



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMENES Y DEFENSIONES
FAC. DE QUIMICA

**IRRADIACION DEL COPOLIMERO
METILMETACRILATO-CO.2N,N,DIMETILAMINO
ETILACRILATO(MMA-Co-DMAEA) CON RAYOS
GAMMA (γ) Y ELECTRONES(e).**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
MIGUEL ANGEL GUTIERREZ ESTRADA



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso


DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

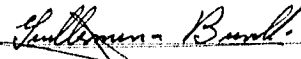
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

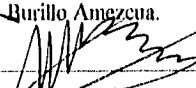
PRESIDENTE: _____


Dr. J. Manuel Navarrete Tejero.

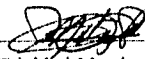
VOCAL: _____


Dra. Guillermina Burillo Amezcua.

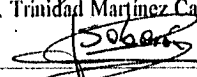
SECRETARIO: _____


M.C. Luis Cabrea Mosqueda.

1er. SUPLENTE: _____


M.C. Trinidad Martínez Castillo.

2do SUPLENTE: _____


M.C. Martín Jesús Soberón Mobarak.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: INSTITUTO DE CIENCIAS
NUCLEARES DE LA (UNAM) CIRCUITO EXTERIOR, CIUDAD
UNIVERSITARIA.

GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

ASESORA: _____

TAKESHI OGAWA MURATA

SUP. TECNICO: _____

MIGUEL ANGEL GUTIERREZ ESTRADA.

SUSTENTANTE: _____

DEDICATORIA

A MI HERMANA . MARY CARMEN GUTIERREZ ESTRADA.

En Tu Memoria (1968-1993).

EN NOMBRE DE TU FAMILIA:

*Existe en nuestro corazón un gran dolor,
y nos hace creer de tal manera que nos
da un concepto tan alto del universo.*

*Y que después de haberlo sufrido no lo
cambiaremos por todas las alegrías de la
tierra. (A)*

A MIS HERMANOS:

VERONICA GUTIERREZ ESTRADA.

Ha sido mucho tiempo el que hemos compartido momentos tanto gratos como difíciles, pero lo más importante no es lo que tenemos, sino como lo hemos conseguido, y teniéndote como un gran ejemplo de éxito y superación, te dedico éste trabajo con gran cariño.

JOSE GUTIERREZ ESTRADA.

Te dedico con gran cariño éste trabajo, que sin duda es importante para mí; el poder compartir detalles no solo como hermano, también como amigos, el tratar de ser un buen hermano y un excelente compañero.

A MIS PADRES:

CONCEPCION ESTRADA AMARO

Con especial cariño dedico ésta tesis que con grandes sacrificios y empeño he realizado en esta etapa de mi vida, a quien no solo se comporta como madre ejemplar, sino que es la mejor de las amigas que he tenido, y de lo cual me hace sentir un profundo orgullo.

JOSE GUTIERREZ ARREDONDO.

De los propósitos que me he fijado, es de ser todo un triunfador, el tener a un gran maestro; que con su experiencia y excelente visión, me ha aconsejado y orientado sobre la vida, lo cual me hace ser privilegiado y estar orgulloso.

Un gran ejemplo de ser todo un triunfador.

A MIS ABUELOS:

JOSE GUTIERREZ GUERRERO.

EVODIA ARREDONDO.

A MIS COMPAÑEROS:

JESUS OROZCO CORTEZ

PEDRO PLATA HERNANDEZ.

VERONICA PEREZ BRIONES:

Te dedico éste trabajo, que es la culminación de mi carrera; el haberte encontrado en mi camino es importante para mi. Gracias a tus talentos y consejos he podido llegar a dicha meta. Te quiero agradecer no solo por ser una gran amiga, sino por ser la compañera de mi vida.

A G R A D E C I M I E N T O :

QUIERO AGRADECER A TODAS LAS PERSONAS QUE, DE ALGUNA MANERA, ME ORIENTARON Y APOYARON DURANTE LA REALIZACION DE MI TESIS; YA QUE ME PERMITIO ALCANZAR LA META DESEADA, ASI MISMO AGRADECER AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA POR EL APOYO BRINDADO DURANTE EL DESARROLLO DE LOS PROYECTOS Nos.0312E Y 1667E, A LA SECCION DE QUIMICA DEL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, AL INSTITUTO EN INVESTIGACIONES EN MATERIALES POR EL ESTUDIO ANALITICO QUE ME PERMITIERON REALIZAR DE LOS COPOLIMEROS, A LA PROFESORA ERNESTINA CERVERA, AL DR. GERARDO CANIZAL POR SUS OBSERVACIONES, A LA DRA. DELIA LOPEZ, AL Q. PEDRO PLATA HERNANDEZ, A LA PROFESORA VERONICA PEREZ BRIONES POR EL GRAN APOYO E INTERES QUE DEMOSTRARON DURANTE EL DESARROLLO DE MI TESIS.

QUIERO AGRADECER DE UNA MANERA MUY CORDIAL Y ESPECIAL A LA DOCTORA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA Y AL DR. TAKESHI OGAWA; POR SU GRAN PACIENCIA, SENCILLEZ Y APOYO QUE ME OTORGARON, ASI COMO A SUS SABIOS CONSEJOS DURANTE LA DIRECCION DE MI TESIS.

CONTENIDO

CAPITULO I INTRODUCCION.

CAPITULO II GENERALIDADES.

1- POLIMEROS.

A. POLIMERIZACION.

B. MECANISMOS DE POLIMERIZACION.

2- COPOLIMEROS.

3- QUIMICA DE RADIACIONES.

A. INTERACCION DE LA RADIACION CON LA MATERIA.

B. IRRADIACION DE POLIMEROS.

4- CAMBIOS EN LAS PROPIEDADES QUIMICAS DE LOS POLIMEROS
POR EFECTO DE LA RADIACION.

5- DOSIMETRIA.

CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL.

1- PREPARACION DE MUESTRAS PARA SU IRRADIACION.

A- FORMACION DE PELICULAS DE (MMA-Co-DMAEA).

2- IRRADIACION DEL COPOLIMERO (MMA-Co-DMAEA)

METILMETACRILATO-Co-2(N,N,DIMETILAMINOETILACRILATO
CON RAYOS GAMMA (γ) Y ELECTRONES (e^-).

A. ANALISIS DE SOL-GEL.

CAPITULO IV RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

REFERENCIAS.

INDICE

CAPITULO

I	INTRODUCCION	1
II	GENERALIDADES	
	Polímeros.	4
	Estructura básica y clasificación de los polímeros.	9
	Mecanismos de polimerización.	14
	Copolímeros.	15
	Química de radiaciones.	18
	Radiactividad y formas de desintegración.	21
	Interacción de la radiación con la materia.	26
	Interacción de la radiación con compuestos orgánicos.	29
	Irradiación de polímeros.	32
	Ingerto de polímeros por radiación.	36
	Cambios en las propiedades químicas de los polímeros por efecto de la radiación.	37
	Reticulación y degradación.	37
	Mecanismos de reticulación y degradación.	44
	Dosimetría.	48
III	DESARROLLO EXPERIMENTAL	
	Preparación de las muestras para su irradiación.	51
	Determinación del peso molecular por viscosimetría.	53
	Irradiación del copolímero (MMA/DMAEA) con rayos gamma y electrones.	57
	Equipo utilizado.	59
IV	RESULTADOS Y CONCLUSIONES	
	Análisis elemental.	61
	Cálculo del peso molecular de las muestras iniciales.	62
	Viscosidades.	63
	Reticulación para los diferentes sistemas.	65
	Análisis termogravimétrico (TGA).	80
	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	81
	Espectroscopia (RMN-H).	88
	Análisis dinámico mecánico (DMA).	89
	Conclusiones.	99
	Referencias.	100

CAPITULO I

INTRODUCCION

Los efectos de la radiación en polimeros han sido estudiados hasta ahora por numerosos investigadores, encontrandose dos efectos predominantes como son: a)La reticulación o entrecruzamiento de las cadenas poliméricas que lleva a cambios benéficos en sus propiedades físicas y químicas, como es una mayor resistencia a la temperatura a la disolución por solventes, mayor rigidez etc.

b)La degradación o rompimiento de los átomos de la cadena principal del polímero que lleva a un deterioro en sus propiedades tanto químicas como físicas y a una disminución en el peso molecular del polímero.

Se conoce que estos 2 efectos se producen simultáneamente en la mayoría de los polímeros, pero que predomina una de ellas dependiendo de factores como: Atmósfera de irradiación, peso molecular del polímero, estado físico de la muestra, intensidad de radiación, humedad etc. (Charlesby 1960, Chapiro 1961, Burillo 1991, Schnabel 1961).

Entre los polimeros que sufren únicamente degradación sin importar las condiciones de radiación, esta el polimetil metacrilato (PMMA). Su degradación ha sido estudiada por Moor(1991), Charlesby (1960), Chapiro (1961), Maring (1991) y otros.

El poliestireno es un polímero en que predomina la reticulación o degradación dependiendo de las condiciones de irradiación (López 1993, Shanabel 1981), aunque la dosis de radiación necesaria para formar gel (polímero entrecruzado, insoluble en su solvente habitual) es muy alta debido a la

estructura aromática de éste.

El polimetilmetacrilato (PMMA) y el poliestireno (PS) tienen un gran campo de aplicación en la industria debido a sus excelentes propiedades; facilidad de procesado y transparencia, para mejorar algunas de sus propiedades, como por ejemplo: su resistencia al impacto en el caso del estireno o aumentar su absorción al agua, se han formado copolímeros de estos compuestos. Los efectos de la radiación en copolímeros han sido escasamente estudiados. En particular los copolímeros de PMMA, y de PS con DMAEA son importantes ya que no se sabe cual será el comportamiento por efecto de la radiación de un copolímero, en el cual uno de los co-monómeros se reticula fácilmente como es el caso de las poliamidas o acrilamidas y otro es el MMA que se degrada por efecto de la radiación.

Los polímeros vinílicos que contienen o están formados por grupos de N,N,dimetilaminoalquil, como las amidas, son polímeros de interés por que son miscibles con gran variedad de sólidos orgánicos, así como el ácido benzóico, diacetileno, haluros orgánicos, etc. y por lo tanto pueden ser polímeros huéspedes para materiales orgánicos funcionales. Frecuentemente los homopolímeros son muy higroscópicos cuando se mezclan con ácidos o haluros, por lo que es necesario utilizar copolímeros con monómeros menos hidrofílicos, en donde uno de ellos es hidrofóbico como es el caso del MMA. No existen estudios sobre el efecto de la radiación en estos copolímeros. La reticulación de estos copolímeros solos y formando sales con compuestos orgánicos funcionales no se ha estudiado lo suficiente hasta ahora y sus mecanismos no están del todo comprendidos.

En la presente tesis se describe el comportamiento del copolimero Metilacrilato-Co-2,N,N-Dimetilaminoetilacrilato, (MMA/DMAEA) estos se prepararon y fueron irradiados con un acelerador de electrones (Van de Graff de 2 Mev. proveniente de High Voltage Engineering Corporation.) y con rayos γ , provenientes de una fuente de Co^{60} (Gamma beam 651-PT de Nordion Canada Co.). Su comportamiento de degradación y reticulación fué estudiado y se reportan los resultados obtenidos.

Se describe también de una manera detallada el efecto que sufre el copolimero (MMA/DMAEA) cuando se irradia con rayos γ y electrones, utilizando diferentes dosis de radiación y en diferentes proporciones del copolimero.

Se ha observado en los copolímeros de MMA con dimetilamino propilacrilamida un comportamiento similar excepto para copolímeros con composiciones en donde el MMA se encuentra en proporción menor a 40%, en donde se ha llegado a obtener cerca de 100% de gel a una dosis tan pequeña como 100 kGy (López 1991). También se han estudiado copolímeros de MMA/Etilacrilato en donde se ha encontrado el % de reticulación de 38% pero solo para el caso de composiciones en donde el MMA se encuentra en un 30% y a dosis de 200 kGy (Sánchez 1995).

CAPITULO II

GENERALIDADES

1-POLIMEROS.

Los polimeros son moléculas de dimensiones grandes, cada una constituida por muchas (poli), unidades respectivas (meros) de una molécula más simple llamada monómero. En su sentido más amplio, bajo el nombre genérico de polimeros, quedan inciuidos los plásticos, fibras sintéticas y naturales, hules ó elastómeros, adhesivos, recubrimientos y prácticamente toda la materia vegetal y animal. El hombre pimitivo usó los polimeros naturales para obtener herramientas y armas, pero no fué hasta el siglo XIX, cuando empezó a modificar los polimeros para crear nuevos productos, modificando los materiales poliméricos naturales.

Hasta mediados del siglo pasado, existían un buen número de moléculas conocidas de dimensiones finitas y un número de átomos ilimitados en la mayoría de los casos como: (H_2O , H_2SO_4 etc.). También se encontrarán en los estudios de la Química Orgánica, compuestos más elaborados como la sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$, y el caroteno $C_{40}H_{56}$. Sin embargo, estas susbtancias de origen natural, como la celulosa, el almidón y el hule a pesar de corresponder a composlciones moleculares muy simples, sus propiedades fisicoquímicas eran diferentes de aquellas que tenían fórmulas similares ó idénticas, como por ejemplo: el hule y la celulosa, cuyas fórmulas obtenidas por análisis son respectivamente C_5H_8 y $C_6H_{10}O_5$.

Las estructuras de los polimeros son muy diversas ya que algunas parecen fideos, otras tienen ramificaciones, algunas se asemejan a escaleras de manos y otras son como redes

tridimensionales, esto depende del tipo de monómeros del que está constituido el polímero.

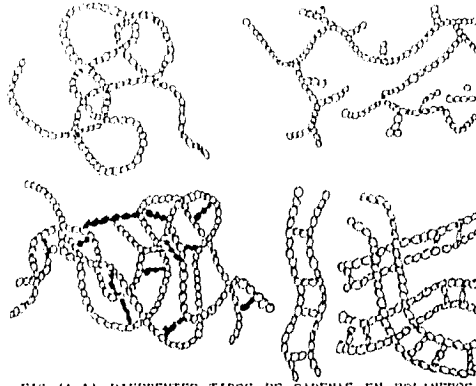


FIG. (1.1) DIFERENTES TIPOS DE CADENAS EN POLÍMEROS.

El primer plástico comercial fué la nitrocelulosa. En 1970 se introdujo al mercado un plástico llamado celuloide. La industria de los polímeros tiene su desarrollo en 1872 con la producción de la celulosa a partir de algodón, ácido nítrico y alcanfor.

En 1902 los polímeros representan una de las ramas más importantes de la industria nacional y mundial.

