación ionizante.

En general las polimerizaciones iniciadas por radiación siguen un mecanismo de radicales libres, excepto en ciertos casos específicos en que el mecanismo es iónico.

Las pruebas más evidentes de la existencia del mecanismo de radicales libres son:

a) Efecto de los inhibidores.- Se ha comprobado que los compuestos químicos conocidos como inhibidores de las reacciones de radicales libres, también inhiben la polimerización iniciada por radiación.

b) Energía de activación.- Estudios de la polimerización de metil metacrilato, vinil acetato y estireno con rayos gamma y electrones rápidos demostraron tener energías de activación relativamente altas como sería de esperar para un mecanismo de radicales libres. Además el valor absoluto de estas energías es independiente de la temperatura.

c) Cinética.- Se ha encontrado en numerosos monómeros que la razón de polimerización es proporcional a la raíz cuadrada de la razón de dosis de radiación, tal comportamiento está de acuerdo con el mecanismo de radicales libres.

2.1 Polimerización por radicales libres.

Esta polimerización comprende tres pasos principales: iniciación, propagación y terminación. Estos pueden ser modificados por otras reacciones secundarias como transferencia de cadena, combinación de radicales primarios, etc. La radiación interviene únicamente en el paso de iniciación, después la reacción continúa independientemente de ésta. La formación de radicales libres es directamente proporcional a la intensidad de la radiación ionizante y depende del valor G de cada sistema.

Mecanismo de polimerización:

- 1.- $M \longrightarrow R^{\bullet}$ formación de radical primario
- 2.- $R^{\bullet} + M \longrightarrow RM^{\bullet}$ iniciación de la cadena
- 3.- $RM_n^{\bullet} + M \longrightarrow RM_{n+1}$ crecimiento de cadena
- 4.- $RM_n^{\bullet} + RM_m^{\bullet} \longrightarrow RM_{m+n}R$ terminación por combinación
- 5.- $RM_n^{\bullet} + RM_n^{\bullet} \longrightarrow RM_nH + RM_{n-1}-CH=CH_2$ desproporción
- 6.- $RM_n^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow RM_nR$ terminación por radical primario
- 7.- $R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow RR$ combinación de radicales primarios
- 8.- $RM_n^{\bullet} + M \longrightarrow RM_nH + M^{\bullet}$ transferencia a monómero
- 9.- $RM_n^{\bullet} + P \longrightarrow RM_nH + P^{\bullet}$ transferencia a polímero.

2.2 Factores que afectan la polimerización por radiación.

a).- Intensidad de dosis. Cuando la intensidad es baja las reacciones de los radicales libres con el monómero son más probables que con cadenas en crecimiento o con otros radicales.

b).- Estado físico. La polimerización también depende del estado físico del monómero, que puede ser sólido, líquido, gas, estar en solución o en emulsión.

c).- Solubilidad del polímero en el monómero. Mientras más insoluble sea el polímero en el monómero o en el disolvente, la terminación más probable es por la reacción 5.

d).- Efecto gel. Cuando el grado de conversión es rápido la cadena de polímero se incrementa aumentando el peso molecular, con lo cual se incrementa la viscosidad de la mezcla reduciendo la movilidad de la cadena en crecimiento y disminuye la probabilidad de terminación por combinación de dos cadenas, paso 4

e).- Efecto de la temperatura. En la polimerización por radicales libres iniciada por radiación el paso inicial depende de la intensidad de dosis y en forma no apreciable de la temperatura (en el mecanismo iónico la dependencia puede ser muy diferente). Sin embargo el aumento de la temperatura provoca el incremento en la polimerización originando polímeros de alto peso molecular.

CAPITULO III

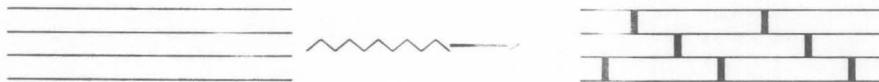
EFFECTO DE LA RADIACION EN POLIMEROS

Los polimeros pueden ser modificados en su estructura y propiedades por su exposición a la radiación ionizante.^(2,4,5)

Algunos cambios químicos producidos en los polimeros son similares a los observados en moléculas orgánicas de bajo peso molecular, pero los efectos principales de la radiación ionizante en polimeros son la reticulación y la degradación, incluyendo la aparición o eliminación de dobles enlaces y evolución de gases como H_2 , CO , CO_2 e hidrocarburos de bajo peso molecular.

Reticulación. La reticulación es el proceso por el cual dos cadenas poliméricas son unidas mediante un enlace covalente.

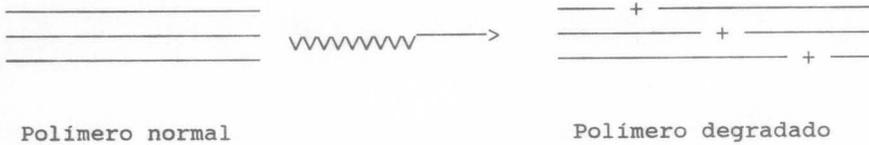
Como resultado de estos entrecruzamientos, la estructura del polímero resulta ser una red tridimensional y se dice que el polímero ha reticulado, como consecuencia de la reticulación se observa: un aumento en el peso molecular de la macromolécula, insolubilidad del polímero reticulado con los solventes en que normalmente se disuelve el polímero, así como la infusibilidad del polímero reticulado.



Polímero normal

Polímero reticulado

Degradación.- La degradación es el proceso opuesto a la reticulación es decir se presenta la ruptura de cadenas poliméricas con la consecuente reducción del peso molecular.

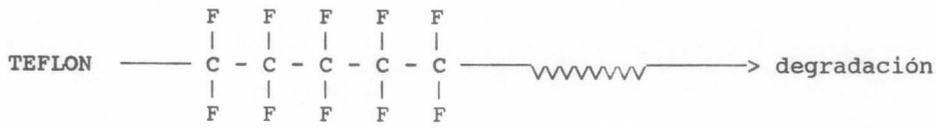
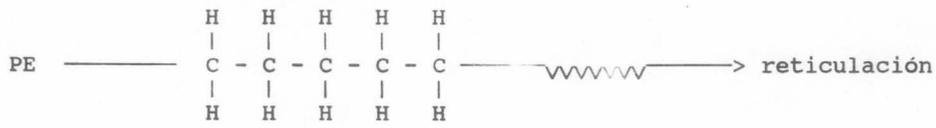


Ambos procesos reticulación y degradación se realizan simultáneamente, aunque en general solo uno de ellos predomina.

La fracción del polímero que reticula se conoce como gel y la fracción que se degrada es llamada sol.

El hecho de que predomine un efecto sobre el otro depende de diversos factores como son: atmósfera de irradiación (presencia o ausencia de O₂), tipo de radiación empleada, dosis e intensidad de irradiación ,composición química del polímero peso molecular inicial del polímero, grado de cristalinidad y estado físico del polímero.

Existe una regla empírica para saber si un polímero reticula o degrada: " cuando la estructura de un polímero es tal que cada átomo de carbón en la cadena principal contiene al menos un átomo de hidrógeno , el polímero reticula , mientras que si un átomo de carbón tetrasustituido esta presente en la unidad monomérica , el polímero degrada ". Así por ejemplo:



Cuando se produce una modificación en la estructura y peso molecular de un polímero hay cambios inherentes en sus propiedades como son : solubilidad, densidad, cristalinidad, viscosidad, propiedades físicas, propiedades mecánicas etc..

En un polímero que reticula se dice que se alcanza el punto gel cuando una red tridimensional se forma en el sistema. En el punto gel una parte del material empieza a ser insoluble en los solventes en los que el polímero no reticulado se solubiliza. La dosis a la que se alcanza éste punto se conoce como dosis de iniciación de gel (r_g).

Para un polímero en general cuando se presentan simultáneamente los efectos de reticulación y degradación estos se pueden cuantificar mediante probabilidades de reticulación (q) y de degradación (p).

p - probabilidad de degradación

q - probabilidad de reticulación

Por definición G es el número de moléculas transformadas por cada 100 eV de energía absorbida. Así G_c es el rendimiento radioquímico de reticulación

$$G_c = \frac{100 \text{ eV } q}{1.04 \times 10^{-4} M_0 \text{ eV}} = \frac{0.96 \times 10^6 q}{M_0}$$

En cada entrecruzamiento participan dos moléculas poliméricas , así G_c es finalmente:

$$G_c = \frac{0.48 \times 10^6 q}{M_0}$$

donde M_0 es el peso molecular del monómero.

De manera análoga se obtiene el rendimiento radioquímico de degradación G_d

$$G_d = \frac{0.96 \times 10^6 p}{M_0}$$

p y q se obtienen al aplicar la teoría de Charlesby - Pinner.

CARACTERISTICAS DE LOS MONOMEROS POLIOL(ALILCARBONATO)⁽⁶⁾

Los monómeros polioliol(alilcarbonato) aquí estudiados son los siguientes: bis-alilcarbonato (DAC), Monoetilenglicol bis-alilcarbonato (MEGBAC), propilenglicol bis-alilcarbonato (PGBAC), dietilenglicol bis-alilcarbonato (DEGBAC), dipropilenglicol bis-alilcarbonato (DPGBAC) y tris-alilcarbonato de glicerol (TACG). Todos ellos tienen al menos dos dobles enlaces alílicos y varios grupos carbonato por molécula.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ grupo alílico.

$-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ grupo carbonato.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ grupo alilcarbonato.

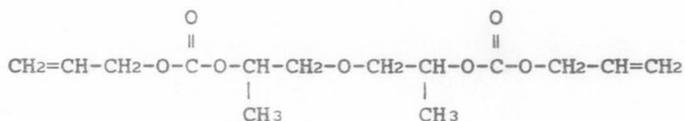
En la figura 1 se muestra la fórmula desarrollada de cada uno de éstos monómeros.

Como cada monómero tiene dos o más dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$, su polimerización ("curado") será desarrollada en tres dimensiones formando un polímero altamente reticulado o red algunas veces referido como un "gel" o una "muestra curada". En la figura 2 se observan las unidades de reticulación de tales redes.

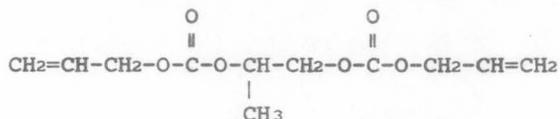
FIGURA 1

Fórmulas y abreviaturas de los monómeros polioli (alilcarbonato)

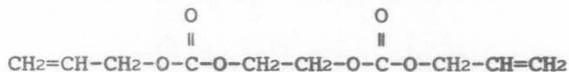
1.- DPGBAC (dipropilenglicol-bis-alilcarbonato).



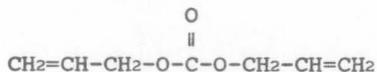
2.- PGBAC (Propilenglicol-bis-alilcarbonato).



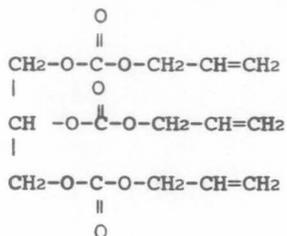
3.- MEGBAC (monoetilenglicol-bis-alilcarbonato).



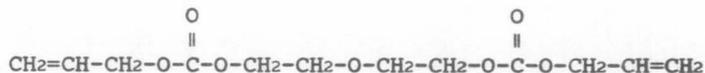
4.- DAC (dialilcarbonato).



5.- TACG (tris-alilcarbonato de glicerol).



6.- DEGBAC (dietilenglicol bis-alilcarbonato)



De la figura 1 se observa que el DAC tiene solamente un grupo carbonato directamente unido a ambos grupos alílicos.



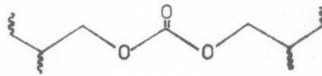
Teóricamente tal arreglo puede resultar en una molécula muy estable debido a que el efecto de resonancia puede extenderse a lo largo de ésta molécula. Por lo tanto el DAC será el menos reactivo de los monómeros polialilcarbonato aquí estudiados. De cualquier modo puede curar en un gel con la más alta densidad de reticulación (ver figura 2).

En contraste el TACG tiene tres grupos alilcarbonato que están cerca uno del otro. Por lo tanto va a ser el monómero más reactivo y polar de todos ellos y puede curar en una red con una alta densidad de reticulación no obstante no es tan densa como aquellas del gel DAC. Pero con el número más grande de grupos carbonato por unidad reticulada.

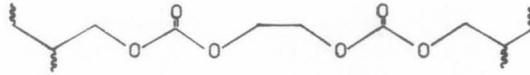
En el caso del PGBAC los dos grupos alilcarbonato están separados por el grupo propilen que tiene un grupo metilo voluminoso con un efecto inductivo positivo. En el caso del MEGBAC están separados por un grupo etilen flexible. Por consiguiente ellos van a fraguar en redes cuyas propiedades (ópticas, mecánicas, etc.) serán diferentes porque su microestructura va a ser diferente.