Actualmente se producen más de 3000 polímeros diferentes. En los últimos 30 años el consumo de estos materiales muestra un índice de crecimiento notable. La investigación constante en este campo, ha permitido desarrollar en la última década nuevos materiales plásticos que de inmediato han sido introducidos al mercado obteniendo así un éxito sorprendente, permitiendo satisfacer las necesidades del consumidor. [1,2]

FUERZA DE UNION EN POLIMEROS

A Las fuerzas de Van Der Waals también se les llama fuerzas de dispersión, presentes en las moléculas de baja polaridad, generalmente hidrocarburos. Estas fuerzas provienen de dipolos transitorios: como resultados del movimiento de los electrones, en cierto instante una porción de la molécula se vuelve ligeramente negativa, mientras que en la región aparece una carga positiva equivalente, así se forman dipolos no permanentes. Estos dipolos producen atracciones electrostáticas muy débiles en las moléculas de tamaño normal, pero en los polímeros, formados por miles de estas pequeñas moléculas, las fuerzas de atracción se multiplican y llegan a ser enormes, como en el caso del polietileno:

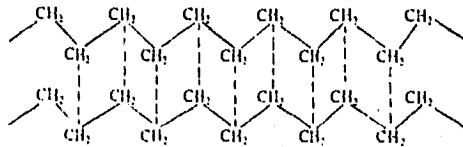


FIG. (1.2) DISTRIBUCION DE LOS ATOMOS DEL POLIETILENO.

Se sabe entonces, que las fuerzas de Van Der Waals son de baja energía y que influyen en algunas características o propiedades de algunos hidrocarburos. Se observa entonces que la temperatura de fusión y la densidad cambian, al aumentar el número de átomos de carbono en la serie de los hidrocarburos. Los compuestos más pequeños son gases a la temperatura ambiente. Al aumentar progresivamente el número de carbonos, los compuestos se vuelven líquidos y luego sólidos, cada vez con mayor densidad y mayor temperatura de fusión hasta llegar por

ejemplo a polietileno con densidades que van de 0.92 g/ml a 0.96 g/ml y temperaturas de fusión entre 105 °C y 135 °C.

FUERZAS DE ATRACCION DIPOLO

Las fuerzas de atracción son debidas a los dipolos permanentes, como el caso de los poliésteres.

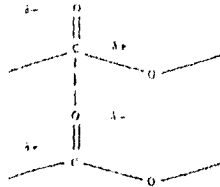


FIG. (1.3) FUERZA DE ATRACCION DE DIPOLOS

Estas atracciones son mucho más potentes, y a ellas se debe la gran resistencia tensil de las fibras de los poliésteres.

ENLACES O PUENTES DE HIDROGENO.

Como por ejemplo las poliamidas (Nylon):

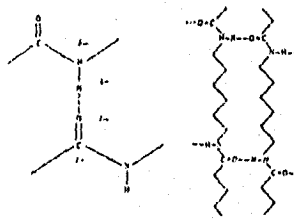


FIG. (1.4) PUENTES DE HIDROGENO DE POLIAMIDAS

Estas interacciones son tan fuertes, que una fibra obtenida con estas poliamidas tiene una resistencia tensil igualmente a la fibra de acero de igual masa.

OTROS TIPOS DE ENLACES

Existen otros tipos de atracciones y son las iónicas que son las más intensas:

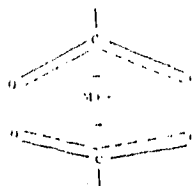


FIG. (1.5) DIPOLO IONICO

Con estas características tenemos a los copolímeros, por ejemplo el etileno-ácido acrílico, que al ser neutralizado con la base $M(OH)_2$, producirá la estructura indicada. Estos materiales son ionómeros y se usan por ejemplo para hacer películas transparentes de alta resistencia.

Tipo de enlace	Kcal/mol
Van der Waals en CH_4	2.4
Dipolos permanentes	3 a 5
Enlaces de hidrógeno	5 a 12
Iónicos	> 100

FIG. (1.6) ENERGIA REQUERIDA PARA ROMPER CADA ENLACE

La fuerza total de atracción entre las moléculas del polímero, dependerán de el número de atracciones. Como máximo sería igual a la energía del enlace según la tabla anterior, multiplicada por el número de átomos de carbono en el caso del polietileno o por el caso de grupos carbonilos >C=O en los poliésteres, etc. Rara vez se alcanza este valor máximo, por que las cadenas de los polímeros, no pueden por lo general acomodarse con la perfección que sería requerida. [1], [2]

ESTRUCTURA BASICA Y CLASIFICACION DE LOS POLIMEROS

La estructura de cualquier compuesto químico se basa principalmente en el tipo de enlaces, distancia de los enlaces y de los ángulos que lo constituyen. En los polimeros, aparte de lo anterior, otras de las propiedades que nos dan las estructuras y su clasificación, son la disposición en el espacio y su configuración.

La distancia interatómica es corta (de 0.11 a 0.16nm.) y los ángulos son constantes, con esto, la configuración y disposición espacial nos ayuda a comprender las propiedades poliméricas de los compuestos. En tanto la disposición puede ser de dos formas: Como molécula única (de gran tamaño) o como una red tridimensional.

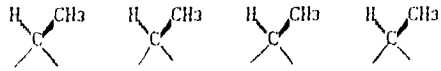
Las moléculas poliméricas pueden ser lineales ó ramificadas; las lineales presentan una solubilidad y manejo de el material (flujo plástico), mayor a las ramificadas, en cambio estas últimas interfieren en el ordenamiento molecular, de manera que la cristalinidad, que es otra propiedad, disminuye y el flujo de material se complica por los efectos elásticos. Cuando la cadena polimérica, sea lineal ó ramificada, tiene átomos de carbono con los dos sustituyentes diferentes es asimétrico, dándonos un isomerismo del cual se obtienen dos configuraciones estructurales, basadas en la cadena principal, las cuales son:

TACTICIDAD.

El término de tacticidad se refiere al ordenamiento espacial de las unidades estructurales.

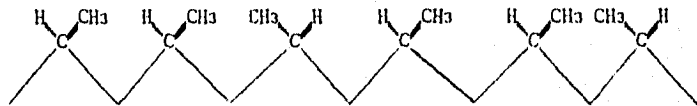
El mejor ejemplo es el polipropileno $-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_n-$, que se

empezó a utilizar aproximadamente en 1955 utilizando una serie de catalizadores a base de cloruro de titanio y tri-álquil aluminio que acomodan a los monómeros de tal manera que todos los grupos CH₃ quedan colocados del mismo lado de la cadena:

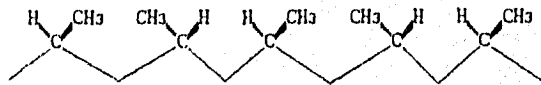


En este dibujo (∕) significa hacia el frente y (\\) hacia atrás. En esta forma Natta creó el polipropileno (isotáctico) que tiene excelentes propiedades mecánicas.

Hasta el momento, con los procedimientos convencionales solo se podían hacer polímeros atácticos sin regularidad estructural:



El polipropileno atáctico es un material ceroso con pésimas propiedades mecánicas. Otros catalizadores permiten colocar otros grupos alternadamente, formando polímeros sindotácticos:



Los cuales como los isotácticos, tienen muy buenas propiedades. [1,2,3].

Todas estas propiedades adquieren un papel muy importante en la formación de redes cristalinas.

El estereoisomerismo debido a los dobles enlaces de la cadena principal del polímero, cuenta con dos tipos de estructuras:

- a) Estructuras cis: Se encuentra cuando las partes de la cadena principal en el doble enlace están en el mismo lado.

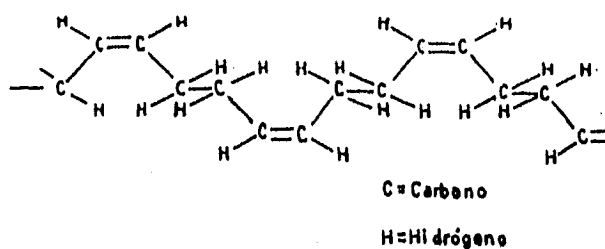


FIG. (1.7) ESTRUCTURA CIS.

- b) Estructura trans: Es cuando las partes de la cadena se encuentran en lados opuestos de la doble ligadura:

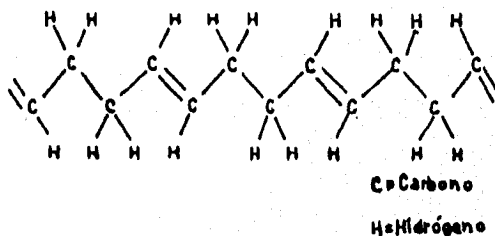


FIG. (1.8) ESTRUCTURA TRANS

Cuando se unen moléculas poliméricas lineales o ramificadas, con varios enlaces transversales, se genera una red polimérica espacial.

Esta red tiene propiedades diferentes a la de los polímeros

lineales , ya que su estructura esta claramente definida por los enlaces de cada polimero, ya que por lo general tienen muy pocas uniones del tipo de Van der Waals, o puentes de hidrógeno que es lo que mantiene unido a los polimeros lineales, esto nos indica que los enlaces son covalentes. [2,3].

CLASIFICACION DE LOS POLIMEROS.

Por el amplio y complejo campo de estudio de los polimeros se hizo necesario clasificarlos, lo cual nos lleva a una simplificación en el estudio, pero las clasificaciones en este campo solo son generalizaciones, ya que están basadas en propiedades y usos del material polimérico, estas propiedades son:

- i) ESTRUCTURA.- Forma individual del polimero, lineal o ramificada, o con una red tridimensional espacial.
- ii) ESTADO FISICO.- Por el desorden de las moléculas, si son parcialmente cristalinos, vitreos o elastómeros elasticidad parcial al hule.
- iii) TIPO DE SINTESIS.- Como se forma y crece el polimero.
- iv) COMPORTAMIENTO CON EL CALOR.- Que cambios sufre con la temperatura.
- v) GRUPOS FUNCIONALES.- Se basa en la composición del polimero.
- vi) USO FINAL.- Que destino lleva el polimero al consumidor.

CLASIFICACION GENERAL DE LOS POLIMEROS.

PROPIEDAD	CLASIFICACION
Estructura. A) Isomerismo.	i) Polimeros Isotácticos. ii) Polimeros Sindotácticos. iii) Polimeros Atácticos.
B) Isomerismo de doble ligadura en la cadena principal.	i) Polimeros cis. ii) Polimeros trans
Estado físico. Desorden molecular.	i) Polimeros cristalinos. ii) Polimeros vitreos. iii) Elastómeros.
Síntesis. Reacción.	i) Polimeros de condensación. ii) Polimeros de adición. iii) Apertura de ciclo.1
Calor Cambios químicos.	i) Termoplásticos. ii) Termofijos.
Grupos funcionales.	i) Poliolefinas. ii) Vinilos. iii) acrílicos. iv) Poliésteres. v) Poliéteres. vi) Poliamidas. vii) Polialdehidos. viii) Silicones. ix) Polifosfaceno
Uso final. Destino que se da	i) Adhesivo. ii) Fibra. iii) Plástico. iv) Hule v) Recubrimiento.

A. POLIMERIZACION.

La polimerización, es el proceso de unir entre sí, pequeñas moléculas por enlaces químicos. Según la reacción que se lleve a cabo recibe diferentes denominaciones:

- i) POLIMERIZACION POR ADICION: Es cuando en la reacción no hay formación de subproductos.

- ii) POLIMERIZACION POR CONDENSACION: Es cuando en la reacción hay subproductos.
- iii) COPOLIMERIZACION: Es en donde hay involucrados dos o más monómeros diferentes, pero que también puede ser por condensación o adición.

Aunque la anterior clasificación es una generalización de la polimerización, hay una clasificación más específica, con la cual se involucra el tipo específico de reacción que se lleva a cabo en dicha polimerización [3,4]. Estas reacciones son:

- a) POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES.
- b) POLICONDENSACION.
- c) POLIMERIZACION IONICA.
- d) POLIMERIZACION POR COORDINACION.
- e) POLIMERIZACION POR GRUPOS FUNCIONALES.

B. MECANISMOS DE POLIMERIZACION.

Los mecanismos de polimerización pueden clasificarse por dos categorías: a) Adición y b) condensación.

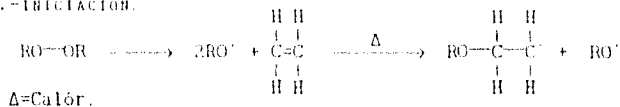
a) LA POLIMERIZACION POR ADICION: Es la combinación de monómeros por reacción entre el doble enlace del carbono (C=C).

La mayor parte de las reacciones de adición son de tipo etilénico. Un doble enlace del etileno se rompe al exponerlo a la acción de un iniciador apropiado. El resultado es una serie de reacciones, formándose una cadena molecular larga.

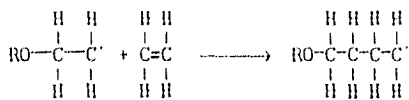
R-O. Electrón sin aparear

Este tipo de compuesto puede obtenerse por ruptura de un enlace peróxido (-O-O-). La secuencia de eventos, desde el inicio de la activación hasta el polímero final, es como sigue:

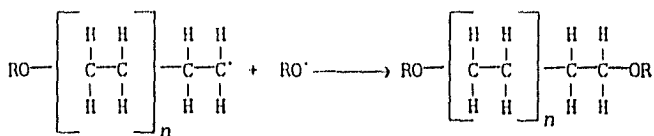
1.- INICIACION.



2.- PROPAGACION.



3.- TERMINACION.



Los paréntesis rectangulares indican unidades respectivas, donde n=número e unidades respectivas.

La polimerización por adición continúa su propagación hasta que se termina. Esta terminación puede ser la acción de otro radical libre o bien la reacción entre si de dos cadenas en su etapa de propagación. Las cantidades minúsculas de algún contaminante también puede terminar las cadenas poliméricas, lo que da un peso molecular bajo.

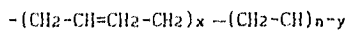
2- COPOLIMEROS.

HOMOPOLIMEROS Y COPOLIMEROS.

Los homopolimeros son monómeros sencillos con unidades repetitivas en su estructura, así tenemos estructuras conocidas

como el polietileno $-(CH_2-CH_2)_n-$, el policloruro de vinilo (PVC), $-(CH_2-\underset{\substack{| \\ Cl}}{CH})-$, el polipropileno $-(CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH})-$, y otros.

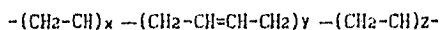
Los copolímeros contienen varias unidades estructurales, como es el caso de algunos muy importantes en los que participa el estireno:



BUTADIENO



ESTIRENO



ACRILÓ NITRILÓ

BUTADIENO



ESTIRENO

Estas combinaciones de monómeros se realizan para modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones. Por ejemplo: El poliestireno es un material que por su transparencia se utiliza en un sistema de iluminación anuncios, plafones, pero es muy rígido y frágil.

Por otra parte, el butadieno es un material muy suave. Si se copolimerizan el estireno y el butadieno, se obtiene un material parecido al hule natural al cual sustituye en muchas de sus aplicaciones.

Evidentemente, al variar las proporciones de los polímeros, las propiedades de los copolímeros también cambian, de manera que el proceso de copolimerización hasta cierto punto fabrica polímeros a la medida.

No solo cambian las propiedades al variar las proporciones

de los monómeros, sino también cambian su posición dentro de las cadenas. Así por ejemplo tenemos los siguientes tipos de polímeros.

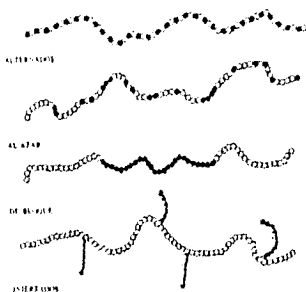


FIG. (2.1) DIFERENTES TIPOS DE COPOLÍMEROS

las mezclas físicas de polímeros que no llevan uniones permanentes entre ellos también contribuyen a la enorme versatilidad de los materiales poliméricos. Son equivalentes a las aleaciones metálicas. En ocasiones se mezclan para mejorar alguna propiedad aunque generalmente es a expensas de otra. Por ejemplo: el óxido de polifenileno.