Por otro lado los grupos alilcarbonato en el DEGBAC y DPGBAC son los más separados uno del otro que en los otros monómeros por un grupo dietilen ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2--> \text{O} <-- \text{CH}_2-\text{CH}_2-$) o grupo propilen ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2--> \text{O} <-- \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$) respectivamente ambos tienen un puente de oxígeno flexible ($-\text{O}-$), Además es conocido que el oxígeno es uno de los átomos más electronegativos entonces el DPGBAC se distingue del DEGBAC por sus dos grupos metilos que están colocados muy junto a los alilcarbonato. Por tales razones

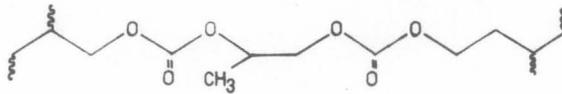
Fig. 2. Redes tridimensionales de policarbonatos de poli(ol(alilcarbonato)).



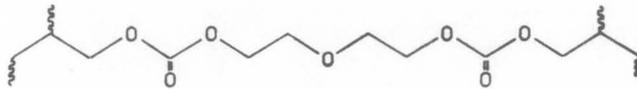
P (DAC)



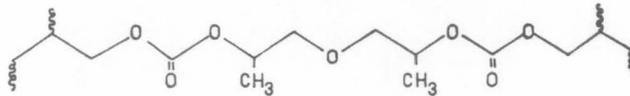
P (MEGBAC)



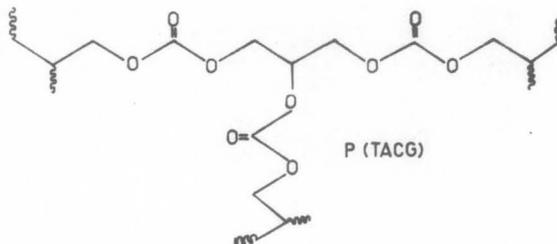
P (PGBAC)



P (DEGBAC)



P (DPGBAC)



P (TACG)

la reactividad del DPGBAC puede ser diferente a la del DEGBAC y también de los otros bis-alilcarbonato. Por lo tanto ambos van a fraguar en geles distinguiéndose entre sí por sus diferentes tamaños de poros, diferentes propiedades mecánicas, etc.

4.1 Algunas propiedades de los monómeros alilcarbonato.

Como se indica en la tabla 1 la mayoría de ellos tienen pesos moleculares altos ($mw > 200$, excepto DAC) , altos puntos de ebullición ($48\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10^{-1} torr a $165\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10^{-3} torr), y también alta temperatura de descomposición ($> 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) además la mayoría de ellos tiene alta viscosidad (> 9 cp a temperatura ambiente), son incoloros con un ligero olor intrínseco.

TABLA 1 Algunas propiedades físicas de los monómeros alilcarbonato.

Monómeros	DAC	MEGBAC	PGBAC	DPGBAC	DEGBAC	TACG
mw	142	230	244	302		344
APHA ¹			15	60	30	
Td ² (°K)			495	415		481
Tdest ³ (°C)	82-84 ⁴	100-102 ⁵	111-112 ⁵	130-132 ⁶	145-150 ⁵	160-165 ⁶

1) Pt/Co

2) Td = temperatura de descomposición

3) Tdest = temperatura de destilación

4) $P \sim 10^{-1}$ torr; 5) $P \sim 10^{-2}$ torr; 6) 10^{-3} torr

mw = peso molecular.

De todos éstos monómeros solamente el DEGBAC⁽⁷⁻⁹⁾ es un producto industrial bien conocido. Este y DAC son vendidos en pequeñas cantidades como reactivos químicos (<25 g), en cambio los otros monómeros no son comerciales ni como reactivos químicos ni como reactivos industriales. En consecuencia todos ellos han sido menos estudiados que el DEGBAC y sus propiedades y comportamiento no se encuentran publicados en la literatura común.

Por otra parte algunos de ellos son convertidos en plásticos de ingeniería los cuales reemplazan algunos metales y vidrios inorgánicos, aunque también han sido utilizados para hacer partes electrónicas etc.

4.2 Solubilidad de los monómeros alilcarbonato.

En general todos ellos son solubles en solventes comunes tales como THF, Cloruro de metileno, metanol, CCl_4 , Acetona, etc., pero son insolubles en agua.

Iniciadores comunes como el Peróxido de Benzoilo no son tan solubles como ciertos percarbonatos (IPP, etc.) lo son en éstos monómeros.

Las redes de policarbonatos se hinchan en su propio monómero y en solventes polares como THF, Cloruro de metileno, etc., sin embargo dicha red no se hincha con metanol.

También ha sido observado que no todos éstos monómeros son solventes del poliestireno (PST). El DEGBAC, MEGBAC, PGBAC Y TRIM (triacril ester) no son solventes del poliestireno. En cambio el DAC y TACG son buenos solventes de éste. Esta conducta del TACG y DAC puede ser atribuida a la composición química y polaridad de estos monómeros.

Es importante recordar que la solubilidad de la cadena en crecimiento con su monómero durante la etapa de propagación de la polimerización es un factor crítico para obtener polímeros de alto peso molecular.

4.3 Polimerización térmica de los poli(alil)carbonato con peroxicarbonato.

Al igual que los monómeros monoalílicos (alcohol alílico, alilamina, etc) los monómeros poli(alil)carbonatos no polimerizan fácilmente con peroxi-iniciadores comunes (Bz_2O_2 , AIBN, etc., a aproximadamente 10^{-2} M) como los monómeros vinílicos (MMA, TRIM, etc.). Sin embargo la reactividad de los monómeros alilcarbonato es mejorada si se incrementa el número de grupos alílicos como ocurre de manera similar con los monómeros vinílicos:

trialilcarbonato >> dialilcarbonato > monoalilcarbonato
trivinil monómero >> divinil monómero > mono vinil monómero

Por consiguiente para obtener una red de poli(alil)carbonatos, con propiedades adecuadas usando iniciadores térmicos se requiere de condiciones críticas de reacción⁽¹⁰⁻¹²⁾ como altas concentraciones (> 3 %) poco usuales de poderosos iniciadores térmicos (IPP, etc.), de temperaturas de reacción (30 a 120 °C) y tiempos largos de cura (12 a 30 horas) Es importante señalar que el tiempo de reacción se incrementa con el incremento del espesor del objeto a ser moldeado (por ejemplo una red de DEGBAC de 1/2 pulgada de espesor requiere 30 horas de cura y 3 % de IPP) además, concentraciones de iniciadores mas altas que el 5% producen redes con bajas propiedades ópticas y mecánicas, por otra parte una reticulación rápida produce una red con burbujas o fractura.

Por lo tanto una polimerización en masa sin agitación con iniciador térmico de los poli(alil)carbonato) produce vidrio óptico orgánico o sea redes termoestables, duras con índices de refracción cercanas a las de vidrio óptico inorgánico, pero solo es posible "fraguar" placas de este material con un espesor limitado.

CAPITULO V PARTE EXPERIMENTAL.

Se usó THF grado reactivo sin purificación adicional.

Los monómeros utilizados fueron sintetizados y caracterizados previamente en el laboratorio por un método similar al de Muskat & Strain.^(13,14) A excepción del Dietilenglicol bisalilcarbonato, alta pureza de Akso-Chemie (México).

5.1 Irradiación gamma de los monómeros.

Los monómeros se irradiaron generalmente al vacío, a diferentes dosis e intensidades de radiación. La preparación de éstas muestras se hizo de la siguiente manera:

Los monómeros se desgasificaron en ampollitas de vidrio pyrex en una línea de vacío por medio de congelación con Nitrógeno líquido y fusión con agua tibia, repitiendo esto varias veces para eliminar todo el oxígeno, agua, etc. presente. A continuación se sellaron por medio de un soplete y se checó la ausencia de fugas en el sello.

Los monómeros sellados al vacío, se irradiaron a diferentes dosis e intensidades de radiación gamma.

Las dosis variaron de 1 hasta 200 Mrad según los requerimientos de cada monómero; las intensidades usadas fueron de 0.3 Mrad/h. (3 KGy/h.) y 0.67 Mrad/h. (6.7 KGy/h.).

5.2 Análisis Sol-Gel.

Determinación del % de Gel.

Una vez irradiados los monómeros, se procedió a determinar el

efecto de la radiación gamma en éstos, para ello se realizó un análisis Sol-Gel (% de formación de gel que es la parte no soluble en su solvente habitual y Sol. % de parte soluble que corresponde al polímero no reticulado), el cuál consiste en agitar mecánicamente (48 horas) una solución de la muestra irradiada en su solvente habitual, usando en éste caso tetrahidrofurano.

Después de éste tiempo, se filtró en un shoot previamente tarado, posteriormente se metió a la estufa a $t = 65^{\circ}\text{C}$ para llevarlo a peso constante.

El porcentaje de gel se calculó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de Gel} = \frac{\text{Peso del Gel encontrado} \times 100}{\text{peso de muestra irradiada inicial}}$$

De la solución extraída se separaron (cuando fue posible) el polímero ramificado soluble y el líquido remanente (el cual es una mezcla de los siguientes productos de bajo peso molecular: monómeros sin reaccionar, oligómeros, etc.). El polímero soluble se recuperó por precipitación con su no solvente, se filtró y luego se secó hasta peso constante y finalmente se analizó. La solución filtrada final se evaporó exhaustivamente y luego se analizó este líquido remanente final.

Las fracciones sol, gel, líquido remanente final se caracterizaron por análisis elemental, IR y GPC (CEC). El análisis elemental lo realizó "Desert Analytics" en Tucson Arizona; Un espectrómetro infrarrojo FT Perkin Elmer 1600, se usó para los análisis infrarrojo y para las determinaciones de peso molecular se usó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución , modelo 501 de Water Associates con dos columnas de ultrastyrigel.

La dosis de iniciación de gel, r_g se determinó por extrapolación a 0% de gel en una gráfica de % de gel contra dosis de radiación.

5.3 Dosímetro de radiación utilizado.

Dosímetro de Fricke.

La reacción involucrada en el Dosímetro de Fricke es la oxidación de una solución ácida de sulfato ferroso a la sal férrica en presencia de oxígeno y bajo la influencia de radiación.

Para la preparación de la solución dosimétrica Weiss, Allen y Schwarz recomiendan lo siguiente:

Se disuelven 2 g. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.3 g de NaCl y 110 ml. de H_2SO_4 conc. (95 - 98%) , de grado R.A. con suficiente agua tridestilada para una solución de 5 litros , cuando se necesita menor cantidad se pueden realizar los cálculos, teniendo ésta solución con una concentración de 0.0014 M. con respecto al sulfato ferroso (0.001 M. para sulfato ferroso amoniacal), 0.001 M. con respecto al cloruro de sodio y 0.8 N con respecto al ácido sulfúrico.

El cloruro se adiciona a la solución dosimétrica para inhibir la oxidación de iones ferrosos por impurezas orgánicas.

Es innecesario agregar el cloruro si los reactivos son de alta pureza y el agua es tridestilada.

El agua destilada se puede purificar por redestilación de una solución de permanganato alcalino y después con una solución de dicromato ácido, para reducir la cantidad de impurezas orgánicas presentes, obteniéndose de ésta forma el agua tridestilada.

Teniendo la solución se lee a 304 nm. en un espectrofotómetro UV-VIS, marca Perkin Elmer, después se irradia ésta solución en pesafiltros, viales o ampollitas en la fuente de radiación según la intensidad deseada.

La determinación de la dosis absorbida la da la ecuación:

$$D_D = \frac{0.965 \times 10^9}{\epsilon d \rho G(\text{Fe}^{3+})} (O.D_i - O.D_b) \text{-----rads.}$$

y como conocemos $\epsilon = 2174$, $\rho = 1.024$ y $G(\text{Fe}^{3+}) = 15.5$ para el Co^{60} , se obtiene:

$$D_D = \frac{2.80 \times 10^4}{d} (O.D_i - O.D_b) \text{-----rads.}$$

en donde d es el espesor de la celda en cm., $O.D_i$ y $O.D_b$ son las densidades ópticas de la solución dosimétrica irradiada y no irradiada respectivamente.

A partir de la dosis absorbida con el tiempo se obtiene la Intensidad de dosis.

5.4 Fuente de radiación utilizado.

Gamma beam 651 PT con una intensidad máxima de 1.1×10^6 R/h en agosto de 1991 y una actividad de 2.8×10^4 Ci.