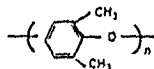


FIG. (2.2) OXIDO DE PDLIFENILENO

El polifenileno tiene excelente resistencia térmica pero es muy difícil procesario, tiene justamente las propiedades contrarias, de manera que al mezclarlos se gana en facilidad de procesamiento, aunque no sea un material resistente a la alta temperatura, sin embargo en este caso hay un efecto sinérgico en el sentido de que la resistencia mecánica es mejor en algunos aspectos que la de cualquiera de los dos polímeros. Esto no es frecuente, por que puede ocurrir únicamente cuando hay buena compatibilidad entre los dos polímeros y por regla general no la

hay, así que en la mayoría de los casos debe de agregarse un tercer ingrediente para compatibilizar una mezcla.

Lo que se emplea es un copolímero integrado, o uno de bloque que contenga unidades estructurales de los dos polímeros:

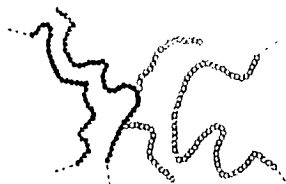


FIG. (2.3) POLÍMERO INTEGRADO.

Otras simplemente se mezclan para reducir el costo del material. En otros casos pequeñas cantidades de polímeros de alta calidad pueden mejorar la de otro al grado de permitir alguna nueva aplicación.

3- QUÍMICA DE RADIACIONES.

ANTECEDENTES

En el pasado, a los átomos se les consideraba como partículas esféricas e indivisibles; ignorándose que estaban constituidas por partículas más pequeñas. Estas partículas elementales son principalmente tres: Protones neutrones y electrones. Los protones son partículas con carga eléctrica positiva con valor de 1.602×10^{-19} Coulombs, y masa de 1.675×10^{-24} gramos. Los neutrones no poseen carga eléctrica y tienen la misma masa que el protón formando ambas partículas un núcleo atómico. Los electrones poseen carga eléctrica negativa del mismo valor que el protón y de masa de 9.108×10^{-28} g, siendo éstos los que giran al rededor del núcleo. Los átomos están constituidos, casi enteramente, por un espacio vacío cuyo tamaño

esta dado por la órbita del electrón mas externo. La disposición de las partículas del átomo dan la estructura atómica.

El núcleo de los átomos se forma por la combinación de protones y neutrones, a cada combinación de estas partículas se les denomina núclidos, variando el número de protones o neutrones se obtienen distintas especies atómicas, por lo que existen diferentes clases de núclidos. Los átomos que tienen el mismo número atómico pero distinta masa, son químicamente idénticos aunque suelen presentar diferencias en cuanto a estabilidad del núcleo, por lo que reciben el nombre de isótopos. Los átomos en los que varía el número atómico pero no la masa, los cuales son diferentes químicamente se les nombra isóbaros y a los que solo tienen el mismo No. de neutrones se les nombra isótonos. Existen otra clase de núclidos llamados isómeros que poseen el mismo número atómico y la misma masa pero poseen diferentes propiedades lo que sin duda se debe a una diferente disposición de los nucleones (protones y neutrones) y por lo tanto tienen diferentes energía de enlace.

De los núclidos conocidos hay que diferenciar entre los estables y los radiactivos. Los estables son aquellos que no sufren alteraciones durante largos periodos de tiempo, a los núclidos inestables se les denomina isótopos radiactivos o radioisótopos, pues la relación entre protones y neutrones no se encuentra dentro de los límites de estabilidad. Los radioisótopos sufren transformaciones espontáneas que tienen lugar durante un tiempo determinado y característico de cada isótopo, transformándose en núclido estable. En los isótopos existen dos clases: Naturales y artificiales.

Los artificiales son creados por procesos nucleares que perturban la relación entre el número de protones y de neutrones en los núclidos estables. Los elementos que no presentan isótopos estables y sólo cuentan con isótopos radiactivos, se les nombra radioelementos, estos son, salvo algunas excepciones, todos los elementos con No. atómico superior a 83. En la naturaleza solo se encuentran a los elementos como mezcla de isótopos. [7,8].

RADIACION IONIZANTE

En terminos generales nos referimos a la radiación como productora de ionización; aunque hay radiaciones que no tienen estos efectos. Recordemos que ionizar significa despojar a un átomo de sus electrones, quedando por un lado un átomo ionizado, o ión positivo, y por otro lado un electrón separado.

En la siguiente figura se muestra una representación sencilla de un átomo. La interacción con ese electrón la desplde del átomo, y al alejarse deja atras un ión con una carga neta positiva.

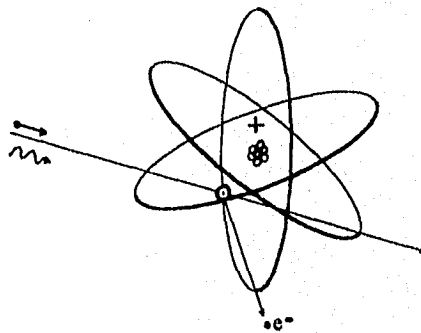


Fig. (3.1) FENOMENO DE RADIACION.

RADIATIVIDAD Y FORMAS DE DESINTEGRACION.

La radiactividad es la transformación espontánea, de un elemento en otro, por medio de una emisión de partículas y/o energía. A esta emisión de energía se le denomina radiación. Si las radiaciones, emitidas por sustancias radiactivas, se les somete a la acción de campos eléctricos y magnéticos se encuentran tres tipos de radiación: radiación alfa, beta y gamma.

Como la radiación es un fenómeno enteramente espontáneo y la velocidad con que se desintegra una sustancia radiactiva es una constante que es independiente de las condiciones físicas y químicas de la sustancia. Esta constante expresa el porcentaje de átomos que se desintegran por unidad de tiempo y se le denomina constante de desintegración, se representa por (λ) y es característica de cada elemento. Como la emisión radiactiva es debida a la desintegración de los átomos inestables, se puede conocer la actividad y el No. de átomos desintegrados en un intervalo de tiempo por medio de las ecuaciones: (21).

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \qquad A = A_0 e^{-\lambda t}$$

Donde N representa el No. de átomos presentes al término de intervalo de tiempo transcurrido y A es la actividad que resulta en ese mismo período. Para determinar cómo un material sufre su decaimiento a la mitad de su actividad, el tiempo de vida media esta dado por:

$$T_{1/2} = 0.693/\lambda$$

Se podría considerar a los isótopos radiactivos de dos maneras; los naturales y los formados por el hombre (artificiales). Entre los radioisótopos naturales hay algunos que forman cadenas de desintegración, nombrados series o familias, de las cuales se conocen cuatro familias y éstas son: Torio (serie $4N$), Neptunio (serie $4N+1$), Uranio (serie $4N+2$) y actinio (serie $4N+3$). Las familias de Torio, Uranio y Actinio decaen en isótopos estables de Plomo y la de Neptunio y Bismuto igualmente. Pero la mayoría de los radioisótopos no participan en ninguna familia radiactiva. Los radioisótopos artificiales se producen por medio de bombardeo, de los elementos estables, con partículas pesadas (partículas alfa, protones y neutrones) consiguiéndose así gran variedad de éstos para la investigación y la industria. Los isótopos artificiales siguen también, los mismos pasos de decaimiento que los naturales. (21)

Como la desintegración, en los radionúclidos es un cambio en la configuración del núcleo, se modifica el número atómico, el de masa y el de su estado energético, se puede decir que de los radioisótopos se desintegran de varias maneras, ya sea por la emisión de radiaciones corpusculares o electromagnéticas. Los cambios que sufre el núcleo radiactivo al desintegrarse, puede representarse gráficamente por medio de un esquema de desintegración o decaimiento nuclear. A continuación se muestra un esquema general, en donde los estados fundamentales de los núcleos padre e hijo se representan por trazos horizontales, los

estados de energía de los núcleos hijo se muestran por debajo de los estados de los nucleos padre, ya que cada desintegración lleva consigo una cesión de energía. Por encima de los estados fundamentales de los núcleo hijo, se encuentran los posibles estados excitados de éstos. FIG.(3.2)

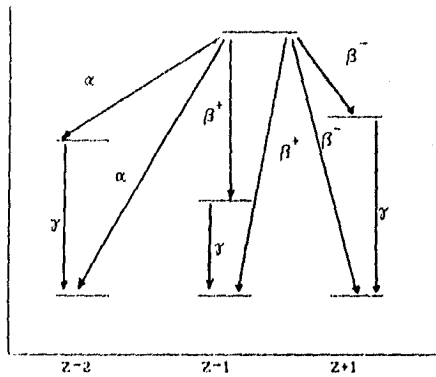
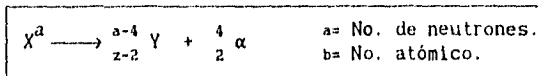


FIG. (3.2) ESQUEMA GENERAL DE UN DECAIMIENTO NUCLEAR. [15]

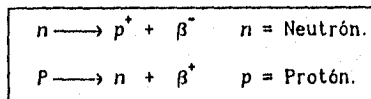
Muchos de los radioisótopos se desintegran por procesos diferentes, simultáneos o consecutivos, siendo siempre en porcentajes fijos, la forma de desintegración y la energía de radiación son características de cada isótopo radiactivo. Como la emisión es en forma de radiaciones corpusculares o electromagnética (partículas alfa, beta, y radiaciones gamma), sucediendo un cambio en el núcleo, es la masa o en el estado energético, cada cambio es también característico del tipo de emisión.

En la emisión alfa el núcleo radiactivo se emite una

radiación que esta formada por partículas relativamente pesadas que constan de dos protones y dos neutrones, (núcleo de Helio); los átomos que emiten partículas alfa son generalmente núcleos pesados, que se transforman en isótopos con número de masa menor en cuatro unidades y No. atómico menor en dos unidades. Por lo general este tipo de radiación es emitida por núclidos de elevado número atómico, teniendo como reacción:

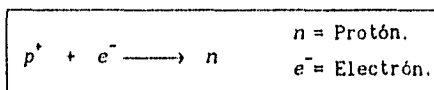


La radiación beta es debida a una transformación del núcleo atómico, que corresponde a la emisión de partículas de alta velocidad y masa igual a la de los electrones. Estas partículas poseen cargas eléctricas, que pueden ser negativas o positivas, nombrándose, según la carga eléctrica, negatrones o positrones. Cuando el núcleo tiene exceso de electrones se emite un negatrón, o beta negativa; para que el neutrón se transforma a protón y cuando exista diferencia de neutrones se emite un positrón, partícula beta positiva para la transformación de un protón a un neutrón. Estos procesos se describen de la manera siguiente:



Después de cada emisión beta, el núcleo posee el mismo número de masa, pero variando el número atómico en una unidad dependiendo de la partícula beta emitida, aumentandola o disminuyendola. Junto con la emisión beta, también, se emite la

otra partícula que lleva el excedente de energía que no tiene carga eléctrica y de masa inferior a la del electrón, recibiendo el nombre de neutrino. Cuando en el núcleo hay déficit de neutrones puede suceder una transformación contraria a la emisión beta que recibe el nombre de captura electrónica, la cual consiste en la captura de un electrón por el núcleo, de la nube electrónica que lo rodea para transformar un protón en neutrón, teniendo la misma masa del núcleo hijo, pero una unidad menor en el número atómico que en el del núcleo padre. Teniendo como reacción: (8,10).



En las formas de emisión radiactiva, existe un tercer tipo de emisión fundamental que es la radiación electromagnética, que por su longitud de onda y su energía, ambas constantes, se diferencia de los otros tipos de radiación electromagnética que existe la cual recibe el nombre de radiación gamma. Este tipo de radiación se presenta, generalmente, en combinación con desintegraciones alfa, beta o captura electrónica, debido a que en estos procesos el núcleo hijo que se forma, y queda en estado excitado, emitiendo casi instantáneamente el exceso de energía para llegar a su estado fundamental, en forma de radiación gamma. Como un mismo núcleo radiactivo puede llegar a diferentes estados excitados, también puede emitir radiación gamma de diferentes energías. En este tipo de radiación, solo se emite energía, por lo que no varía el núcleo y se habla entonces del mismo radisótopo.

A. INTERACCION DE LA RADIAACION CON LA MATERIA.

Cuando las radiaciones emitidas por los radionúclidos entran en colisión con los átomos del medio que atraviesan, originan una serie de modificaciones que a la vez producen otros efectos, como la modificación de energía y la dirección de desplazamiento de la radiación. En cada choque, la radiación cede energía a la materia y esta sufre cambios en su estructura al absorber dicha energía, estos choques se pueden producir en el núcleo atómico o con los electrones que lo rodean, causando diferentes fenómenos derivados de la interacción.

Si una partícula cargada, sea radiación alfa o beta, atraviesa un material cualquiera, colisiona con los electrones de los átomos de éste, perdiendo energía y excitando estos átomos, a menos que el electrón reciba una energía mayor que la que lo une al átomo el cual sale despedido y deja al átomo ionizado. Si solo es excitado, el exceso de energía es emitida en forma de radiación electromagnética. La ionización depende de la masa y el tamaño de la partícula, por esto, la radiación alfa tiene un poder de ionización cien veces mayor que la radiación gamma. Al atravesar un material, la radiación va perdiendo energía, a esto se le llama "poder de frenado" del material, y se da en pérdida de energía por unidad de recorrido. Otro importante fenómeno es el "poder de penetración" o "alcance" que es la distancia que recorre la partícula ionizante hasta quedar en reposo. Las partículas alfa, por su masa y tamaño, tienen un alcance menor que las partículas beta y éstas tienen menor que las gamma.

La trayectoria que siguen las radiaciones no es lineal ya que por las colisiones sucede una dispersión, siendo esto que

ninguna partícula sigue la misma trayectoria. La radiación gamma, por ser radiación electromagnética, produce tres fenómenos, primordialmente, conocidos como efecto fotoeléctrico, efecto compton, y producción de pares. El efecto fotoeléctrico fig.(3.3) sucede cuando la radiación electromagnética interacciona con los electrones de la capa interna del átomo, cediendo totalmente su energía al electrón que es expulsado, y el hueco que deja es llenado por un electrón de capas externas produciéndose un rayo X característico.

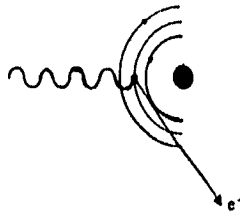


FIGURA No. (3.3) EFECTO FOTOELECTRICO.

El segundo fenómeno, llamado efecto compton fig.(3.4), sucede cuando la radiación gamma incide en los electrones de la capa externa del átomo, cediendo parte de su energía y dispersando al electrón con el cual interacciona la radiación, siempre y cuando la energía cedida sea mayor que la de ionización.

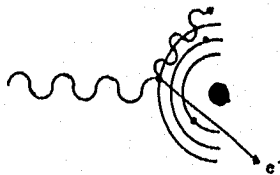


FIGURA No. (3.4) EFECTO COPNTON

La radiación disminuye en energía y aumenta su longitud de onda.