La fuente está compuesta por elementos de Co^{60} encapsulados doblemente en lápices de acero inoxidable, con 45.15 cm. de largo y 1.11 cm. de diámetro, la fuente usada cuenta con 5 de éstos lápices. Cada lápiz tenía una actividad, en enero de 1987, de 10,000 Ci y 105.6 g. de Co^{60} .

CAPITULO VI RESULTADOS Y DISCUSION.

6.1 Efecto del calor en los monómeros poli(alilcarbonato).

Los monómeros alilcarbonato aquí estudiados son altamente estables al calor y a la luz del sol ésta estabilidad se incrementa por la presencia de oxígeno atmosférico.

A excepción de TACG éstos se reticulan y se descomponen con tiempos relativamente largos de calentamiento ($t > 1\text{hr}$ y $T > 100^\circ\text{C}$) en vacío ($P \leq 10^{-3}$ torr). Sin embargo cuando se sobrecalientan (a $T > 100^\circ\text{C}$) a presión atmosférica éstos sufren más bien descomposición que reticulación.

6.2 Irradiación gamma de los monómeros poli(alilcarbonato).

a).-Irradiación gamma en aire.

En una polimerización en masa sin agitación por irradiación gamma en aire ellos reticulan heterogeneamente. Se caracterizan porque la capa superficial expuesta al aire es menos reticulada que cualquiera de las capas abajo de ésta.

Aún para irradiaciones a relativamente altas intensidades de dosis (de $0.3 - 0.67$ Mrad/hr) y dosis (50Mrad) el monómero irradiado tiene varias zonas con diferentes densidades de reticulación. O sea, la capa superficial es un líquido viscoso, abajo de ésta se forma una capa como una gelatina muy suave (una red poco reticulada) mientras que en las zonas más internas de la mezcla de reacción se forma gel con altas densidades de reticulación.

Este comportamiento se explica por el hecho de que el monómero en contacto con la atmósfera se estabiliza con el oxígeno atmosférico con el cual probablemente forma radicales peróxido los cuales inhiben las reacciones de iniciación y propagación.

Solamente con irradiación prolongada a altas dosis de 70 Mrad el monómero que se encuentra bajo la interface monómero-aire es curado en una gel suave mientras que en las zonas más profundas se curan mejor (red con alta densidad de reticulación). Sin embargo a tales dosis la capa superficial sufre descomposición lo cual se caracteriza por un olor penetrante y desagradable y una coloración amarillenta, éstos efectos se incrementan con el incremento de la dosis de irradiación por lo tanto la irradiación gamma en aire de monómeros alilcarbonato produce redes heterogéneas. Además, el efecto inhibitor del oxígeno atmosférico en el monómero de la capa superficial muestra que la reticulación por irradiación gamma de los polialilcarbonato ocurre por un mecanismo de radicales libres.

Las diferentes regiones curadas en la muestra total irradiada muestran que la difusión del oxígeno a través del monómero líquido disminuye con el incremento de la distancia de la capa superficial a la parte inferior del tubo de ensaye. Por consiguiente la difusión de oxígeno es limitada por la relativamente alta viscosidad del monómero.

En consecuencia, para obtener altos porcentajes de gel cuyas redes sean homogéneas y con alta densidad de reticulación por irradiación gamma el oxígeno debe ser minimizado en el monómero antes de su irradiación.

b).- Irradiación gamma en vacío de los monómeros polialilcarbonato.^(15,16)

En una polimerización en masa sin agitación todos los monómeros fueron reticulados por irradiación gamma en redes homogéneas o policarbonatos termoestables, PC. Todos ellos se hinchan con sus propios monómeros. Además a diferentes dosis de irradiación se formaron redes con diferentes densidades de reticulación (diferentes estados de cura). Por el efecto de irradiación gamma

los monómeros pasan por un estado viscoso (a mayor dosis mayor viscosidad) después se forma una gelatina que endurece dando primero un sólido claro incoloro semejante en su consistencia a la cera (gel poco reticulado). Luego, estos geles suaves se tornan en geles duros que son insolubles, infundibles, claros y substancialmente sólidos incoloros.

Por otro lado una sobreexposición de irradiación gamma (sobrecura) de tales geles duros provoca su color amarillento por descomposición probablemente debido a la degradación de cadenas por ruptura de enlaces carbonato y rearreglos tipo photofries.⁽¹⁷⁾

6.3 Reactividad y valores r_g de los monómeros.

La dependencia del contenido del % de gel en las dosis de irradiación gamma para cada muestra irradiada se muestra en las figuras 3 y 4. Como puede verse de los perfiles de la curva del MEGBAC, PGBAC, DPGBAC Y DAC la reticulación es más rápida en las primeras etapas de irradiación. Pero cuando el contenido de gel está alrededor del 50% la velocidad de reticulación de todos ellos decrece y la difusión de los monómeros también disminuye debido al incremento de la viscosidad de la mezcla de reacción. La cura completa de todos éstos monómeros se alcanza a dosis relativamente altas de irradiación.

Debe ser señalado que entre los monómeros dialilcarbonato el DEGBAC es el más reactivo de ellos. Esto es debido probablemente a la flexibilidad de la molécula misma. De la gráfica resulta claro que de todos los monómeros el TACG es el que reacciona más rápido. Además hay una relación lineal entre el contenido de gel del TACG con la dosis de irradiación, aun cuando la viscosidad de la mezcla de reacción es la más alta en las últimas etapas de reticulación. Esta conducta puede ser debida al hecho de que hay tres grupos alílicos por molécula de TACG. Debe ser señalado que

Fig. 3. Variación del gel formado con la dosis de irradiación de monómeros poli(alilcarbonato) irradiados en vacío a una $I = 3$ KGy/h. ▲ MEGBAC, □ DPGBAC, ■ DAC.

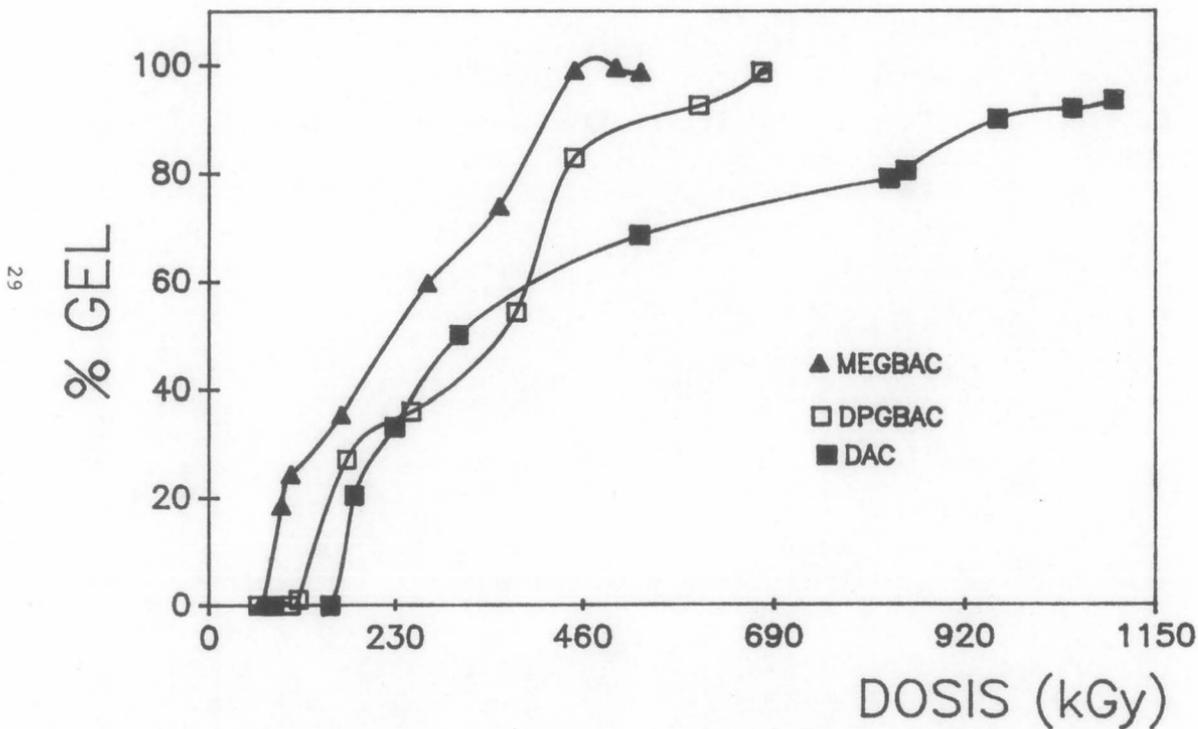
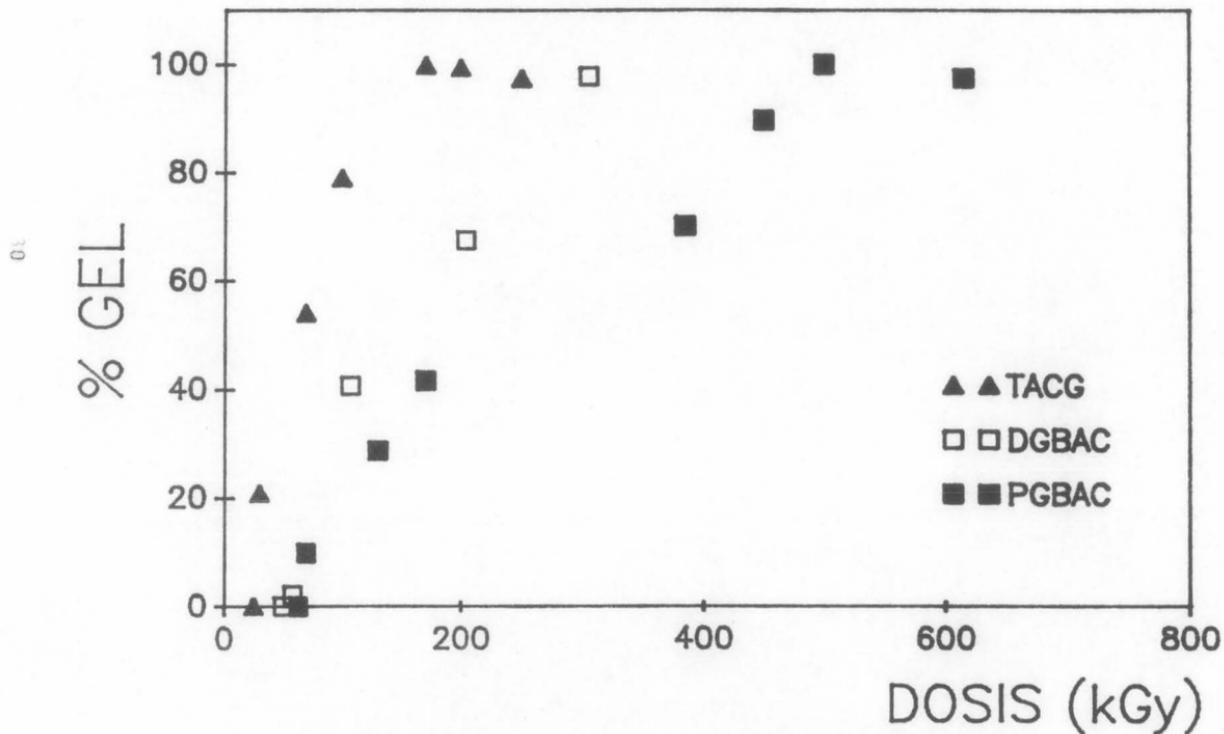


Fig. 4. Variación del gel formado con la dosis de irradiación de monómeros poli(ol(alilcarbonato) irradiados en vacío a una $I = 3$ KGy/h. ▲ TACG, □ DEGBAC, ■ PGBAC.



cuando el contenido de gel es mayor que el 90% el gel curado se torna amarillento. Además posterior irradiación del TACG curado completamente (≈100% de contenido de gel) provoca un decremento del contenido de gel con el incremento de la dosis de irradiación. El fraguado de geles de los monómeros dialilcarbonato también sigue éste comportamiento pero no tan rápido como el fraguado de los geles de TACG.

Con la finalidad de determinar de otra forma los valores de la dosis de iniciación de gel = r_g de los monómeros alilcarbonato se trazaron las gráficas de Charlesby-Pinner,⁽¹⁸⁾ $s + s^{1/2} = f(1/D)$, donde "S" es la fracción sol, o sea la fracción soluble remanente.

Ver fig. 5 a 10. Es conveniente aclarar que: 1) "S" es una mezcla de monómero sin reaccionar, polímero ramificado y posibles subproductos de descomposición y 2) la muestra original expuesta a los efectos de los rayos gamma es un compuesto de peso molecular bajo en lugar de una matriz polimérica.

En la Tabla 2 se muestran los valores de r_g de todos los monómeros alilcarbonato que fueron determinados por el método de Charlesby-Pinner. También se muestra la dosis que formó el 100% de gel.