El tercer fenómeno, producción de pares, fig.(3.5), se lleva a cabo cuando la radiación interacciona con el núcleo atómico, produciéndose un negatrón y un positrón, la energía es cedida completamente y debe ser mayor a la energía de ambas partículas en reposo, el positrón es aniquilado por los electrones del medio, rápidamente con desprendimiento de energía, la energía sobrante se distribuye como energía cinética a las partículas producidas. [7,8,9,10].

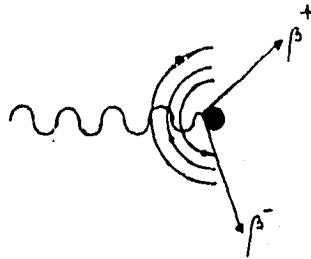


FIGURA No. (3.5) EFECTO DE PRODUCCION DE PARES

INTERACCION DE LA RADIACION CON COMPUESTOS ORGANICOS.

Al irradiar una sustancia orgánica, los resultados básicos de la radiación son la ionización y la excitación de las moléculas, y estos fenómenos también producen a su vez radicales libres; tanto los iones, las moléculas excitadas y los radicales libres son la causa de los cambios químicos. Los radicales libres debidos tanto a la excitación como a la ionización de las moléculas por irradiación, tienden a dominar el total de mecanismos de muchas reacciones inducidas por radiación.

La formación de los iones se produce generalmente por la pérdida de electrones de la molécula, es decir, el electrón es removido y la molécula adquiere una carga eléctrica positiva, pero también sucede lo contrario, cuando hay una deficiencia de electrones; pues el electrón es atrapado por la molécula, este electrón fué removido de otra molécula, adquiriendo una carga eléctrica negativa. Las reacciones de formación de iones son:

a) Ionización directa.	$A \longrightarrow A^+ + e^-$
b) Neutralización con la producción de singuletes y tripletes de estados de excitación.	$A^+ + e^- \longrightarrow A^{**} + A^*$
c) Neutralización por ion negativo.	$A^+ + A^- \longrightarrow A^* + A$
d) Disociación entre productos moleculares seguida de una neutralización.	$A^* \text{ (o } A^{**}) \longrightarrow M^* + N$
e) Disociación entre radicales libres seguida de una neutralización.	$A^* \text{ (o } A^{**}) \longrightarrow R^* + S^*$
f) Neutralización de un complejo con reacción.	$A \cdot B^+ + e^- \longrightarrow C + D$

g) Disociación de un ion excitado en un ion radical y un radical	$(A^*)^+ \longrightarrow R^+ + S^+$
i) Transferencia de carga.	$A^+ + B \longrightarrow A + B^+$
j) Reacción ion-molécula.	$^+A + B \longrightarrow ^+C + D$
k) Captura de un electrón.	$A + e^- \longrightarrow A^-$
l) Captura de un electrón con disociación.	$A + e^- \longrightarrow B^- + C$

Si la radiación al interactuar con una molécula de un compuesto orgánico, no lleva la energía necesaria para ionizarla, entonces solo la excita, llamándose a esto interacción directa. Pero también se excita a la molécula, por medio de recombinación de cargas, o sea que después de ionizar a la molécula esta atrapa o cede un electrón, según el caso, obteniéndose así un excedente de energía. Como cada estado de excitación tiene una energía dada, al igual que las energías de ionización, son diferentes, por lo tanto hay mayor posibilidad de excitar una molécula que de ionizarla. Las reacciones que suceden es la excitación molecular son:

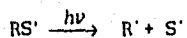
PROPIEDAD	REACCION
a) Excitación a un singulete o un triplete de estados excitados.	$A \xrightarrow{h\nu} A^*$
b) Conversión radiactiva o no radiactiva a el estado base, no hay reacción química.	$A^* \longrightarrow A$
c) Transferencia de energía no radiactiva.	$A^* + B \longrightarrow A + B^*$
d) Disociación de radicales libres.	$A^{**} \longrightarrow R^+ + S^-$
e) Disociación en productos moleculares.	$A^* \longrightarrow M + N$

En la química de radiaciones la producción de iones y moléculas excitadas, como centros activos de reacción especialmente en los compuestos orgánicos, es difícil su obtención ya que se transforman en radicales libres o moléculas estables.

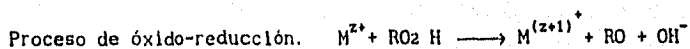
Los radicales libres que se forman por la radiación son más estables, que los iones y moléculas excitadas como centros activos de reacción, estos radicales son el resultado del rompimiento de un enlace covalente, donde cada fragmento de molécula inicial adquiere un electrón desapareado de este enlace. Siendo los radicales eléctricamente neutros, la estabilidad y la reactividad se ven influenciados por la estructura del radical; pues hay radicales que no reaccionan y son estables en condiciones normales, necesitando energía de activación para su reacción. Aunque la mayoría de los radicales pueden realizar ataques en algún sustrato sin necesidad de activarlo. Los radicales se pueden clasificar en aceptores o donadores de electrones pues tienden a ganar o perder electrones, esto se debe también a la estructura de cada radical. Las reacciones que se llevan a cabo con los radicales son:

A) FORMACION:

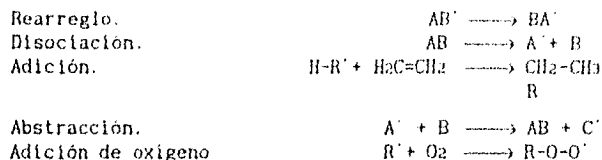
Termo o fotodisociación.



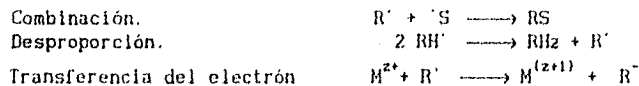
Proceso de óxido-reducción.



B) REACCIONES:



C) DESTRUCCION:



Todas las reacciones antes descritas nos llevan a dos procesos que suceden en moléculas orgánicas pequeñas, las cuales son: degradación y polimerización. La degradación es un cambio en las propiedades y la disminución del peso molecular del polímero, y la polimerización es la adición de moléculas pequeñas, aumentando así el peso molecular y cambiando así las propiedades de la molécula inicial.

B. IRRADIACION DE POLIMEROS.

Los plásticos están formados por cadenas muy grandes de pequeñas unidades denominadas meros por lo que se les llama polímeros (muchos meros).

Los polímeros no solo forman plásticos, sino también adhesivos, pinturas y fibras textiles.

La radiación; que se utiliza en estos casos es de baja energía y puede provenir de isótopos naturales o artificiales, principalmente Cobalto-60 (Co^{60}) y Cesio-137 (Ce^{137}), de electrones de baja energía provenientes de un acelerador, o de combustibles gastados de un reactor nuclear. Estas fuentes de

radiación se utilizan industrialmente en todo el mundo y con completa seguridad.

En el caso de los polímeros, el uso de la radiación es de gran utilidad en la polimerización, la modificación de polímeros (*reticulación y degradación*), y en la formación de injertos.

POLIMERIZACION POR RADIACION

La polimerización por radiación tiene numerosas ventajas con respecto a los métodos químicos convencionales utilizados actualmente. En el método químico se requiere una solución a la que se agrega un iniciador o un catalizador y se calienta a una temperatura dada para producir la reacción. Este catalizador a menudo queda como contaminante del polímero, y en ocasiones la temperatura daña el producto formado. En el caso de la polimerización por radiación no importa el estado físico (sólido, líquido, o gas), puede efectuarse a cualquier temperatura y la misma radiación actúa como iniciador por lo que no hay residuos contaminantes.

La polimerización por radiación es sumamente importante en el caso de que se requiera conservar la estructura cristalina al pasar del monómero al polímero en estado sólido. Estos polímeros son muy importantes en el campo de las computadoras para fabricar microchips, y en el campo de la microlitografía y la optoelectrónica.

MODIFICACION DE POLIMEROS POR RADIACION

Cuando un polímero se irradia, sufre dos efectos principales: reticulación (formación de redes entrecruzadas en

su estructura), y degradación (rompimiento en moléculas más pequeñas).

La reticulación reviste más relevancia debido a que tiene un campo de acción más amplio. La propiedad más importante que tiene un polímero reticulado es la de incrementar su resistencia a altas temperaturas. Así por ejemplo, un pequeño cambio de 0.1% en el polietileno reticulado por radiación incrementa su punto de ablandamiento de 90°C a 250°C. En el caso del policloruro de vinilo (PVC), la reticulación incrementa su módulo de elasticidad e inhibe el movimiento o flujo de plastificante que se emplee.

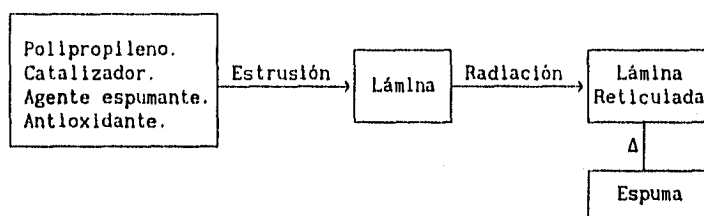


FIG. (3.6). PROCESO DE FABRICACION POR RADIACION DE ESPUMA DE POLIPROPILENO.

Otras aplicaciones de la reticulación por radiación es la del control del espumado de los plásticos, por medio del cual se obtienen espumados y porosidades altamente reproducibles y homogéneas.

Cuando un polímero se reticula, además de aumentar su resistencia térmica, se vuelve insoluble a la sustancia en que usualmente se disolvía y se hincha en ella formandose lo que se llama un *gel*, debido a su apariencia de gelatina. Esto resulta importante en la tecnología de biomateriales y en la agricultura.

La tecnología de los biomateriales incluye la fabricación de los lentes de contacto a base de hidrogeles (geles que se hinchan en agua) y prótesis quirúrgicas, cánulas y tubos que deben permanecer un cierto tiempo en contacto con el organismo y que deben ser biológicamente compatibles para no producir rechazo en el organismo. Los hidrogeles también se utilizan para inmovilizar medicamentos que se liberan lentamente dentro del cuerpo.

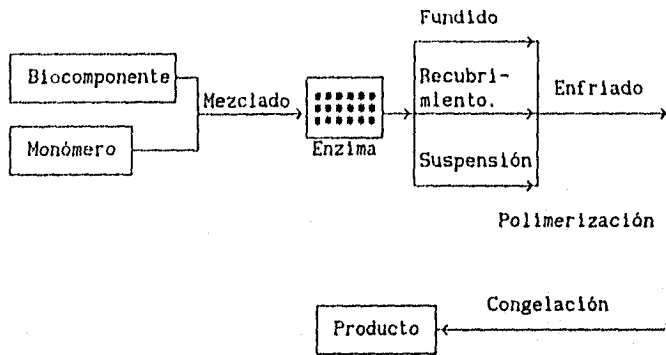


FIG. (3.7) INMOBILIZACION DE SUSTANCIAS BIFUNCIONALES

En la agricultura, los hidrogeles se utilizan como retenedores de agua en suelos áridos y como relleno de suelos erosionados que se encuentran en declive, ya que tienen la capacidad de absorber grandes cantidades de agua, en ocasiones hasta 2000 veces su peso cuando llueve o se riega, dado que su evaporación es muy lenta.

El efecto contrario de la reticulación es la degradación. Este efecto tiene menos aplicaciones pero también resulta importante. El teflón (politetrafluoroetileno) es un plástico

que resiste todos los productos químicos (solventes, ácidos etc.) y las altas temperaturas sin descomponerse. La radiación puede degradar el teflón para eliminar sus desechos. [11,12,13]

INJERTO DE POLIMEROS POR RADIACION

El injerto por radiación consiste en unir mediante enlaces químicos pequeñas cadenas de un polímero B a una molécula A por medio de radiación gamma (γ) proveniente de una fuente industrial de Cobalto o de Cesio radiactivo o por efecto de un acelerador de electrones. La radiación hará que se forme una nueva molécula que tendrá las propiedades de ambos polímeros. Este campo está abierto a la imaginación, y la posibilidad de formar nuevos compuestos es ilimitada.

A diferencia del injerto por medios químicos, en el proceso de radiaciones se pueden utilizar prácticamente todas las combinaciones posibles. La irradiación se efectúa en la mezcla de dos polímeros en solución o en un estado sólido, o bien en un polímero y un monómero que se polimerizan e injertan gracias a la radiación recibida.

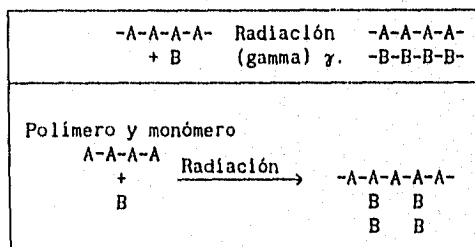


FIG. (3.8) INJERTOS POR RADIACION.

Una aplicación muy interesante es modificar fibras textiles al injertar polímeros en fibras naturales para mejorar sus propiedades de resistencia al calor, al ataque biológico, al deterioro del envejecimiento, para retener colorantes, etc. De esta manera, por ejemplo, un polímero hidrofílico puede ser injertado en fibras de acrilonitrilo o polietilentereftalato para que absorba colorante y para evitar que, al cargarse electrostáticamente, las telas producidas se adhieran al cuerpo. La producción de injerto de acrilamida en telas de algodón-poliéster se realiza industrialmente para reducir la producción de cargas electrostáticas y darle planchado permanente a las telas.

El desarrollo de estos campos a nivel industrial, sobre todo en México, no es considerado (a pesar de sus potenciales aplicaciones) debido a dos causas principales: a) La falta de conocimiento y de experiencia de los empresarios productores y de los posibles compradores, y b) Los requerimientos técnicos de estas operaciones solo son familiares a un reducido grupo de expertos.

4- CAMBIOS EN LAS PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS POLÍMEROS POR EFECTO DE LA RADIACION.

RETICULACION Y DEGRADACION.

Los polímeros de cadena larga, lineales o ramificados, pueden ser modificados por métodos químicos o bien por irradiación, produciéndose cambios químicos que se pueden dividir en dos clases; entrecruzamiento y degradación. El

entrecruzamiento es el proceso por el cual dos moléculas de cadena larga se unen por medio de enlaces covalentes, resultando un incremento en el peso molecular del polímero. Con este proceso se forman redes tridimensionales, a las cuales se les da el nombre de polímeros reticulados o geles.

En la formación de geles se pueden distinguir cuatro tipos de reacciones, las cuales son:

- a) Reticulación de un polímero en sí mismo.
- b) Reticulación entre dos polímeros diferentes, también conocidos como correticulación o interreticulación.
- c) Reticulación de un polímero por medio de agregación de un monómero o partícula orgánica.
- d) Reticulación de un polímero por medio de la agregación de una partícula inorgánica (como puede ser un metal SiO_2 , vidrio etc.).

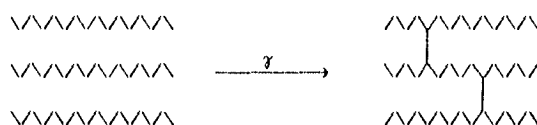
El proceso opuesto a la reticulación, es la degradación, lo cual provoca una reducción en el peso molecular del polímero (ésto puede ser seguido de una unión de los restos de polímero, es decir surge nuevamente una polimerización).

Una de las más notables observaciones efectuadas en el estudio de los efectos de la radiación en polímeros lineales es el hecho de que los polímeros pueden reticularse o degradarse dependiendo de su estructura química. Este hecho fué reportado casi simultáneamente por Chariesby y por Lawton, también resultados similares fueron obtenidos por Karpov,

Ambos procesos tiene lugar simultáneamente, aunque uno de los procesos predomina. En la tabla (3.9), se muestra la

clasificación de los polímeros, en dos grupos según el proceso predominante.

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



GRUPO I RETICULACION

- Poli(etileno).
- Poli(propileno).
- Poli(acrilatos).
- Poli(acrilamida).
- Poli(cloruro de vinilo).
- Poli(amidas).
- Poli(esteres).
- Hule Natural.
- Alcohol Poli(vinilico).
- Poli(siloxanos).
- Poli(acroleina).
- Acido poli(acrilico).
- Poli(etileno Clorado).
- Poli(etileno Clorosulfonado).
- Poli(acrilonitrilo).
- Poli(estireno Sulfonado).
- Oxido de poli(etileno).

GRUPO II DEGRADACION

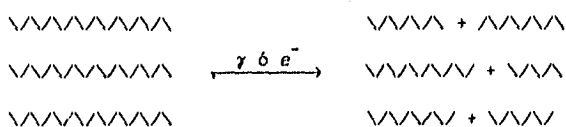
- poli(isobutileno).
- Poli- α -Metil(estireno).
- Poli(metacrilatos).
- Poli(metacrilamida).
- Celulosa.
- Acetato de celulosa.
- Teflón.
- Tereftalato de poli(etileno).
- Poli- α -Metacrilonitrilo.
- Poli trifluorocloro(etileno).
- Acido Poli(metacrilico).
- Poli(cloruro de Vinilideno).

FIG. (3.9) PROCESOS DETERMINANTES EN POLIMEROS IRRADIADOS.

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

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

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



En muchos polímeros, la extensión de la insaturación se incrementa con la radiación. En algunos estudios, la cantidad de dobles ligaduras ha sido determinada por métodos químicos (por ejemplo por absorción de bromo y yodo), y que en la mayoría de los casos se han empleado métodos espectroscópicos de absorción visible, U-V y el más utilizado es el de infrarrojo (IR).

La formación de dobles ligaduras en los polímeros es responsable de los cambios de color observados después de irradiar polímeros tales como PE, PVC, Poli(metilmetacrilato),

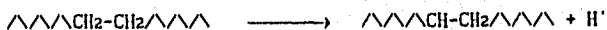
poli(isobutadieno) y teflón.

En contraste, con los hules que originalmente contienen un gran número de dobles ligaduras [poli(isopreno), Poliisobutadieno y copolímeros de butadieno], su insaturación decrece con la irradiación.

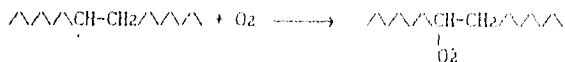
La presencia del oxígeno durante la irradiación es un factor importante, el cual en algunos casos tiene una influencia fundamental sobre el resultado final de la radiólisis de polímeros en estado sólido. Varios polímeros, en los que predomina el proceso de reticulación por irradiación, se degrada si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

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

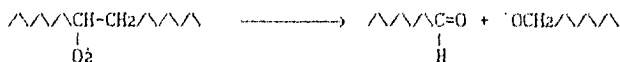
EFFECTO DE LA RADIACION PRIMARIA



REACION CON OXIGENO



DESCOMPOSICION Y ARREGLO



Una reacción similar puede ocurrir también en los polímeros del grupo I en los cuales predominan los procesos de reticulación por el efecto de la radiación. Este efecto es particularmente pronunciado en polímeros que pueden ser fácilmente oxidados, tales como el propileno. Este polímero muy rápidamente se degrada cuando se irradia en aire, mientras que su reticulación ocurre en vacío. Evidencias experimentales han demostrado también que el polietileno, el cual se reticula cuando se irradia en ausencia de oxígeno, requiere grandes dosis de radiación para llegar a reticularse en presencia de aire y si la radiación es bastante pequeña, nunca se obtiene una estructura reticulada.

Resultados similares fueron reportados para el poliestireno y para el policloruro de vinilo. En el caso del poli(metilmetacrilato), la velocidad de degradación es, sin embargo, menor en aire que en vacío. El teflón el cual fácilmente se degrada cuando se irradia en presencia de aire, se encontró que fué mucho menos afectado en completa ausencia de oxígeno.

Cuando piezas voluminosas de polietileno se someten a irradiación, estos efectos son menos pronunciados, aquí el proceso de oxidación es controlado por difusión, y la degradación oxidativa solamente llega a ser notable a intensidades muy bajas, cuando la velocidad de difusión del oxígeno dentro del polímero es más alta que la velocidad de consumo de este gas por las reacciones químicas. No obstante, no se ha puesto suficiente atención a este factor en diversos estudios realizados, por lo que existen algunas discrepancias en el comportamiento reportado de algunos polímeros bajo irradiación.

De acuerdo a lo anteriormente explicado sobre los efectos producidos por la radiación en la modificación de las propiedades de los polímeros, está determinada, además de los factores antes mencionados por:

El aditivo, Grado de cristalinidad, presencia del solvente, estructura del polímero, peso molecular del polímero y por el estado de agregación.

De los efectos producidos por la radiación, destaca la *reticulación de polímeros*, por la gran importancia que tiene al:

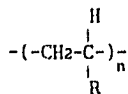
- Mejorar la resistencia al calor, mejorar la resistencia a la abrasión, dar una mayor estabilidad dimensional, y reducir la migración del plastificante.

Entre otras cosas, esto tiene varias aplicaciones en:

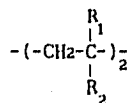
- Industrias de cables, Tubos retractables, Parquets, materiales termoretractiles, suela de zapatos, etc. [9,10,11,12,]

MECANISMOS PROPUESTOS DE RETICULACION Y DEGRADACION

Existen varias teorías que han tratado de explicar por que predomina la degradación en algunos polimeros y la reticulación en otros, pero ningunas de éstas es enteramente satisfactoria. Sin embargo, una regla empirica general puede ser derivada cuando examinamos la estructura de los los polimeros I y II respectivamente, donde los polimeros vinilicos tienen la siguiente estructura:



Todos pertenecientes al grupo I, y los polimeros de estructura:



pertenecientes al grupo II. De lo que se observa es que, si la estructura del polimero es tal, que cada átomo de carbono de la cadena principal tiene al menos un átomo de hidrógeno, el polimero se reticula, mientras que si un átomo de carbono tetrasustituído está presente en la unidad monomérica, el polimero se degrada; lo que implica que R_1 y R_2 producen un impedimento estérico lo cual debilita las uniones de la cadena.

La degradación podría estar influenciada debido a los radicales libres, ésto es que:

a) Tienden a recombinarse con desproporción y llegar a inactivarse por abstracción del hidrógeno de otra molécula.

b) por recombinación y acoplamiento.

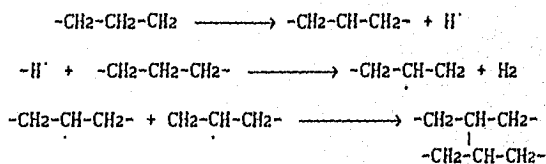


Aun cuando las recombinaciones podrían verse favorecidas en los polímeros sólidos, donde los radicales quedan uno cerca del otro, no hay ninguna base teórica para determinar que la recombinación o la desproporción podría predominar en casos específicos.

Un factor que podría ser considerado en la degradación de cadenas poliméricas se deduce de estudios sobre la radiólisis de hidrocarburos con cadena lineal y ramificada. Generalmente, se dice que la degradación de la cadena se ve favorecida respecto al entrecruzamiento de las cadenas ramificadas de hidrocarburos.

(14).

Como se explicó anteriormente en el caso de los polímeros vinílicos, se ve favorecida la reticulación, (Wilson) por lo que para poder explicar el mecanismo reticulación debemos considerar que este mecanismo involucra la producción de radicales poliméricos en sitios vecinos sobre cadenas adyacentes, acompañados de la pérdida de hidrógeno molecular como sigue:



Por lo que los mecanismos propuestos hasta ahora para la reticulación pueden ser considerados en tres grupos:

- 1.- Aquellos basados en una reacción iónica.
- 2.- Los que asume una combinación de dos radicales móviles, producidos independientemente.
- 3.- Aquellos en los cuales dos radicales vecinos son formados directa o indirectamente como resultado de una ionización o excitación simple.

Sin embargo, estos mecanismos propuestos tienen varias objeciones para ser aceptados. Una objeción a la teoría iónica es la presencia de radicales detectados por resonancia paramagnética en mediciones efectuadas a polímeros irradiados. Las teorías que asumen que un par de radicales son formados eventualmente de una radiación simple, no consideran que la formación de este par de radicales es prácticamente imposible, debido a la distribución al azar de los procesos de ionización y excitación en la sustancia en estado sólido. Por lo cual Charlesby (12) ha objetado los mecanismos propuestos y sostiene que:

El entrecruzamiento tiene lugar en soluciones acuosas diluidas donde hay un pequeño cambio de dos moléculas de iones poliméricos, los cuales estarán en posición apropiada para entrecruzarse durante la vida corta de un ion.

En estado sólido, primero se forma un radical polimérico por abstracción de un átomo de hidrógeno. Una fracción de esos átomos de hidrógeno sustrae otro átomo vecinal, formando radicales poliméricos secundarios formando así la interacción entre los radicales dando lugar finalmente a un entrecruzamiento. (12).

Si el hidrógeno no es abstraído por las primeras colisiones puede migrar antes de ser abstraído un segundo hidrógeno y formar así un segundo radical polimérico. Los radicales poliméricos se han observado en polimeros irradiados por Espectroscopia de Resonancia spin-electrón (ESR) y en soluciones acuosas (radiólisis de pulso) a concentraciones similares a la resultante de la densidad de entrecruzamiento.

De esta manera podemos explicar la alta movilidad de los radicales poliméricos en estado sólido, para lo cual Charlesby propone que debe asumirse que esta migración aparente ocurre por " Transferencia de átomos de hidrógeno ", este proceso puede ser acelerado por el hidrógeno. Esta afirmación está de acuerdo con los resultados de E.S.R.; que indica la concentración de radicales en el polietileno disminuye más rápidamente en la presencia de hidrógeno. (Ormerod).

De tal manera, que en contraposición con el mecanismo de radicales libres o el mecanismo iónico para explicar la reticulación en los polimeros vinílicos. Charlesby sugiere el mecanismo de abstracción de hidrógeno.

5- DOSIMETRIA.

La dosimetría es una parte de la química de radiaciones cuya función principal es la medición y determinación cuantitativa de la energía absorbida por irradiación de cualquier tipo, en un sistema cualquiera. Como toda la radiación, de cualquier naturaleza y energía cuantificada, representa una energía, solo se pueden observar y medir tomando como base las reacciones que suceden en un sistema. Las dosis de irradiación, por los efectos en el medio, indican las cantidades de energía incorporadas a un sistema dado, siguiendo la ecuación:

$$D = dE/dm$$

Donde D = Dosis, E = Energía, y m = masa.

Lo que da a entender que es la derivada de la energía con respecto a la masa del sistema. Y la intensidad de la dosis, o razón de dosis, es la dosis que absorbe por unidad de tiempo y esta dada por:

$$R_D = D/t$$

Donde R = Razón de dosis, D = Dosis y t = tiempo.

Las unidades con las cuales se miden las reacciones son: para la radiactividad Curie (Ci) y Becquerel (Bq), para la exposición a la radiación Röntgen (R) y para la dosis absorbida (Gray) y rad (r).

TABLA DE EQUIVALENCIAS

CURIE.

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Desintegración /seg.}$$

BECQUEREL

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ Desintegración /seg.}$$

RÖNTGEN.

$$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ CKg}^{-1} = 8.8 \times 10^{-3} \text{ JK}_g^{-1}$$

$$= 8.8 \text{ erg g}^{-1} = .88 \text{ rads.}$$

GRAY

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ Rads} = 10^4 \text{ erg g}^{-1} = 6.242 \times 10^{15} \text{ eV g}^{-1}$$

$$= 2.389 \times 10^{-4} \text{ Caloria g}^{-1} = 2.78 \times 10^{-7} \text{ W. h g}^{-1}$$

RAD

$$1 \text{ Rad} = 100 \text{ erg g}^{-1} = 0.001 \text{ Gy.}$$

Para medir las radiaciones se han ideado diferentes métodos. Todo sistema de medición de la radiación está basado en las reacciones de su interacción con la materia. Los dosímetros se clasifican en dos grandes grupos: Los primarios, son los que determinan directamente por medios físicos la intensidad de la dosis, y los secundarios que son aquellos en los cuales se mide la respuesta a la radiación por medio de un cambio químico. En la tabla siguiente se enumeran los dosímetros por grupos.

DOSIMETROS MAS USADOS

DOSIMETRO	PRINCIPIO	RANGO DE DETECCION
A) DOSIMETROS PRIMARIOS		
Cámara de ionización	Ionización de gases.	Todos
Calorímetro	Medida de Incremento de la temperatura en bloque de grafito.	Todos
B) DOSIMETROS SECUNDARIOS		
Fricke.	Oxidación de sulfato ferroso.	Hasta 10^5 rad.
Película Fotográfica.	Obscurecimiento en emulsiones fotográficas.	Hasta 10^7 rad.
L.T.D.	Fluorescencia causada por el calentamiento de un cristal.	" " "
De cristal	Ionización de cristales de Ag o diamante con electrodos en las caras.	100 a 10^7 rad.
Sulfato Cérico.	Oxido-reducción.	10^5 a 10^8 rad.
Sulfato cúprico.	Oxido-reducción.	" " "
Formato de sodio.	Oxidación.	10^2 a 10^7 rad.
Sulfato de Quinina.	reducción.	10 a 1000 rad.
Acido oxálico.	Degradación.	10^6 a 18^8 rad.
Cloroformo.	Formaclón HCl.	10^3 a 10^4 rad.
Acetileno.	Formación de sólidos	10^4 a 10^9 rad.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. PREPARACION DE MUESTRAS PARA SU IRRADIACION.

Elaboración de ampollitas de vidrio para la irradiación de las muestras.

Para la fabricación de ampollitas es necesario contar con tubos de ensaye de vidrio marca Pyrex, y tubo de vidrio con las mismas características, se utiliza soplado de vidrio normal (Gas y oxígeno).

Se colocan unas tiras de películas del polímero dentro de un tubo de ensaye y se procede a la fabricación de la ampollita.

Se inicia encendiendo el soplete teniendo la precaución adecuada, y con la flama de mayor temperatura se hace la fundición del vidrio:

Se calienta el tubo de ensaye, de menor a mayor temperatura hasta un color rojo vivo, ello nos indica que el vidrio se está fundiendo, se hace girar éste hasta observar que el diámetro comienza a disminuir, en seguida el tubo de vidrio se calienta de la misma forma, cuidando de que su diámetro no disminuya tanto.