Tabla 2. Dosis de iniciación de gel (r_g) y dosis de aproximadamente el 100% de gel.

Monómeros	TACG	DEGBAC	MEGBAC	PGBAC	DPGBAC	DAC
r_g (Mrad)	2.7	5	7	6.5	10.5	16
Dosis de ≈100% de gel*	17	30.6	50	50	67.5	140

* Porcentajes de gel formado comprendidos entre el 97.8 a 100% de de gel "fraguado".

Fig. 5. Grafica de $S + \sqrt{S}$ (donde S = fracción sol) como una función recíproca de la dosis. ($r = D$) para muestra de DAC irradiado en vacío a una $I = 3$ KGy/h.

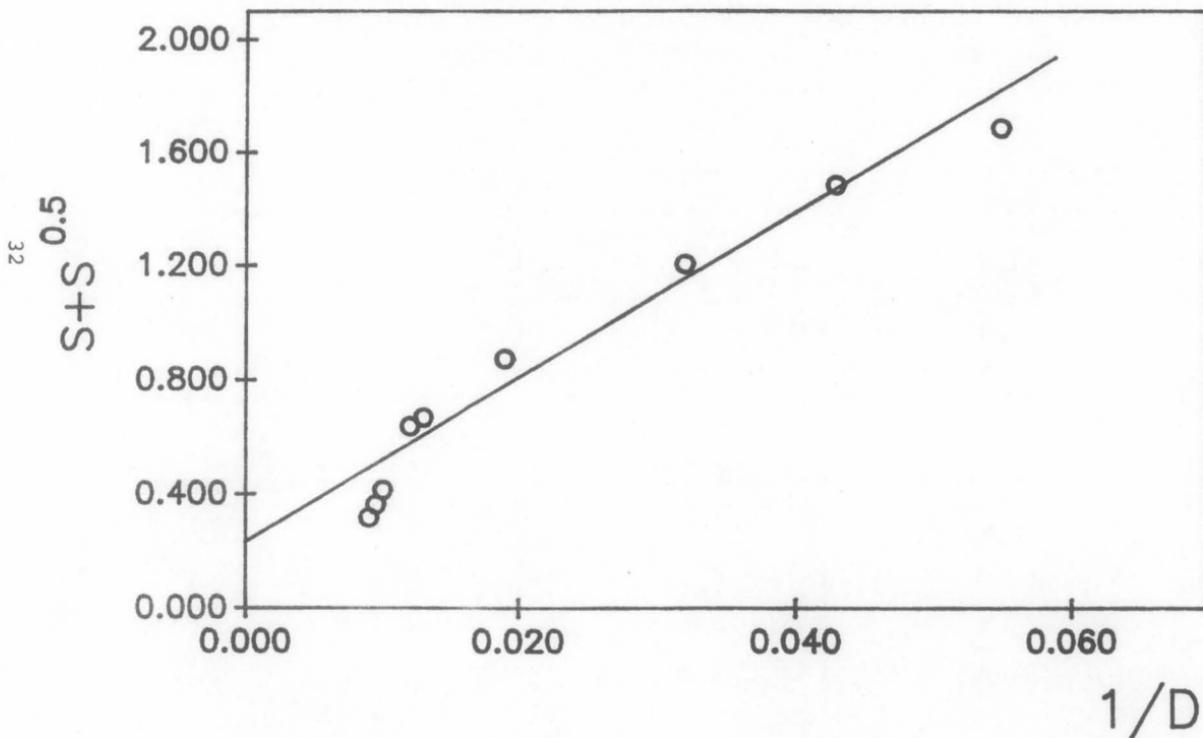


Fig. 6. Grafica de $S + \sqrt{S}$ (donde S = fracción sol) como una función recíproca de la dosis ($r = D$) para muestra de DEGBAC irradiado en vacío a una $I = 3$ KGy/h.

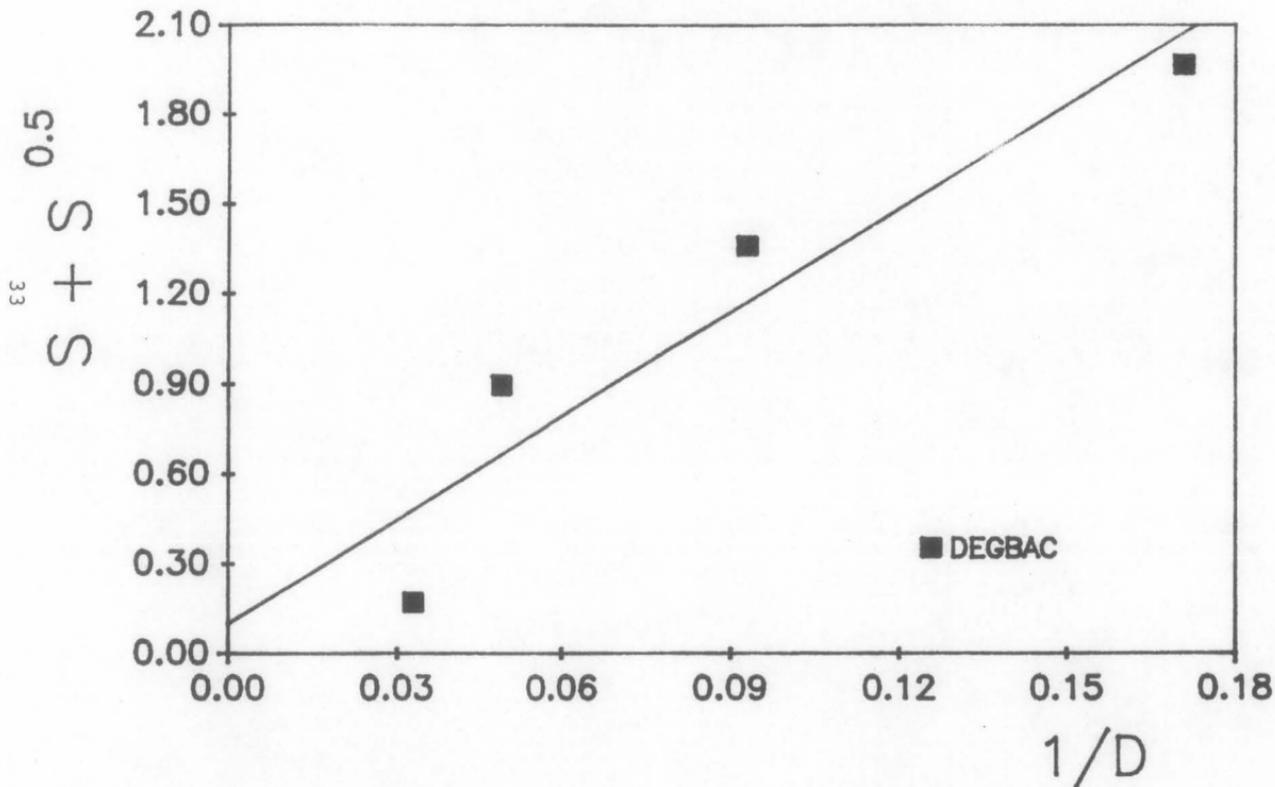


Fig. 7. Grafica de $S + \sqrt{S}$ (donde S = fracción sol) como una función recíproca de la dosis ($r = D$) para muestra de MEGBAC irradiado en vacío a una $I = 3$ KGy/h.

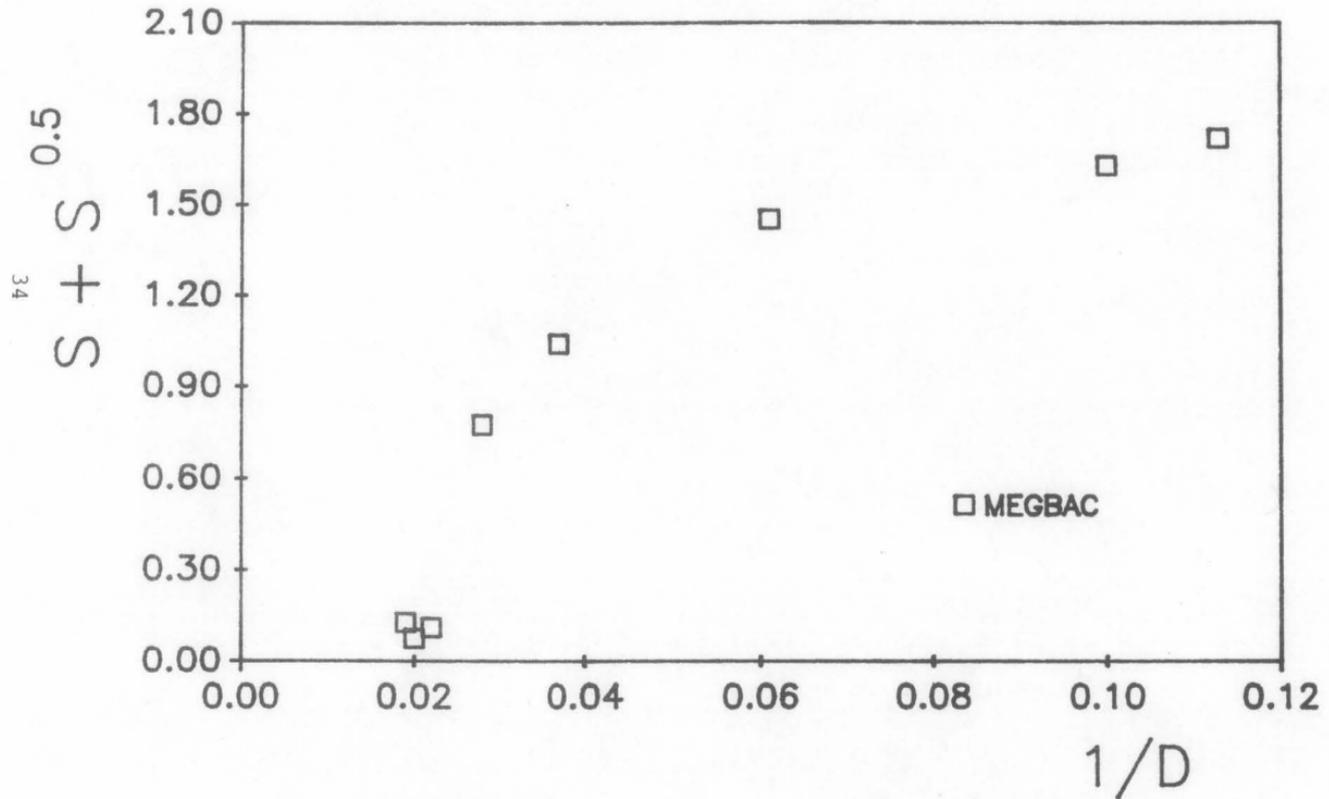


Fig. 8. Grafica de $S + \sqrt{S}$ (donde S = fracción sol) como una función recíproca de la dosis ($r = D$) para muestra de PGBAC irradiado en vacío a una $I = 3$ KGy/h.

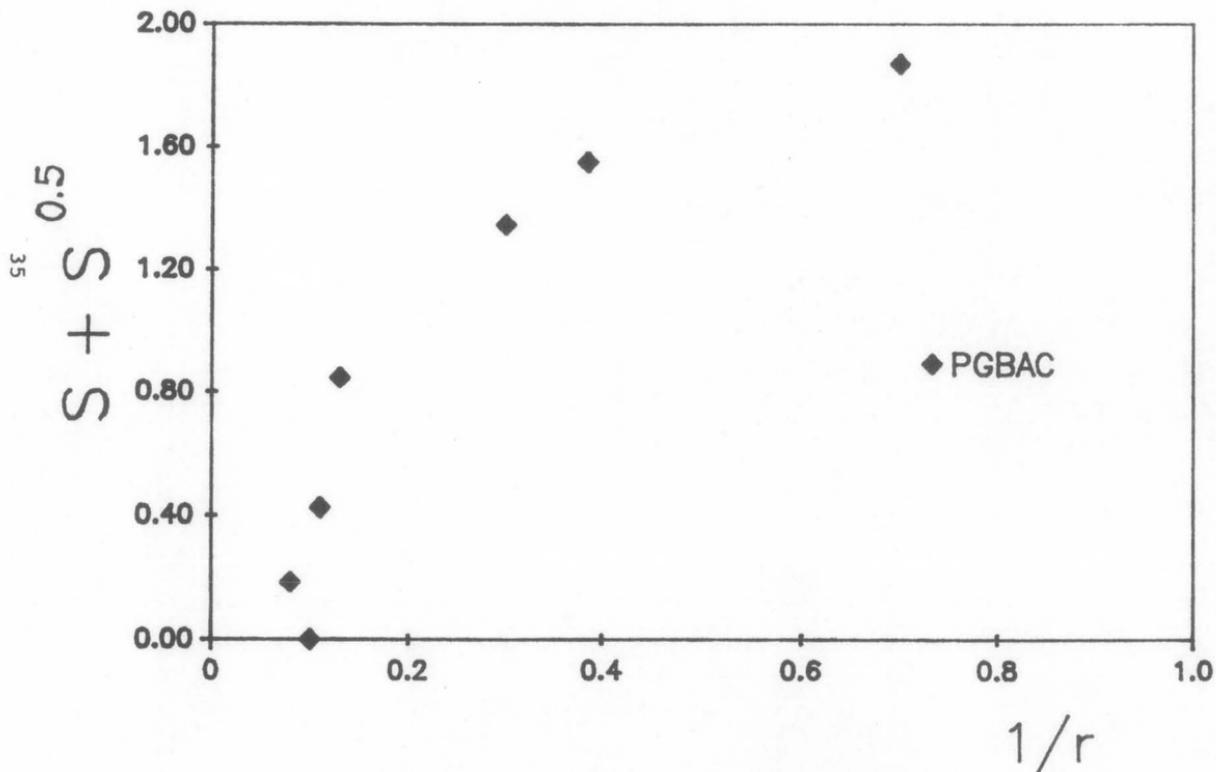


Fig. 9. Grafica de $S + \sqrt{S}$ (donde S = fracción sol) como una función recíproca de la dosis ($r = D$) para muestra de DPGBAC irradiado en vacío a una $I = 3$ KGy/h.

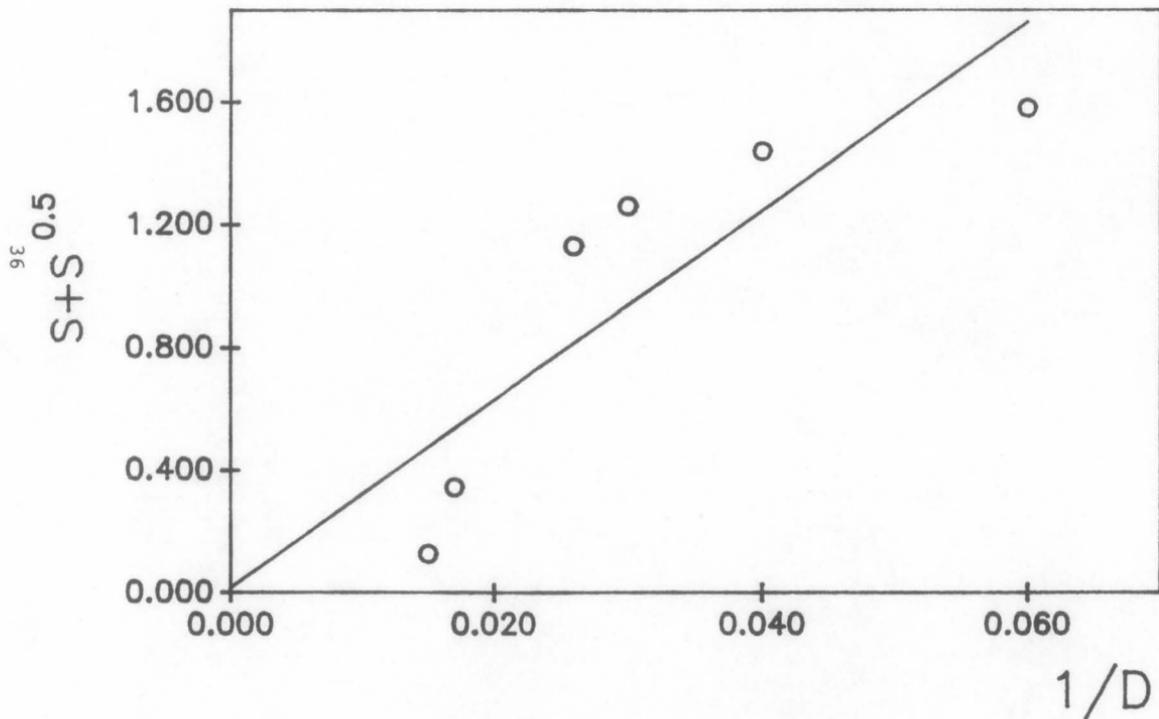
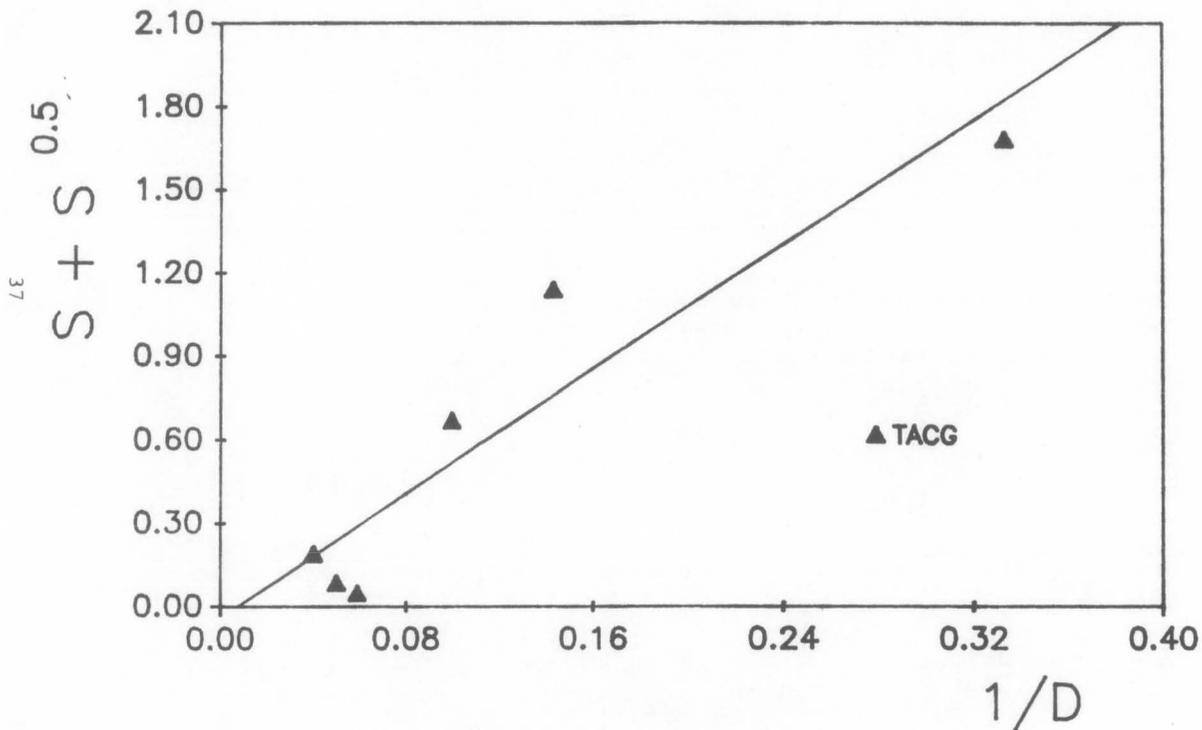


Fig. 10. Grafica de $S + \sqrt{S}$ (donde S = fracción sol) como una función recíproca de la dosis ($r = D$) para muestra de TACG irradiado en vacío a una $I = 3$ KGy/h.



Los valores de r_g pueden interpretarse de la siguiente manera. Como puede apreciarse de la Tabla 2 los monómeros con baja reactividad tienen los valores más altos de r_g mientras aquellos que son más reactivos tienen los valores más bajos de r_g . De acuerdo a los valores de r_g el orden de reactividad de éstos monómeros poli(alilcarbonato) son:

TACG >> DGBAC > MEGBAC \approx PGBAC > DPGBAC >> DAC.

Debe también ser señalado que hay una pequeña diferencia entre los valores de r_g del DEGBAC, MEGBAC, PGBAC al principio de la reticulación cuando la difusión de los reactivos no es tan crítica como en las últimas etapas de reticulación. Sin embargo los valores r_g del TACG, DEGBAC, DPGBAC y DAC son muy diferentes uno de otro, probablemente debido a su composición química diferente (diferente número de grupos alil por molécula, etc.), impedimento estérico, flexibilidad y arreglo electrónico de toda la molécula. Los monómeros poliacrílicos reticulan más rápido que los monómeros polialilcarbonato por radiación gamma. Este comportamiento es el mismo durante su reticulación por iniciadores térmicos.

6.4 Análisis de monómeros puros y monómeros irradiados.

Las siguientes muestras fueron analizadas por IR, análisis elemental o RMN y GPC: Monómeros puros; Monómeros irradiados (Algunas veces referido como monómero irradiado bruto monómero curado o gel bruto.) en aire o en vacío gradualmente expuestos a dosis altas; fracciones extraídas: sol, gel y líquido. Esta última fracción es una mezcla de compuestos de bajo peso molecular como monómeros sin reaccionar, posibles subproductos de descomposición y oligómeros. Todas éstas fracciones fueron extraídas del monómero irradiado bruto.

Análisis IR.

Los espectros de las últimas muestras fueron registrados y usados para la comparación entre ellos.

Análisis IR de los monómeros puros.

Como puede observarse de las figuras 11,12,14 y 16, el espectro IR de monómeros puros DAC, PGBAC, MEGBAC, TACG tienen las mismas bandas características como las del DEGBAC^(19,20) que son las siguientes:

C = O	alargamiento	1750 - 1748 cm ⁻¹
C - H	(Sp ³) alargamiento	2985 - 2888 cm ⁻¹
= C - H	(Sp ²) alargamiento	3087 cm ⁻¹
C = C	alargamiento	1648 cm ⁻¹

También exhiben una serie de bandas de bajas intensidades por 3648 cm⁻¹, 3545 cm⁻¹ y como otros compuestos carbonato una banda de absorción de alta intensidad a 788/ó 790 cm⁻¹.

En la muestra expuesta a rayos gamma los enlaces C = C desaparecen gradualmente con exposición prolongada debido a la reticulación. Este es el cambio más importante en las bandas de absorción.

Análisis IR de los monómeros irradiados abajo de su punto de gel (rg).

Debe ser señalado que no se puede estudiar por análisis IR clásico ningún cambio estructural en los monómeros irradiados antes de su punto de gel (ver espectro 11b, 12b y 15b) porque su espectro no

Fig. 11. Espectros infrarrojos de algunas muestras de PGBAC. (a) espectro IR de PGBAC puro; (b) espectro IR de PGBAC irradiado a dosis inferiores a la dosis de iniciación de gel, $D = 63.5 \text{ KGy} < D_{rg}$ a una $I = 3 \text{ KGy/h}$ en vacío ; (c) espectro IR del gel extraído del monómero bruto irradiado (en vacío , 3 Kgy/h , $D = 500 \text{ kGy}$).

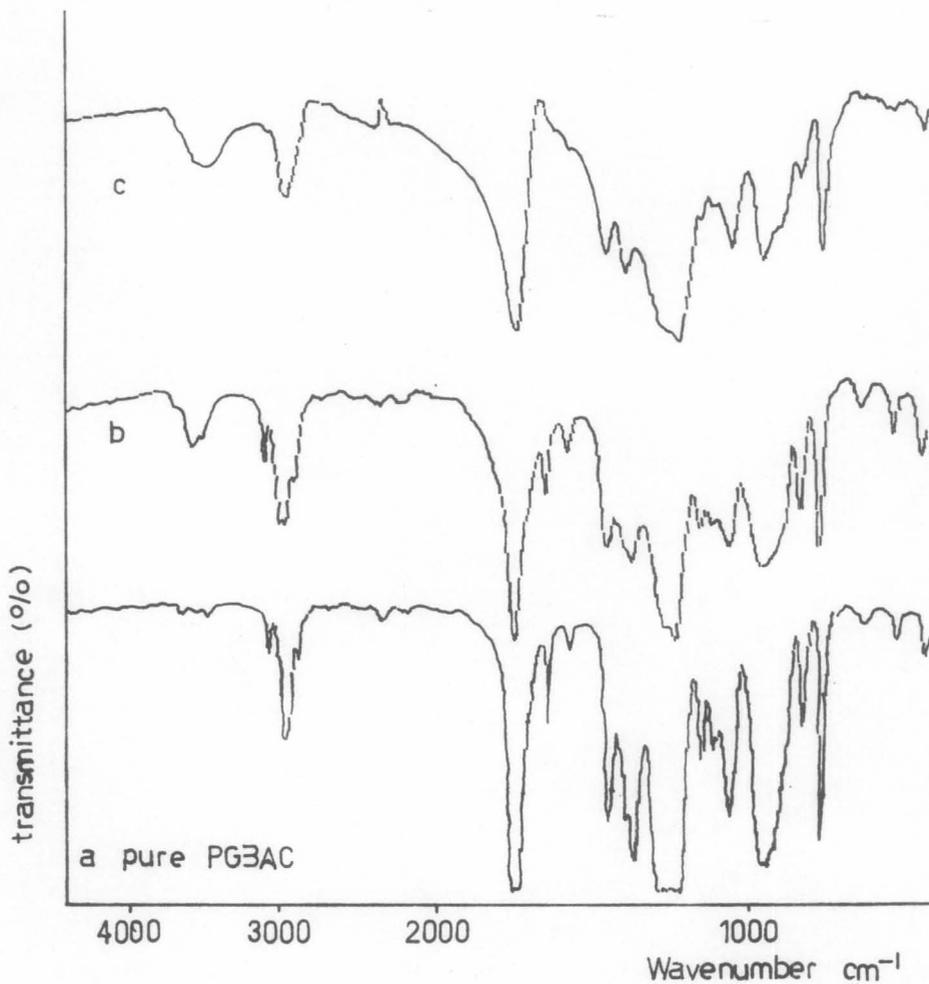


Fig. 12. Espectros infrarrojos de algunas muestras de MEGBAC. (a) espectro IR de MEGBAC puro; (b) espectro IR de MEGBAC irradiado a dosis inferiores a la dosis de iniciación de gel, $D = 6.5$ KGy, $I = 3$ KGy/h, en vacío; (c) líquido extraído del MEGBAC bruto irradiado, $D = 359$ KGy, $I = 3$ KGy/h, en vacío ; (d) líquido extraído del MEGBAC bruto irradiado, $D = 510.4$ KGy, $I = 6.7$ KGy/h, en vacío.