Calentandolos simultáneamente al rojo vivo, se unen rápidamente, y se siguen girando ambos, hasta que desaparezca la línea de unión; para darle forma a la ampollita, se le sopla por el extremo libre del tubo de vidrio.

a) *DESGASIFICACION DE MUESTRAS.*

Es muy importante tener las muestras totalmente anhidras, y sobre todo libres de oxígeno ya que las trazas de humedad pueden causar alteraciones en nuestros estudios, y el oxígeno inhibe la polimerización por radiación. Para evitar estos problemas, es necesario sellar perfectamente nuestras ampollitas al vacío, por medio de congelación con un baño de nitrógeno líquido y fundiendo con baño de agua en operaciones sucesivas.

OPERACION DE LA DESGASIFICACION.

Consiste en colocar la ampollita (con la muestra adentro), en un baño de nitrógeno líquido, se debe tener las llaves de vacío completamente cerradas, se toma un lapso de 5 min. para que se congele el solvente, después se abren las llaves de vacío con el objeto de eliminar el oxígeno en exceso, ya que éste interfiere cuando la muestra se irradia; dejamos un tiempo de 15 min. hasta que salgan las burbujas de O_2 atrapadas en la muestra inmediatamente se cierran las llaves de vacío, se quita el Dewar con N_2 líquido y se descongela, y se colocan en un baño de agua y se dejan a que lleguen a la temperatura ambiente. Esta operación se repite las veces necesarias con el objetivo de garantizar de que ya no existe oxígeno en la muestra.

Una vez ocurrido esto se procede a sellar las ampollitas. Para sellar las ampollitas se utiliza el soplete de autógeno y se sella a 15 cm. del tubo de vidrio. (Charlesby 1962).

DETERMINACION DEL PESO MOLECULAR POR MEDIO DE VISCOSIMETRIA

El peso molecular del polimero se obtiene a partir de mediciones viscosimétricas, de una solución diluida del polimero en su solvente, con un viscosímetro de tipo Ubbelohde.

Con los datos experimentales se calcula la viscosidad específica (η_{sp}), y luego de una gráfica de viscosidad reducida (η_{sp}/c) Vs concentración, se obtiene gráficamente el valor de la viscosidad intrínseca $[\eta]^0$, con este valor se calcula el peso molecular por medio de la fórmula:

$$\bar{M} = \frac{([\eta]^0)^{1/a}}{k}$$

Sustituyendo los valores reportados en el Handbook de polimeros para solvente utilizando (THF) a una temperatura de 25 °C (Brandup 1960), y del valor de la viscosidad intrínseca en la ecuación anterior se calcula el peso molecular de la muestra de el polimero estudiado.

$$\bar{M} = K\eta^a$$

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD INHERENTE DEL COPOLIMERO

MMA/DMAEA.

La viscosidad de una disolución se relaciona básicamente con la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polimero. La simplicidad en la medida y la

utilidad de la correlación Viscosidad-peso molecular son tan buenas que las medidas de viscosidad constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de moléculas poliméricas.

La viscosidad inherente se define como el índice de viscosidad logarítmico.

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_r) / C$$

η_{inh} = viscosidad inherente.

η_r = Viscosidad Relativa.

C = Concentración.

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD INTRINSECA.

La viscosidad intrínseca se define como el índice de la viscosidad límite.

$$[\eta] = (\eta_{sp}/C)_{C=0} = [(\ln \eta_r)/C]_{C=0}$$

$[\eta]$ = Viscosidad Intrínseca.

η_{sp} = Viscosidad Específica.

C = Concentración.

η_r = Viscosidad Relativa.

VISCOSIDAD RELATIVA. Relación de viscosidad.

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0$$

η_r = Viscosidad Relativa.

η = Viscosidad

η_0 = Viscosidad del Solvente.

t = Tiempo del compuesto.

t_0 = Tiempo del solvente.

VISCOSIDAD ESPECIFICA.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = (t - t_0) / t_0$$

VISCOSIDAD REDUCIDA. Índice de viscosidad.

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / C$$

η_{red} = Viscosidad Especifica

C = Concentración.

A. FORMACION DE PELICULAS DE MMA/DMAEA

Para la elaboración de las películas fue necesario disolver una muestra del copolímero en su solvente puro (MMA/DMAEA) Metil metacrilato-Co-2-N,N,dimetil amino etil acrilato.

Estas películas se realizaron con el objetivo de poder irradiarlos y posteriormente poder hacer determinaciones de su reticulación y/o degradación.

El procedimiento para elaborarlas es la siguiente:
Se pesa una cantidad del polimero sólido y se disuelve en el solvente adecuado, cloroformo para el (MMA/DMAEA), posteriormente, en una caja petri se le coloca mercurio aproximadamente hasta el borde de su capacidad, esto lo utilizamos como soporte para la película.

Una vez preparado nuestro soporte, procedemos a colocar nuestro polimero disuelto con la ayuda de una pipeta Pasteur cuidando de que no quede ninguna burbuja en la superficie, dejamos que se evapore el solvente para que se forme la primera capa de nuestra película; antes de la evaporación completa, se vuelve a colocar gota a gota más del polimero disuelto en la caja petri y se repite esta operación varias veces hasta que se haya formado una película uniforme y del grosor requerido, finalmente se deja secar en la campana, y por último en un desecador de vacío.

Las películas obtenidas con (MMA/DMAEA) fueron de color amarillo claro transparente, con las que se trabajaron durante todo el trabajo.

Las películas se cortan en tiras de 5cm por 0.5cm y se introducen en tubos de ensayo con los que se fabrican las ampollitas. Una vez elaboradas las ampollitas se desgacifican, y se irradian con rayos (γ), y/o con electrones (e^-).

Una vez irradiadas las películas con (e^-) y con rayos (γ), a diferentes dosis y diferentes proporciones de MMA/DMAEA, se procede a extraer la porción reticulada (% de gel), y la degradada (fracción soluble).

2. IRRADIACION DEL COPOLIMERO (MMA/DMAEA) METILMETACRILATO-Co-2(N,N DIMETILAMINOETILACRILATO CON RAYOS (γ) Y CON (e^-).

Las películas se llevaron a irradiar a la fuente de Co^{60} a una distancia en donde la fuente tiene una intensidad 4.9 kGy/h. a dosis de 50 a 300kGy.

La composición del copolímero estudiado fué de diferentes proporciones es decir: 60/40, 70/30, 50/50. de MMA/DMAEA

A. ANALISIS DE SOL-GEL.

DETERMINACION DE % DE GEL.

Una vez irradiados los polímeros se procede a determinar el efecto de la irradiación (γ), y (e^-) en éstos, para esto es necesario hacer un análisis de sol/gel el cuál consiste en extraer el polímero reticulado, para separarlo de la parte soluble del (homopolímero).

El procedimiento consiste en pesar una muestra que fué irradiada y se agita mecánicamente durante 48 horas en el solvente en que es soluble el copolímero, en este caso para el copolímero de nuestro interés. es el cloroformo ó el diclorometano.

Después de este tiempo se filtra y se lleva a peso constante El % de se gel calcula con la siguiente fórmula

$$\% \text{ DE GEL} = \frac{\text{Peso del gel encontrado}}{\text{peso de la muestra irradiada inicial}} \times 100$$

Por otra parte, del líquido filtrado, se recupera el polímero soluble (fracción soluble) al cual se le determina el peso molecular por cromatografía de permeación de gel (G.P.C) ó por viscosimetría.

EQUIPO UTILIZADO

a) Espectroscopia de infrarrojo (I.R.).

Se utilizó de infrarrojo PERKIN-ELMER Mod.1600 Series FTIR Spectrophotometer.

b) Análisis Dinámico-Mecánico (DMA).

Se utilizó un equipo TA Instruments Modelo 2940. analizador 2100 de DuPont.

c) Cromatografía de permeación de Gel (GPC).

Varian Instruments, Mod.9002. Solvent Delivery system. Varian Refractive RI-4. Detector Index. Integrator Varian 4400.

d) Cromatografía diferencial de barrido (DSC).

Se utilizó un equipo TA Instruments Mod.2910.

e) Viscosimetría. Viscosímetro Ubelholde Pyrex.

f) Análisis Elemental (Para estos Análisis, las muestras se enviaron a Desert Analitics in Tucson Arizona USA.

g) Resonancia Magnética Nuclear (RMN-H).

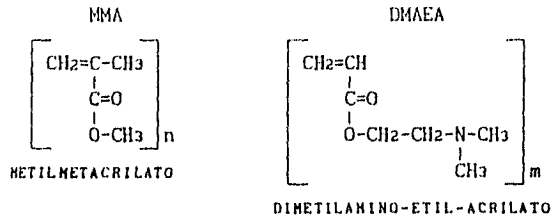
Varian Instruments Division, Mod.EM360 de 60 MHz Spectrometer. Palo Alto California.

En el presente trabajo se utilizó como fuente de radiación γ el Gamma Beam 651 PT Variable Dose Gamma Radiator (Atomic Energy of Canada Limited), que es una fuente de mayor intensidad de las dos existentes en el Instituto de Ciencias Nucleares. La fuente está compuesta por Co^{60} Encapsulados doblemente en Lápices de acero de 45 cm de largo y 1.11 cm de diámetro cada lápiz contiene una actividad de 10^4 Curies y 10.5

IV RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1 ANALISIS ELEMENTAL.

Se realizaron estudios de análisis elemental con el objetivo de conocer las proporciones molares reales en las cuales se encuentran los copolímeros.



RESULTADOS DE ANALISIS ELEMENTAL

COPOLIMERO MMA-Co-DMAEA	% DE C	% DE H	% DE O	% DE N
70:30	62.37	7.68	2.42	22.53
60:40	59.39	8.05	6.75	28.40
50:50	59.20	8.17	5.21	27.42

Cálculo de las proporciones de los copolímeros.

Para determinar la proporcionalidad del copolímero MMA-Co-DMAEA, con resultados del análisis elemental, se utilizó la siguiente fórmula:

$$\frac{n(\text{Masa. } \beta \times \text{No. } \beta) + m(\text{Masa. } \beta \times \text{No. } \beta)}{(\text{P.M.})_n + (\text{P.M.})_m} \% \text{ de C obtenido por análisis Elemental}$$

Donde $\beta = \text{C, H, N u O.}$

4.1.1 COMPOSICION MOLAR DE LOS COMPONENTES DEL COPOLIMERO.

n=(MMA)		m(DMAEA)	
MMA/DMAEA 70:30	MMA/DMAEA 50:50	MMA/DMAEA 60:40	
68/32	50/50	60/40	

4.2 CALCULO DE LOS PESOS MOLECULARES DE LOS COPOLIMEROS INICIALES

para el cálculo de los pesos Moleculares se utilizó el equipo de Cromatografía de permeación de gel. (G.P.C.), marca Varian Mod.9002, Solvent system. R.I.-4, Integrator 4400. Los resultados se dan en la siguiente Tabla:

MMA/DMAEA 60:40	Mw1 13.7 X 10 ⁶	Mw2 4000
MMA/DMAEA 70:30	6.8 X 10 ⁶	-
MMA/DMAEA 50:50	10. X 10 ⁶	-

4.3 VISCOSIDADES (Fracción soluble)

Con el objeto de tener una idea de la degradación o aumento en el peso molecular de los copolímeros con la dosis de radiación recibida, se determinó la viscosidad inherente de las muestras irradiadas.

A continuación se muestra una serie de datos en donde se describen las viscosidades calculadas para diferentes dosis de radiación y variaciones en la proporción del copolímero MMA/DMAEA, estas viscosidades fueron determinadas con la fracción soluble obtenida de la extracción del gel reticulado del copolímero.

4.3 a) DATOS EXPERIMENTALES DE VISCOSIDAD INHERENTE DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA IRRADIADO CON ELECTRONES A DIFERENTES DOSIS Y A DIFERENTES PROPORCIONES, DEL MMA EN EL COPOLIMERO.

(η _{inh}) COPOLIMERO DE MMA/DMAEA			
DOSIS Mrads	MMA/DMAEA 70:30	MMA/DMAEA 60:40	MMA/DMAEA 50:50
0	0.462	0.296	0.350
5	-	0.360	-
17	0.363	0.420	0.212
30	0.236	0.460	0.201
50	0.230	0.470	0.181
80	0.1523	0.140	0.060

4.3 b) DATOS EXPERIMENTALES DE LA VISCOSIDAD INHERENTE DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 60:40 IRRADIADO CON e^- , $I=6.7$ kGy/h $D=50$ kGy.

DOSIS kGy	$[\eta]$
50	0.361
100	0.560
150	0.780
500	0.446

Fig.(4.3.1) Gráfica donde se muestra la viscosidad inherente de las muestras del copolimero MMA/DMAEA 60:40 irradiado con electrones a diferentes dosis de radiación. La formación de gel a estas dosis es casi nula, el incremento de la viscosidad inherente con las dosis nos indicaría una probabilidad de que a mayores dosis haya mayor formación de gel, pero a dosis de 500 kGy se observa una disminución. No se pudieron utilizar los datos de la viscosidad intrínseca para la determinación de los pesos moleculares debido a que no se encontraron las constantes k y a de la fórmula $\eta = KMv^a$ para este sistema.

Fig.(4.3.2) En esta gráfica se puede observar la viscosidad inherente con respecto a la dosis de radiación, para los copolímeros 70/30 Y 50/50 cuando se irradió con electrones (e^-) a una intensidad de $I=12$ kGy/min. se puede constatar que existe una disminución progresiva en la viscosidad cuando se irradia a diferentes dosis. Esta disminución de la viscosidad con el aumento de la dosis se debe a que el polímero se va reticulando

paulatinamente y esta es la parte soluble que no formó gel, y los fragmentos que se degradaron.

El copolímero MMA/DMAEA • 60/40 tiene un comportamiento contrario ya que prácticamente no se reticula, pero aumenta su peso molecular con la dosis hasta llegar a 500 kGy es donde empieza a degradarse y por lo tanto la parte que permanece soluble consta de una parte de polímero soluble que no se reticuló y una parte del polímero que se degradó, que consiste principalmente de MMA.

El comportamiento del copolímero 60/40 es anormal y por lo tanto es necesario estudiarlo más, pero puede deberse a que su distribución de pesos moleculares presenta más de un pico y la relación de M_w/M_n es muy grande, lo cual no sucede en los otros dos copolímeros.

4.4 RETICULACION OBTENIDA PARA LOS DIFERENTES SISTEMAS

Esta puede ser evaluada por medio del % de Gel obtenido irradiados con electrones a una intensidad $I=12 \text{ kGy/min.}=720 \text{ kGy/h.}$

DOSIS kGy	MMA/DMAEA 70:30	MMA/DMAEA 60:40	MMA/DMAEA 50:50
50	0.65	-	0.4
170	0.55	0.60	0.4
300	0.95	0.70	2.0
500	0.95	0.20	3.2
800	-	0.30	-

Fig. (4.3.1) VARIACION EN LA VISCOSIDAD INHERENTE DE LA MUESTRA DE MMA/DMAEA 60:40 IRRADIADO CON ELECTRONES A DIFERENTES DOSIS Y CON UNA INTENSIDAD DE $I=12\text{ kGy/h}$.