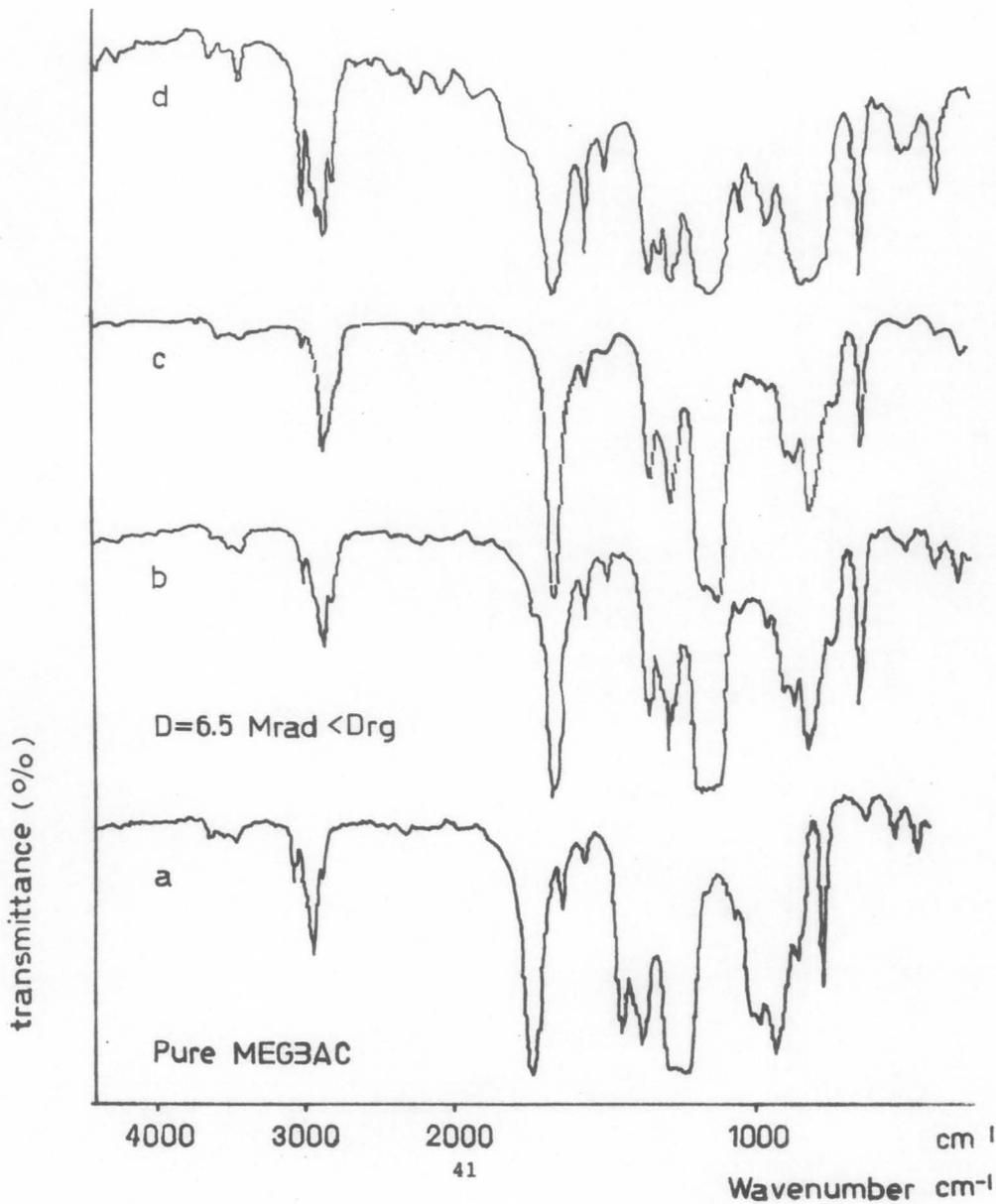


Fig. 13. Espectros IR de algunos geles de MEGBAC obtenidos por irradiación gamma en vacío a una $I = 3$ KGy/h. (a) gel bruto de MEGBAC. Se obtuvo después de $D = 270$ KGy; (b) Fracción gel extraída del gel bruto de MEGBAC irradiado a 270 KGy. (c) gel bruto de MEGBAC. se obtuvo después de $D = 450$ KGy; gel extraído del gel bruto de MEGBAC el cual se obtuvo por irradiación a 45 KGy.

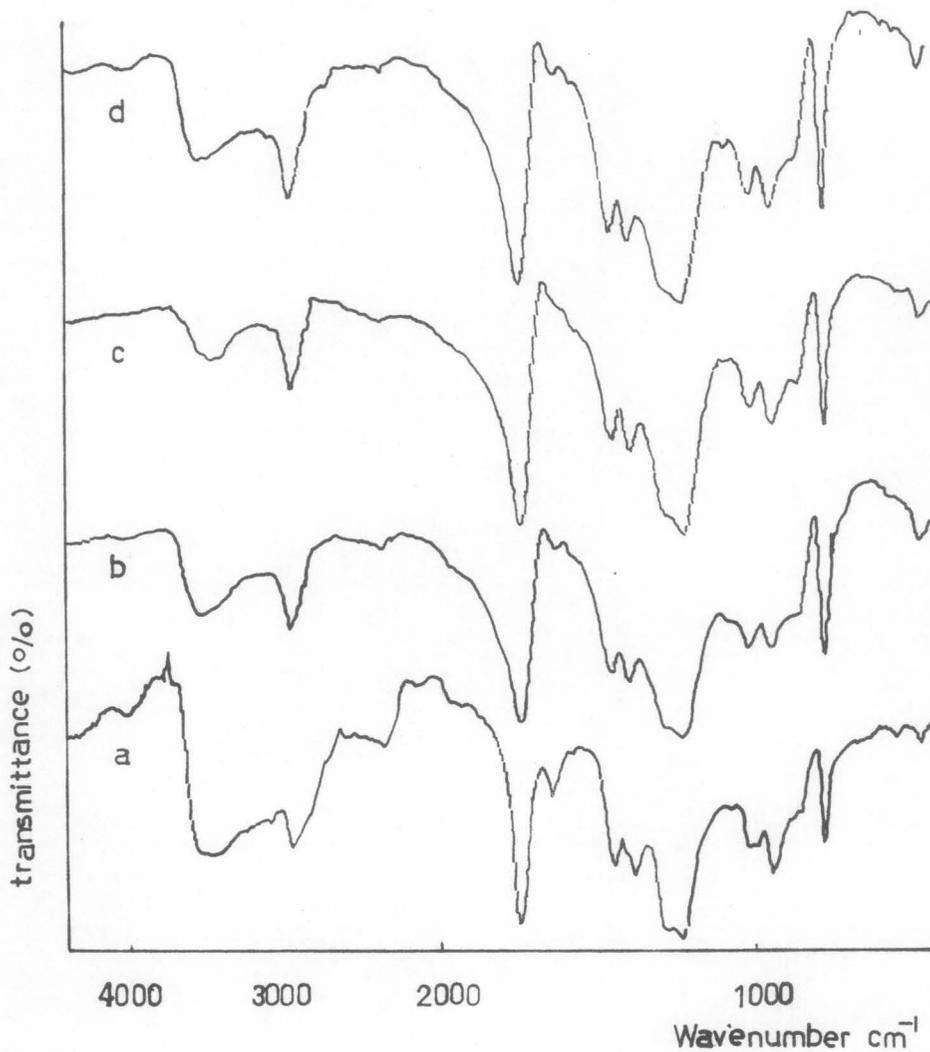


Fig. 14. Espectros infrarrojos de algunas muestras de TACG. (a) espectro IR de TACG puro; (b) espectro IR de TACG irradiado abajo de su punto de gel, D = 23 KGy, I = 3 KGy/h en vacio.

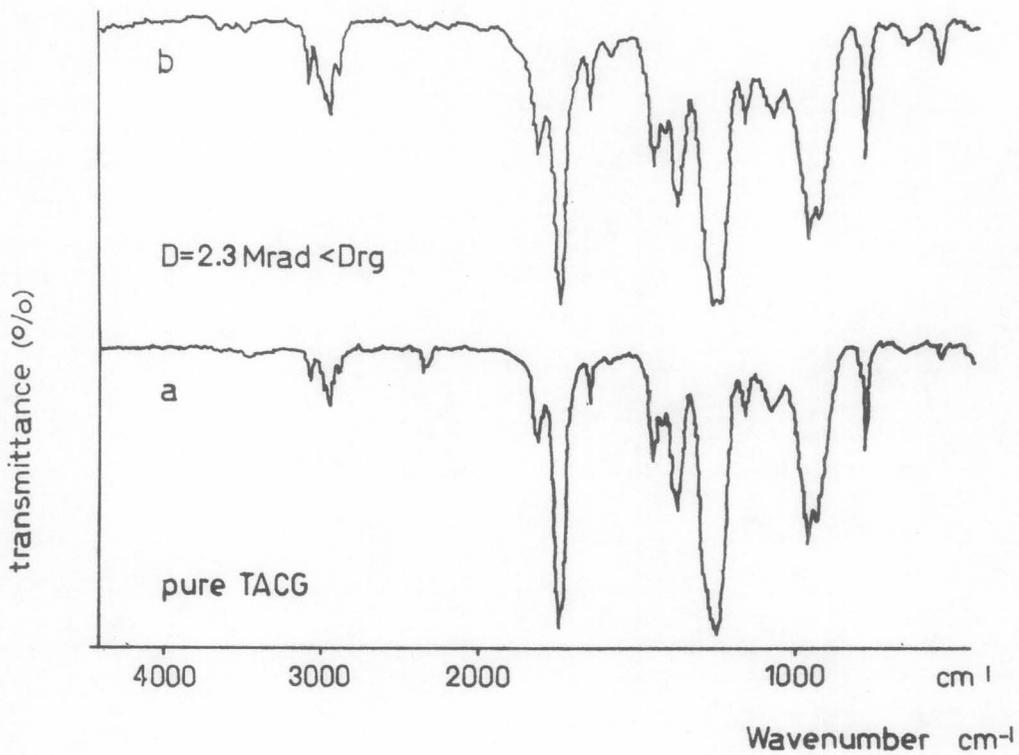
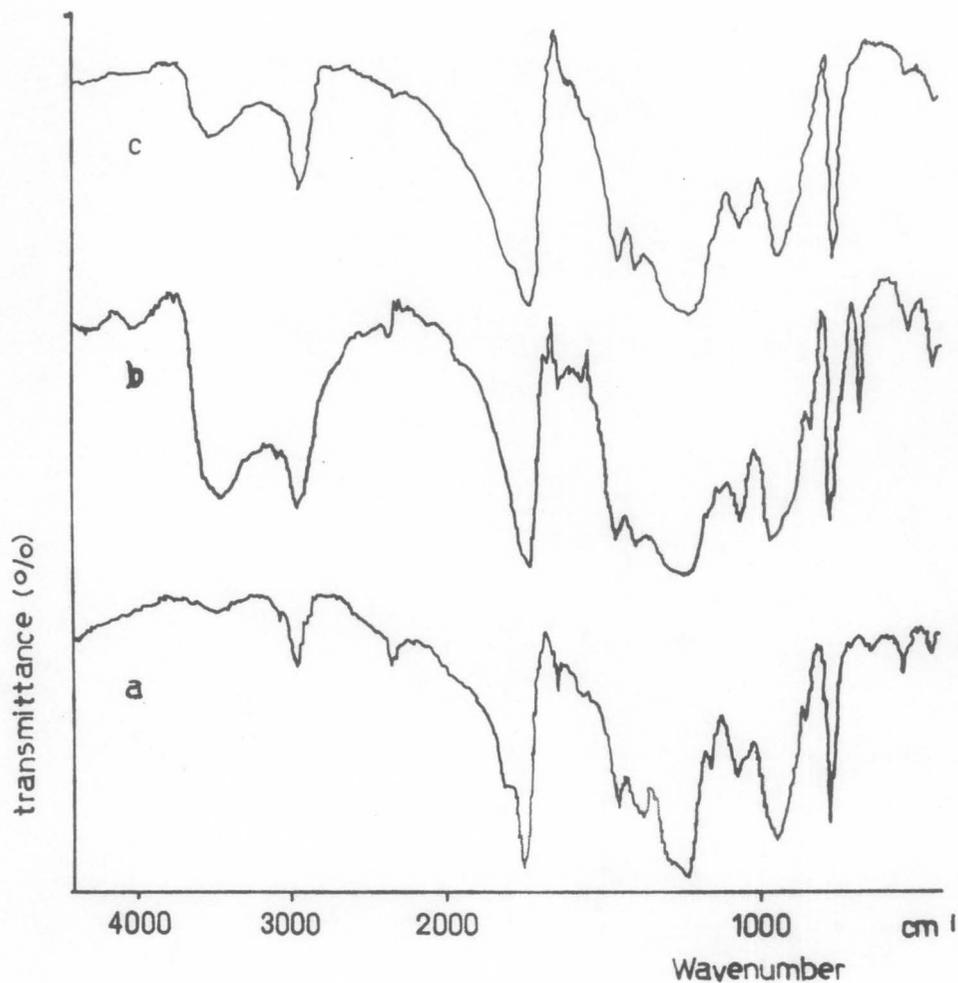


Fig. 15. Espectros infrarrojos de algunas muestras de TACG irradiadas en vacío a una $I = 3$ KGy/h. (a) gel bruto de TACG irradiado a 30 KGy, (b) Polímero ramificado TACG (= fracción sol) se obtuvo después de 30 KGy; (c) TACG gel extraído del gel bruto de TACG el cual se obtuvo después de 100 KGy.



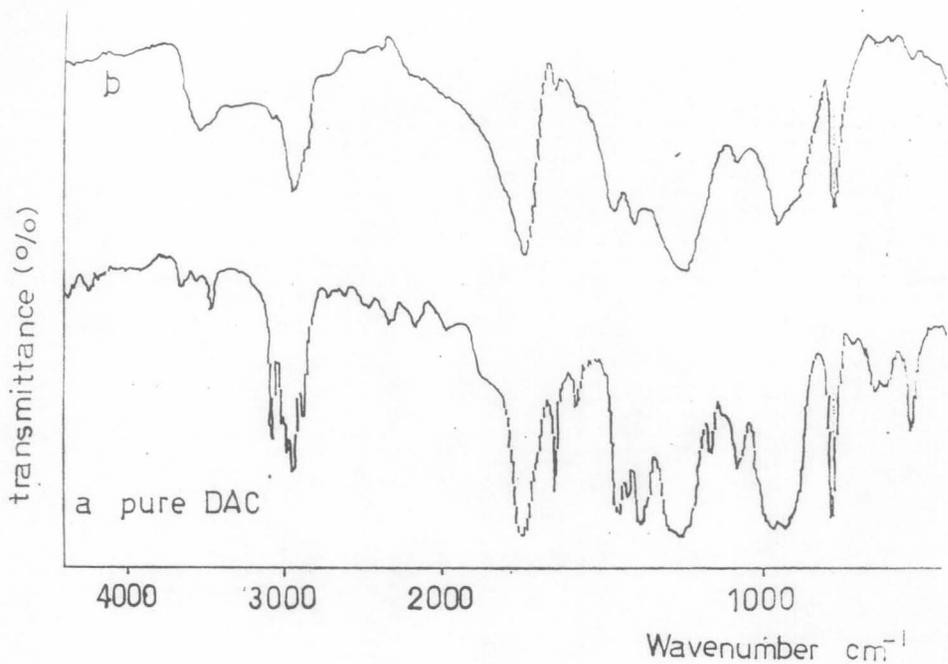


Fig.16 . Espectros IR de algunas muestras de DAC irradiadas. (a) espectro IR de DAC puro; (b) DAC gel extraído del gel bruto de DAC el cual se obtuvo después de 962.7 KGy a 3 KGy/h en vacío.

tiene bandas de absorción que sean diferentes de aquellas de los monómeros puros (ver espectro 12a,13a y 15a). Esto se debe a que a ésta dosis, el porcentaje del monómero que ha reaccionado no es suficiente para producir cambios visibles en su espectro.

Análisis IR de monómeros irradiados después de su punto de gel.

En primer lugar, las muestras irradiadas brutas (sin ningún tratamiento de purificación) fueron analizadas por el método IR. Como puede verse en el espectro 15 a,c del TACG bruto irradiado (I = 0.3 Mrad, D = 3, 10 Mrad, vacío) todas las bandas de absorción son más anchas que aquellas del espectro del monómero puro. Además las bandas de absorción a 1648 cm^{-1} , 3087 cm^{-1} gradualmente van desapareciendo con el incremento del grado de reticulación (incremento de la dosis de radiación). Por otra parte los tres pequeños picos de 3600 a 3400 cm^{-1} en el TACG puro son reemplazados por un pico ancho entre 3560 y 3450 cm^{-1} en el espectro del gel obtenido como si fuera un pico de absorción de un grupo hidroxilo. Además, debe señalarse que el área bajo la banda de absorción a 1648 cm^{-1} es proporcional al contenido de los dobles enlaces de los alilcarbono-carbono dentro de la muestra, por ésta razón los cambios cuantitativos y cualitativos de insaturación de la muestra irradiada puede ser estudiada por FTIR y probablemente por el método de espectroscopia RAMAN que puede mostrar qué tan rápido o qué tan lento van desapareciendo los enlaces C = C .

Análisis IR de la fracción del líquido extraído de los monómeros irradiados.

Por otro lado , como puede verse del espectro de los líquidos extraídos residuales sus bandas de absorción son las mismas que aquéllas de los monómeros puros como puede apreciarse en los espectros del MEGBAC puro y líquido extraído del MEGBAC irradiado (en vacío a $\dot{\gamma} \approx 0.3$ y 0.67 Mrad/hr, $D = 35.9$ y 51.04 Mrad), fig. 12 a, c, d. De estos espectros se puede concluir que hay principalmente monómero sin reaccionar y probablemente oligómeros que están mezclados con la red formada (fracción gel extraída) y polímeros ramificados (fracción sol) en el monómero bruto irradiado.

Análisis IR de la fracción sol extraída de los monómeros irradiados (polímeros ramificados).

Los espectros IR de los polímeros ramificados se registraron cuando fué posible. Tal fué el caso del sólido POLITACG ramificado. Este fue precipitado como un polvo sólido blanco del líquido filtrado extraído perteneciente al TACG que fué irradiado al vacío a una $I \approx 0.3$ Mrad/hr. y $D = 3$ Mrad. Como cualquier otro espectro polimérico sus picos son más anchos que aquellos del monómero puro ver espectro No. 14a y 15b, debe señalarse que solo los picos a 1648 y 3080 cm^{-1} son menos intensos debido a la conversión del enlace $C = C$ a un enlace $C - C$ durante la reacción de reticulación , los otros picos no sufren modificación por efecto de la radiación.

Por lo tanto la fracción sol extraída es básicamente polímero ramificado Poli(Poliol(alilcarbonato)) con un cierto número de enlaces $C = C$ alílicos sin reaccionar.

Análisis IR de la fracción del gel extraído.

Las fracciones gel extraídas (contenido de gel) fueron separadas por extracción de los monómeros irradiados como un polvo blanco insoluble. Los espectros IR fueron registrados algunos de ellos se muestran en los espectros fig. 13a,b,c,d. Debe ser señalado que los espectros de monómeros irradiados y gel extraído no tienen diferencia significativa entre ellos. Podemos ver en ambos espectros que los picos a 1648 cm^{-1} gradualmente van desapareciendo con el incremento de la dosis irradiada hasta que éstos picos se desvanecen cuando se forma el 100% de gel.

Tal resultado muestra que la fracción gel es una red de Poli(poliol(alilcarbonato)) formada por la unión sucesiva de las moléculas individuales de monómeros poliol(alilcarbonato). Además la existencia o ausencia de los enlaces C = C alílicos residuales dentro de la red pueden ser vistos en estos espectros IR.

Finalmente, de acuerdo con los análisis IR de todas las fracciones extraídas los monómeros irradiados es una mezcla de los siguientes compuestos: Redes, polímeros ramificados, monómero sin reaccionar.

Puede también haber oligómeros y productos por descomposición. El primero no puede ser identificado por análisis IR porque su espectro tiene las mismas bandas de absorción que las del monómero puro. Si se forman productos por descomposición su concentración tiene que ser bastante pequeña porque en el espectro IR de la muestra irradiada no podrán distinguirse las bandas de absorción de otros enlaces como C = O de cetonas, etc.

6.5 Caracterización por GPC de las fracciones solubles.

a) GPC de las muestras irradiadas abajo de su punto de gel (rg).

Los cromatogramas registrados de monómeros alilcarbonato que

fueron irradiados a dosis más bajas que aquellas correspondientes a rg (en vacío) no presentan picos de oligómeros tampoco polimeros sin reticular (polímero ramificado o fracción soluble (sol)). Por lo tanto, de los resultados de análisis IR y GPC de las muestras irradiadas abajo de su punto de gel puede concluirse que monómeros irradiados a dosis inferiores a la de iniciación de gel son monómeros sin reaccionar. Además es observado que los monómeros poliol(alilcarbonato) no sufren otras reacciones secundarias homolíticas a tales dosis de irradiación. Parece ser que los efectos de irradiación gamma en los monómeros poliol (alilcarbonato) abajo de su punto de gel es solamente excitar un cierto número de moléculas individuales.

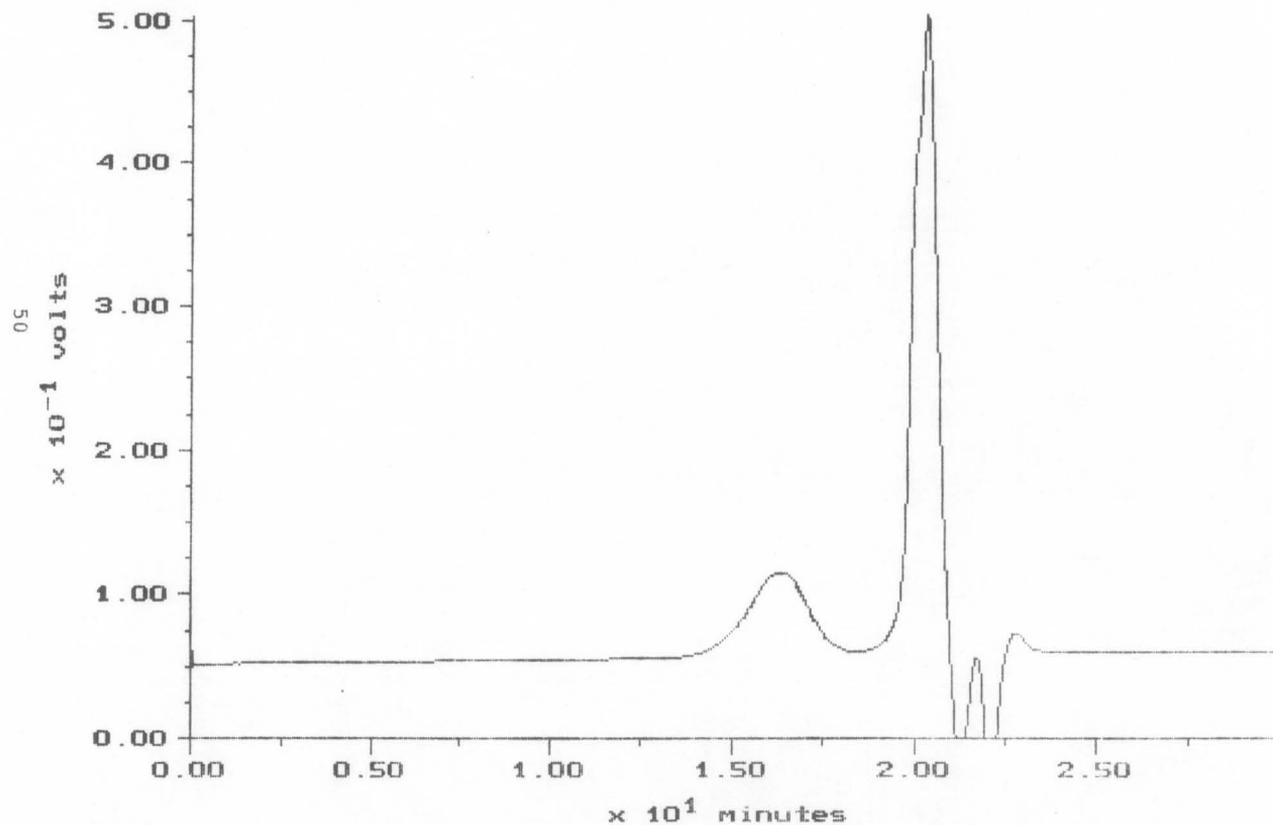
b) GPC de las fracciones líquidas extraídas de los monómeros curados irradiados abajo de sus puntos de gel.