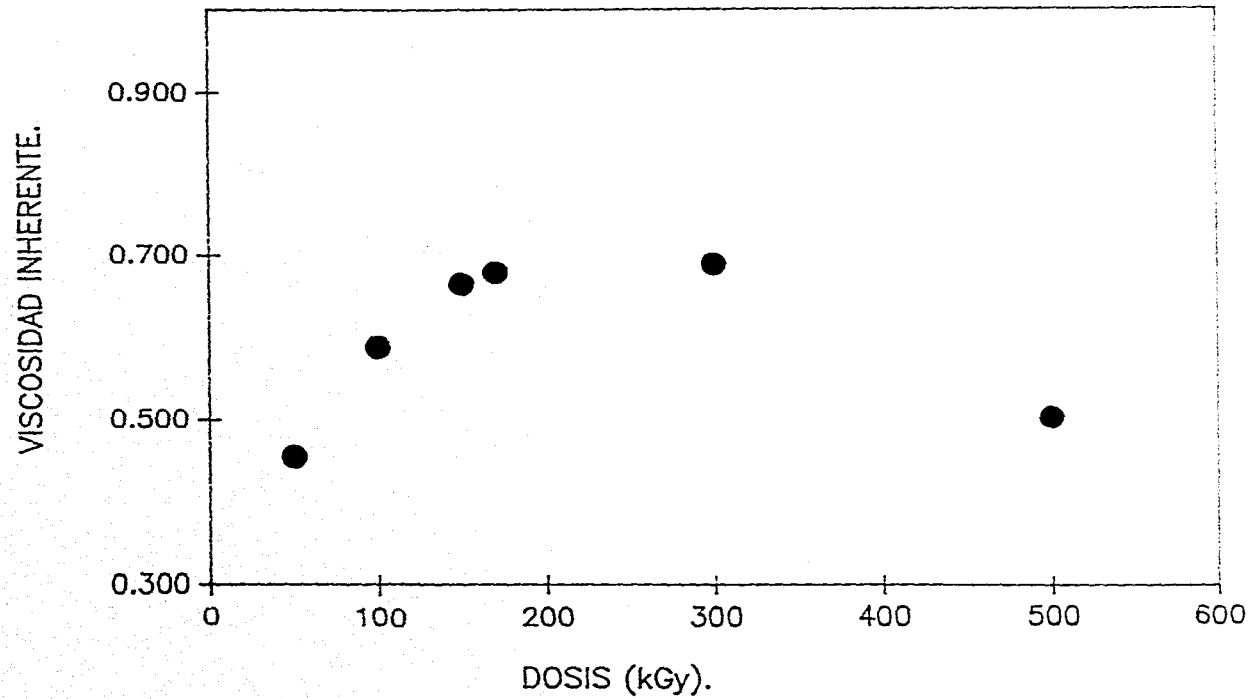


Fig. (4.3.2) VARIACION EN LA VISCOSIDAD INHERENTE DE LOS DIFERENTES COPOLIMEROS IRRADIADOS CON ELECTRONES, CON UNA INTENSIDAD DE $I=12\text{kGy/h}$.

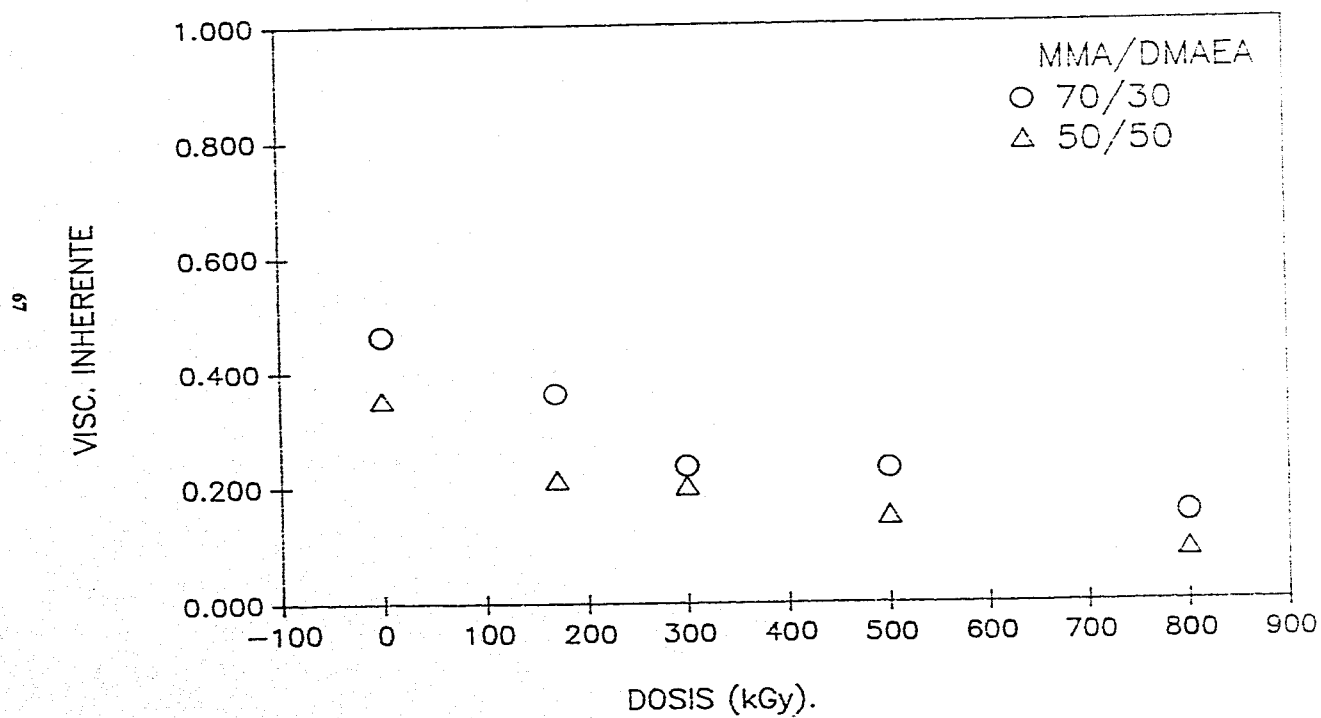


Fig. (4.4.1) % DE GEL OBTENIDO A DIFERENTES DOSIS DE RADIACION CON ELECTRONES ACELERADOS, PARA LAS DIFERENTES COMPOSICIONES DEL COPOLIMERO, CON UNA INTENSIDAD DE $I=12\text{kGy/h}$.

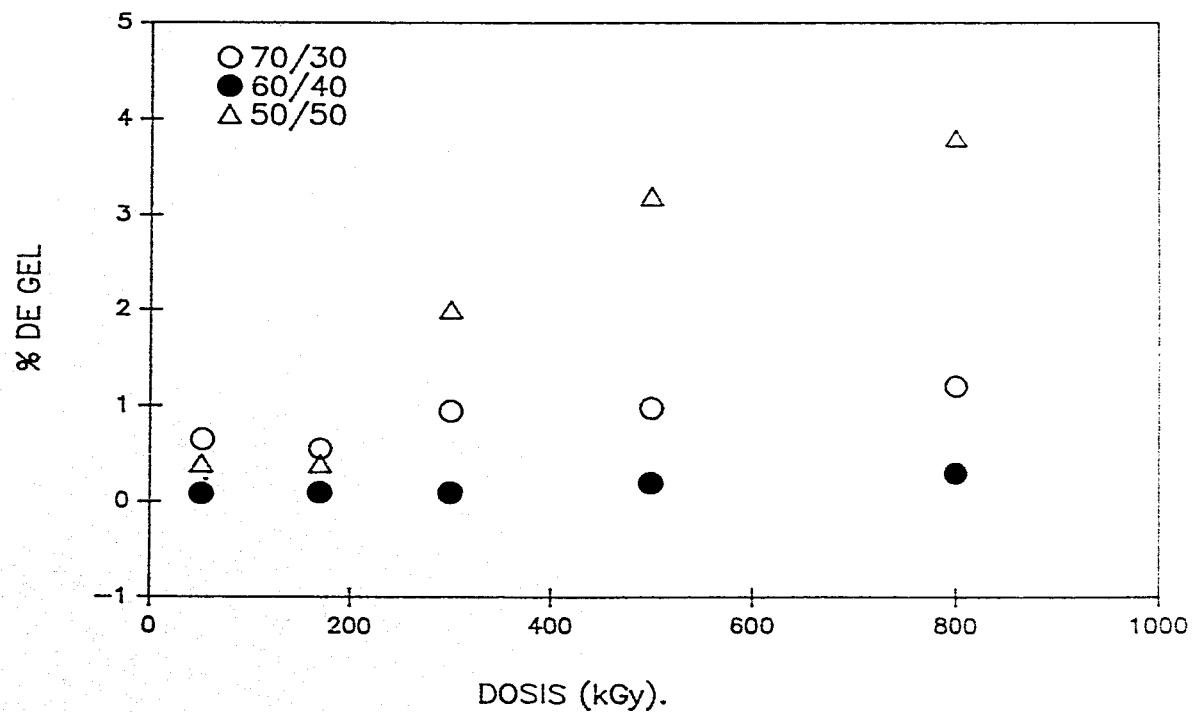


FIG.(4.4.2.) % DE GEL OBTENIDO PARA EL COPOLIMERO MMA/DMAEA (50:50) IRRADIADO CON RAYOS GAMMA, CON UNA INTENSIDAD DE $I=6.7\text{kGy/h}$. A DIFERENTES DOSIS DE RADIACION.

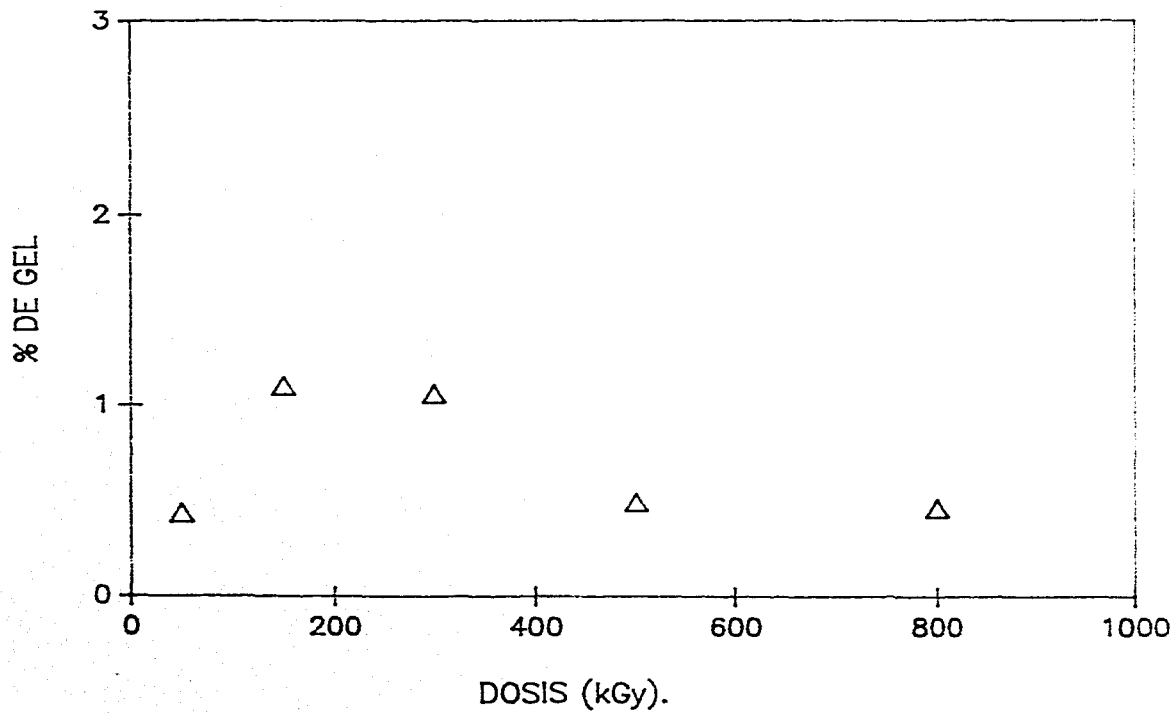


Figura (4.4.1) Irradiación con (e^-) del copolímero (MMA-Co-DMAEA)

metilmetacrilato-Co-Dimetilaminoetilacrilato, en diferentes proporciones de co-monomeros.

En esta gráfica podemos observar el porcentaje de gel (%gel) que se obtiene al irradiar el copolímero hasta una dosis de 800 kGy; El % de gel se incrementa con la dosis de radiación recibida, en los casos de los copolímeros 70/30 y 60/40 de MMA/DMAEA, el % de reticulación es casi nulo, en el caso del copolímero 50/50 se observa un mayor incremento en la formación de gel, aunque todavía es un porcentaje muy pequeño < 4%. En copolímeros de MMA con Dimetilaminopropilacrilamida se han observado porcentajes de gel mucho mayores hasta de un 80% cuando se irradió con electrones y del 100% cuando se irradió con rayos Gamma (López 1995), pero en este caso se utilizaron porcentajes de MMA mucho menores, del orden de 15-30%; en nuestro caso sintetizamos Copolímeros con menos de 30% en composición de MMA pero el resultado fué una masa pegajosa hidrofílica difícil de manipular pero probablemente, en este caso, el porcentaje de reticulación hubiera sido mayor, como vemos la degradación del copolímero debido principalmente al MMA, es el efecto predominante.

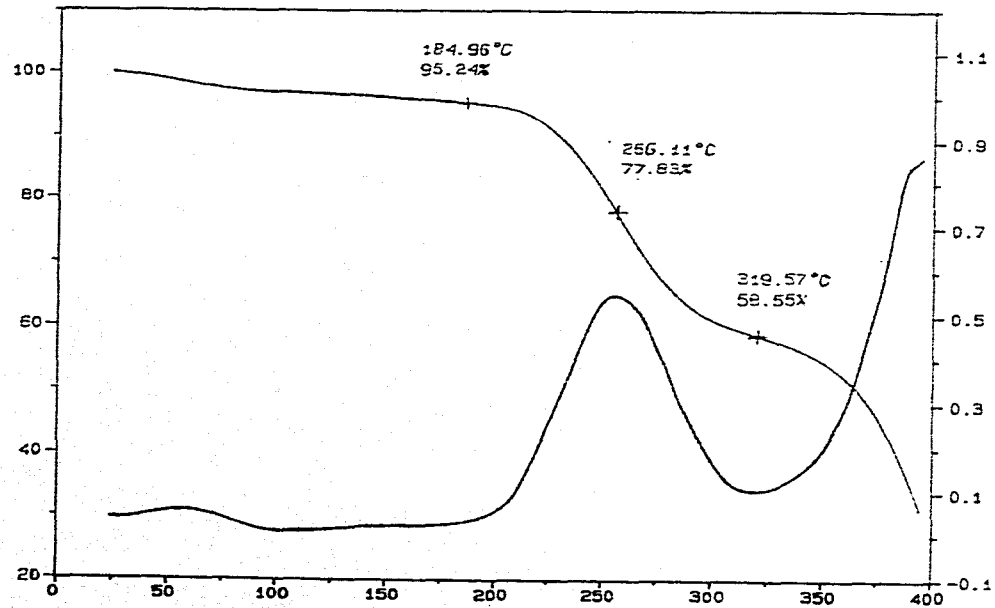
Gráfica (4.4.2) Esta gráfica nos muestra el porcentaje de gel obtenido del copolímero de MMA/DMAEA 50/50 irradiado con rayos γ a diferentes dosis y a una $I=4.9$ kGy/h. la cual nos muestra que se obtiene un porcentaje de gel no muy significativo, El % de reticulación obtenido fué menor a 2% en todos los casos, En el caso del copolímero MMA/DMAEA se encontró un rendimiento mayor

en el porcentaje de gel en la irradiación con electrones, lo cual puede deberse a que en este último caso se tiene una intensidad de radiación mucho mayor. (4,9 kGy/h en el caso de irradiación gamma, y 720 kGy/h en el caso de electrones).