La fracción líquida extraída fué separada de las redes que fueron formadas a dosis más altas que aquellas de sus puntos de iniciación de gel.

Como un ejemplo en la figura 17 se muestra el cromatograma de la fracción líquida de DAC curado irradiado al vacío a una $I \approx 0.3$ Mrad/hr y $D = 96$ Mrad. Se ven dos picos con área diferente, el pico más grande corresponde al monómero sin reaccionar y el pico más pequeño y ancho corresponde al polímero sin reticular.

Además en la tabla 3, se muestran algunos conjuntos de datos de \bar{M}_n , \bar{M}_w , I , % gel, obtenido por análisis GPC para tres fracciones líquidas, extraídas, residuales de DAC curado a tres diferentes grados de reticulación.

Fig. 17. Cromatograma (GPC) de la fracción del líquido extraído del gel de DAC irradiado en vacío a una $I = 0.3$ Mrad/h y $D = 96$ Mrad.



Se dedujo de estos resultados que hay dos componentes en la fracción líquida extraída: El primero es el monómero sin reaccionar y el segundo componente es un policarbonato polidisperso sin reticular el cual está siempre presente a concentraciones más bajas que el primero. Debe ser señalado que el policarbonato sin reticular tiene una distribución al azar como todos los procesos estadísticos de polimerización.

Tabla 3. GPC parámetros para tres fracciones líquidas extraídas de geles formados a tres diferentes grados de reticulación (a,b,c). La intensidad de radiación usada durante su irradiación al vacío fué 0.3 Mrad/hr.

Dosis de cura	Contenido de			
Mrad.	% de gel.	$I=\bar{M}_w/\bar{M}_n$	\bar{M}_w	\bar{M}_n
a) 52	68.6	1.96	207982	106016
b) 96	92	1.99	97634	49070
c) 100*	96	2.27	178208	78179

* Intensidad de radiación 0.67 Mrad/hr

6.6 Análisis centesimal de los monómeros irradiados.

En las siguientes tablas 4 - 7 se muestran los resultados del microanálisis de algunos de los monómeros puros como TACG, MEGBAC, DPGBAC y DAC que fueron sintetizados y también se muestran los resultados respectivos de los monómeros parcialmente curados y totalmente curados obtenidos por radiación gamma al vacío a diferente intensidad de dosis de 0.3 y 0.67 Mrad/hr.

Como puede ser visto los geles extraídos de monómeros parcialmente curados y totalmente curados así como el gel bruto curado tienen la misma composición química que aquellos de su monómero puro de los cuales fueron formados. Por lo tanto la red está formada por

moléculas de monómeros los cuales están enlazados entre sí en una estructura de tres dimensiones.

Tabla 4. Composición centesimal del TACG puro y TACG curado por radiación gamma al vacío a una intensidad de radiación de 0.3 Mrad/hr.

Compuesto	Dosis de cura. (Mrad)	% Gel ¹	% C	% H	% O
TACG teórico	-----	-----	52.32	5.85	41.82
TACG sintetizado.	-----	-----	51.71 ^b	5.81 ^a	42.418
TACG gelatinoso ^j	3	20.87	-----	-----	-----
TACG gel ^j claro	10	78.95	52.09	5.87	41.92
TACG gel ^j duro y "amarillo"	20	99.37	-----	-----	-----
TACG gel ^j duro color ambar	25	97.30	51.39 ^c	5.78 ^c	42.44 ^c

TACG (C₁₅H₂₀O₉); a) % E < 1% , b) % E = 1% , c) % E < 1.7%

1) % de gel contenido en el TACG curado, extraído por THF.

j) TACG bruto irradiado.

Tabla 5. Análisis² elemental del MEGBAC puro, redes de MEGBAC extraídas; curadas por radiación gamma en vacío a diferentes dosis e intensidades de radiación.

Compuesto	Intensidad I Mrad/hr	dosis de cura Mrad	contenido ¹ de gel (%)	%C	%H	%O
MEGBAC th puro	--	--	--	52.16	6.13	41.72
Gel claro extraído.	0.3	35.9	61.9	51.99	6.08	41.80
Gel extraído amarillento.	0.3	45	98	52.30	6.11	41.60
Gel claro extraído.	0.67	51.07	90.3	52.12	6.12	41.76



- 1) % del contenido de gel en el MEGBAC curado. Fué extraído por THF.
- 2) eL % error en todos los valores experimentales es de 0.8 % th = teórico.

Tabla 6. Análisis elemental del DPGBAC puro y redes de DPGBAC extraídas curadas; por radiación gamma en vacío e intensidad de radiación de 0.3 Mrad/hr.

Compuesto	dosis de cura (Mrad)	% Gel ¹	% C	% H	% O
DPGBAC th.	--	--	52.62	7.33	37.05
DPGBAC synth.	--	--	55.23 ^a	7.44 ^b	37.33
DPGBAC Gel ^j amarillento.	60	99.40	55.63 ^a	7.53 ^c	37.22 ^a

DPGBAC (C₁₄H₂₂O₇); th = teórico; synth. = sintetizado.
% E = % error.

- a) % E < 1
- b) % E < 1.5
- c) % E < 2.7

i) % de gel contenido en el DPGBAC curado. Fue extraído por THF.
j) Apariencia del producto bruto irradiado.

Tabla 7 Análisis elemental de DAC puro y redes de DAC parcialmente curadas por radiación gamma en vacío.

Compuesto	Intensidad I	dosis de cura Mrad.	% de gel ^o contenido	% C	% H	% O
DAC puro th.				59.15	7.08	33.77
Gel duro y claro (extraído).	0.3	96.27	91	58.28 ¹	7.15 ²	34.57
Gel duro y claro (extraído).	0.3	105	92	57.93 ³	7.08	34.99
Gel duro y claro (extraído).	0.67	120	88.4	58.85 ⁴	7.15 ²	34.00
Gel bruto duro y claro	0.67	120		59.28 ⁴	7.21 ⁵	33.51

DAC $C_7H_{10}O_3$ $M_w = 142$; th. = teórico.

*) % de gel contenido en el gel curado. Fue extraído con THF.

- 1) % E = 1.49
- 2) % E = 0.9
- 3) % E = 2
- 4) % E = < 1
- 5) % E = 1.8

CONCLUSIONES.

REDES DE POLIALILCARBONATO FORMADAS POR POLIMERIZACION POR RADIACION GAMMA.

De TACG, DEGBAC, PGBAC, MEGBAC, DPGBAC y DAC fueron formadas diferentes redes de policarbonato por una polimerización por radiación gamma vía reticulación por radicales libres. Se obtuvieron con diferentes rendimientos de contenidos de gel (al rededor del 100% de gel). Sin embargo cuando se encontró altos rendimientos de gel formado ($\geq 95\%$ de gel), los geles se tornan amarillentos con un color semejante al ámbar, etc. De los poli(alilcarbonato) el trialilcarbonato de glicerol fue el más reactivo, mientras que el menos reactivo resulto ser el dialilcarbonato (DAC). La reticulación de los monómeros poli(alilcarbonato) requiere de dosis de irradiación más altas que las requeridas para la reticulación de monómeros poli(acrilicos) debido a sus diferentes reactividades.

CARACTERISTICAS DE RETICULACION POR RADIACION GAMMA.

De acuerdo a los análisis IR, GPC y sol-gel se estableció lo siguiente:

1.- La irradiación gamma al vacío de los monómeros alilcarbonato a dosis más bajas que aquellas de la dosis de formación de gel no produce ningún efecto cuantitativo o significativo en ellos.

2.- El gel bruto irradiado es una mezcla de tres fracciones:

a) gel o polímero reticulado ; b) polímero sin reticular o polímero ramificado; c) una mezcla de compuestos de bajo peso

molecular como monómeros sin reaccionar y probables sub-productos de algunas reacciones de descomposición de los monómeros estos últimos deben estar presentes en muy baja concentración. El porcentaje de las dos últimas fracciones (b y c) decrece con el incremento de gel formado. Así la desaparición de insaturaciones en el gel bruto irradiado no es exactamente proporcional al porcentaje del gel formado.

3.- A la intensidad de dosis y dosis empleadas los monómeros alilcarbonato polimerizan en lugar de sufrir descomposición.

4.- El análisis elemental y el espectro IR de geles brutos y geles extraídos muestran que estos son monómeros reticulados.

5.- La irradiación gamma en aire de los monómeros poliol(alilcarbonato) produce polimerización heterogénea vía radical libre . El oxígeno atmosférico inhibe la reacción de reticulación inclusive aumenta la descomposición del monómero.

BIBLIOGRAFIA

1. J.E. Wilson. Radiation chemistry of monomers, polymers and plastics. Marcel Dekker inc., USA(1974).
2. A. Chapiro. Radiation chemistry of polymers systems. John Wiley & sons.. Great Britain (1962).
3. J.W. Spinks - J. Woods., An introduction to radiation chemistry. John Wiley & sons., USA (1964).
4. A. Charlesby. Atomic radiation and polymers. Pergamon Press, Great Britain (1960).
5. D.W. Clegg & A.A. Collyer. Irradiation effects on polymers. Elsevier Applied Science. (1991).
6. Encyclopedia of Polymer Sci. & technology: Wiley Interscience; V.1, p.750 - 759 and 785 - 803, 1964.
7. Lorkowski, H. J. ; Wigant, L. ; Plaste und Kautschuk V.20 nll Nov. 1973 p. 818 - 822 (1973).
8. Renzi, Fiorenzo ; Rivetti, Franco ; Romano, Ugo ; European Pat. Appl. ; EP321057 A1 ; July, 21 (1989).
9. Anton A. Spycher, Bigflats, N.Y. ; U.S., PAT. 4, 227, 950; Oct. 14, 1980.
10. Dial, W. R. , W. E. Bissinger, B. J. Dewitt, and F. Strain; Ind. Eng. Chem, 47, 2447 - 2451 (1955).
11. Nathan D. Field, U.S., Pat. 3,497,478 ; Feb. 24, 1970.

12. Robert H. Tang ; U.S. Pat. 4,686,266 ; Aug. 11, 1987.
13. Irving E. Muskat and Franklin Strain ; U.S., Pat. 2,370,565; Feb. 27, 1945.
14. Carlos García A, Optimización de la síntesis de monómeros alilcarbonato, tesis, Esc. de Ciencias Quím. BUAP, 1992, Puebla, México.
15. D. López V., G. Burillo; ACS SYMP. S. 475 : 262 - 270, 1991.
16. D. López V., G. Burillo ; ABS. PAP ACS 202 (Aug): 131, 1991.
17. A. K. Kalkar, Shankar Kundagol, Suresh Chano and Subhas chandra ; Radiat Phys. Chem. Vol. 39, No. 5 pp. 435 - 442, 1992.
18. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. R. Soc. A , 244, 367, (1959).
19. Standard Spectra Collection ; Sadtler Research Laboratories. Editors and Publishers.
20. Omar M. Buazza, UV-photoinitiated polimerization of Styrene and diethyleneglycol bis(allylcarbonate) by aromatic carbonyl compounds, thesis, University of Louisville, 1987 (USA), p. 107.
21. Delia López V., Rosalío Esparza, Guillermina Burillo and A. Charlesby ; "Crosslinking of Polyallylcarbonates by Gamma Radiation", por publicar.



22. Delia López V., Jorge Pérez P. y Carlos García A.;
"Optimización de la Síntesis de Monómeros
Poliolalilcarbonato", Rev.Soc.Quím.Méx. Vol.35 No.5
(1991), pag. 215-221.