FIG. 4.5.1 GRAFICA DE (TGA) DEL COPOLIMERO MMA /DMAEA 50:50 IRRADIADO CON (e^-) A UNA DOSIS DE $D=57.1$ kGy CON UNA INTENSIDAD DE $i=12$ kGy/h.

72

Peso (%).



Deriv. Peso (%/°C).

Temperatura (°C).

FIG. 4.5.2 GRAFICA DE (TGA) DEL COPLIMERO MMA/DMAEA 50:50 IRRADIADO CON (e⁻) CON UNA INTENSIDAD DE I=12kGy/h. Y DOSIS DE 170kGy.

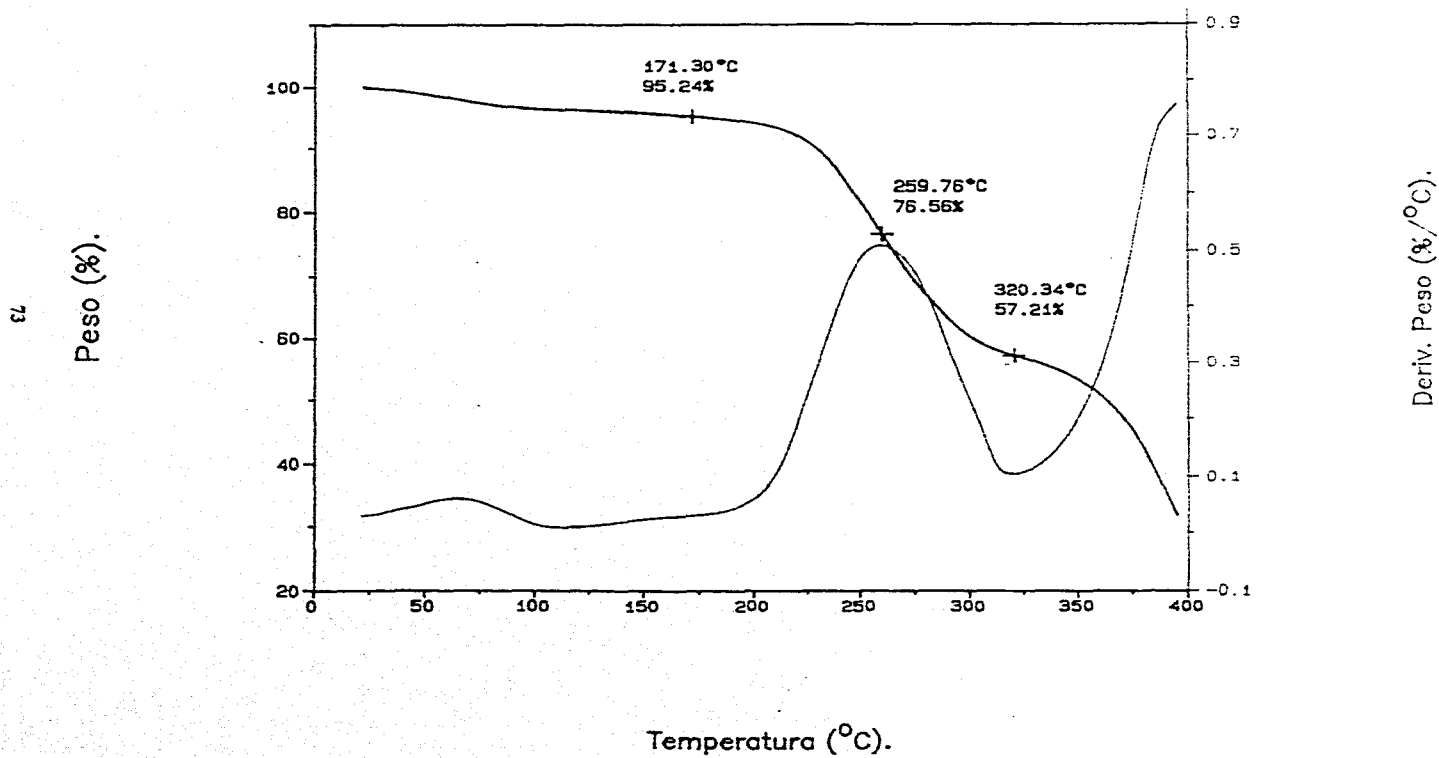


FIG. 4.5.3 GRAFICA DE (TGA) DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 50:50 IRRADIADO CON (e-) CON UNA INTENSIDAD DE I=12kGy/h. Y DOSIS DE D=300kGy.

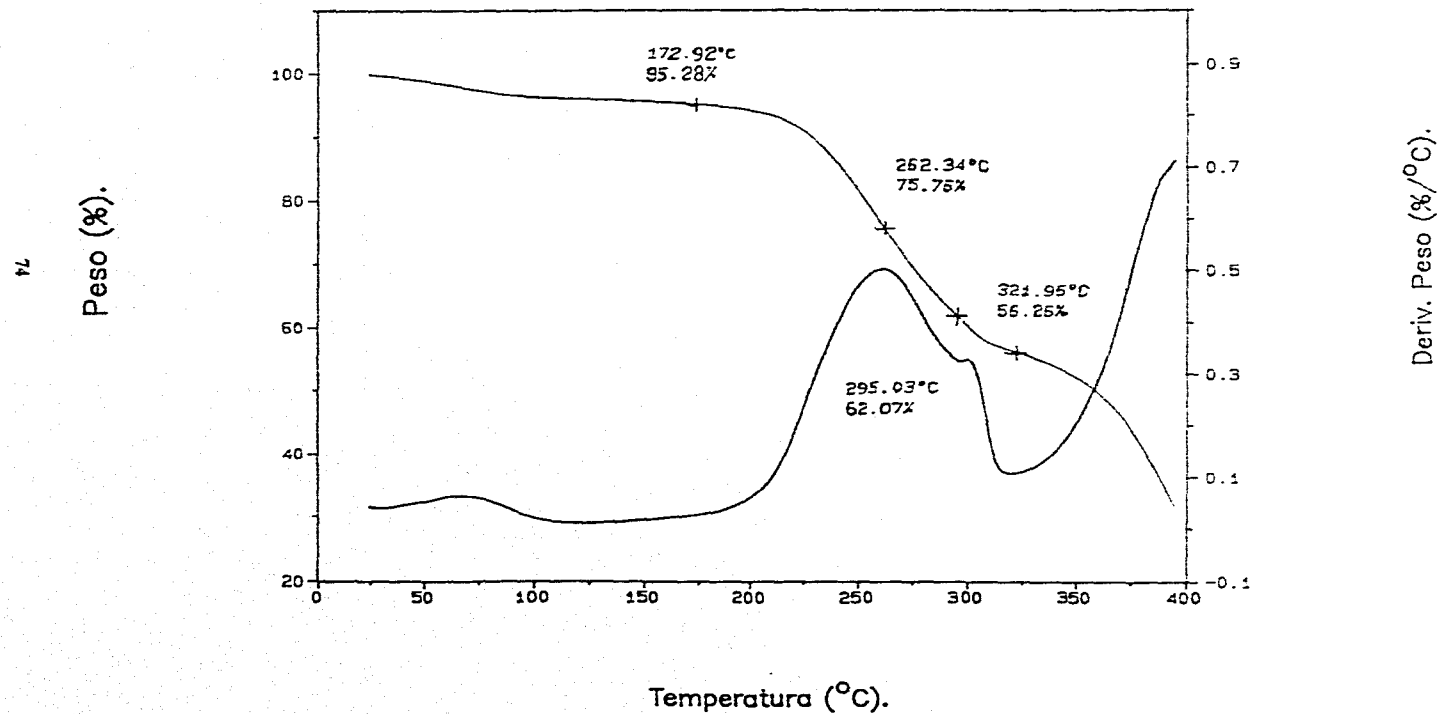


FIG.4.5.4 GRAFICA DE (TGA) DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 50:50 IRRADIADO CON (e⁻) CON UNA INTENSIDAD DE I=12 kGy/h. Y DOSIS DE D=500 kGy.

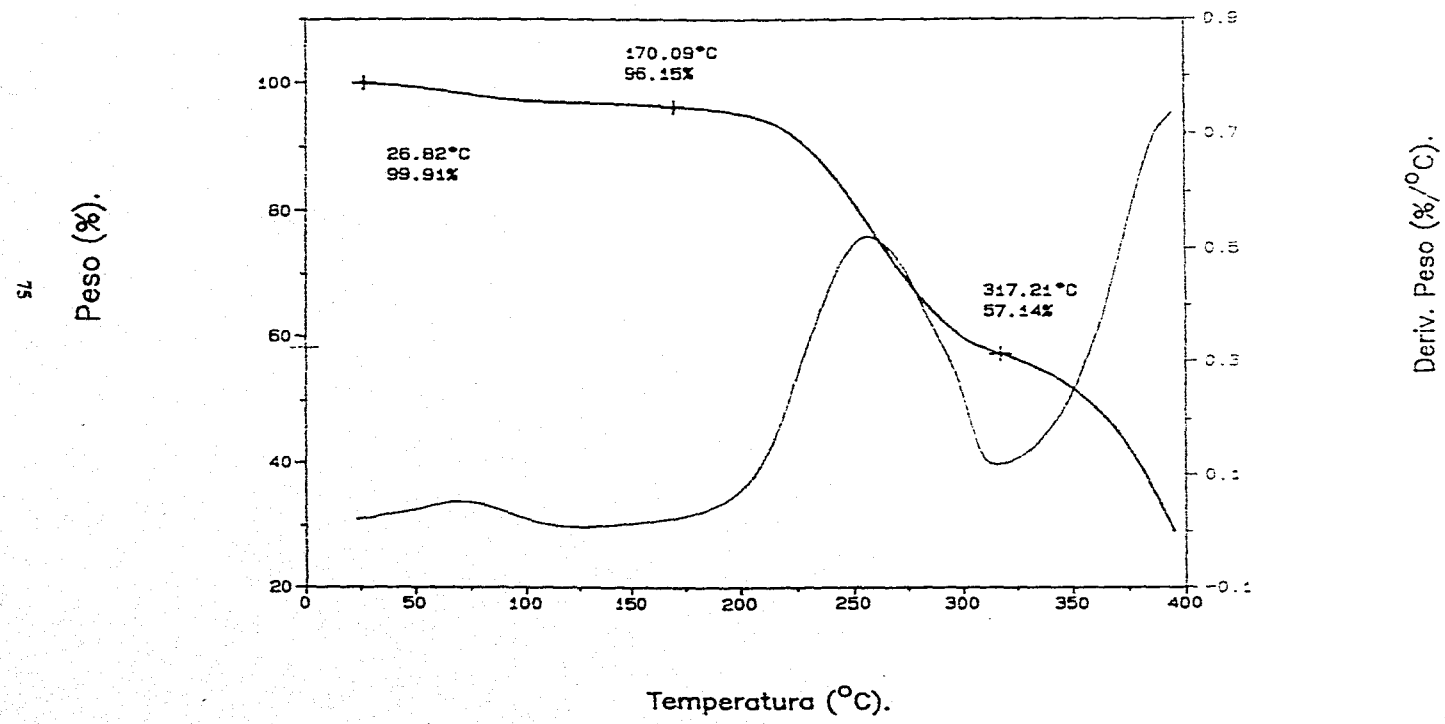


FIG.4.5.5 GRAFICA DE (TGA) DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 50:50 IRRADIADO CON (e⁻) CON UNA INTENSIDAD DE I=12 kGy/h. Y DOSIS DE D=800kGy.

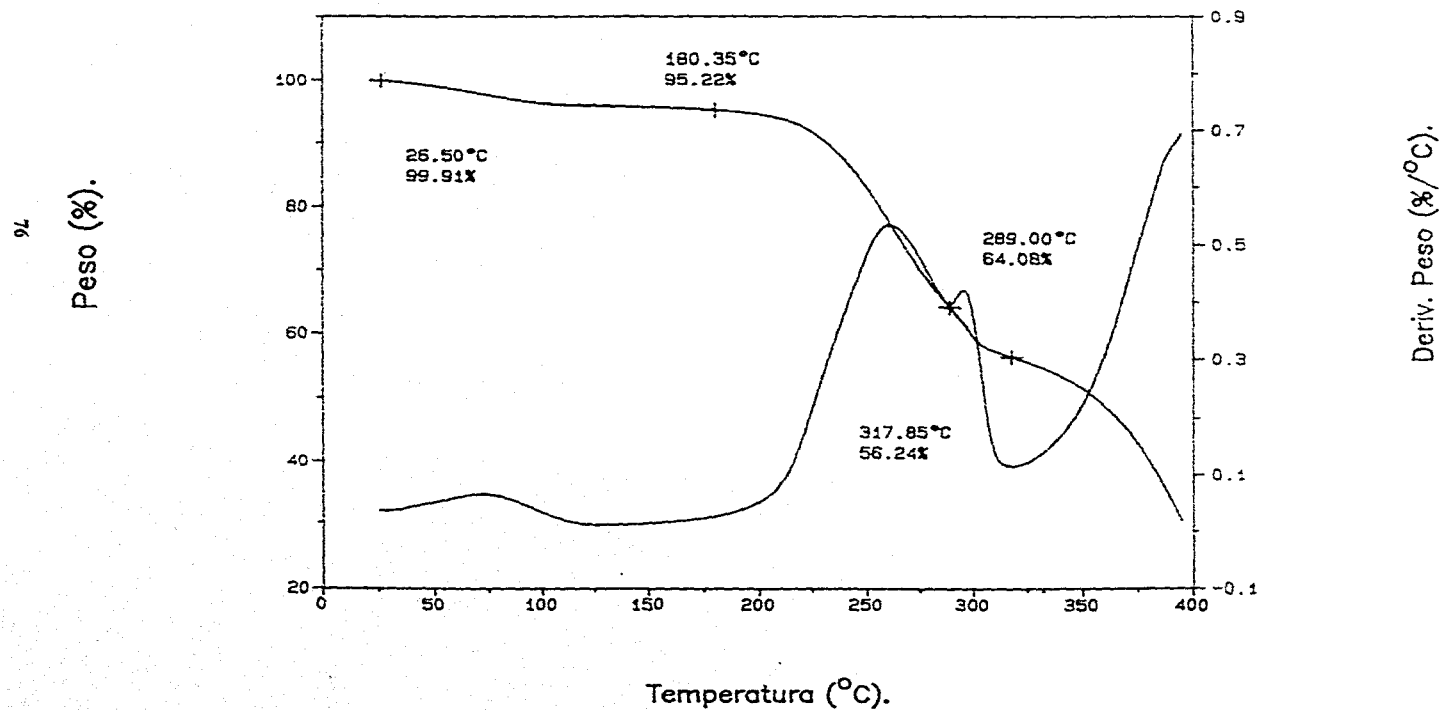


FIG.4.5.6 GRAFICA DE (TGA) DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 60:40 IRRADIADO CON (e^-) CON UNA INTENSIDAD DE $I=12$ kGy/h. Y DOSIS DE $D=300$ kGy.

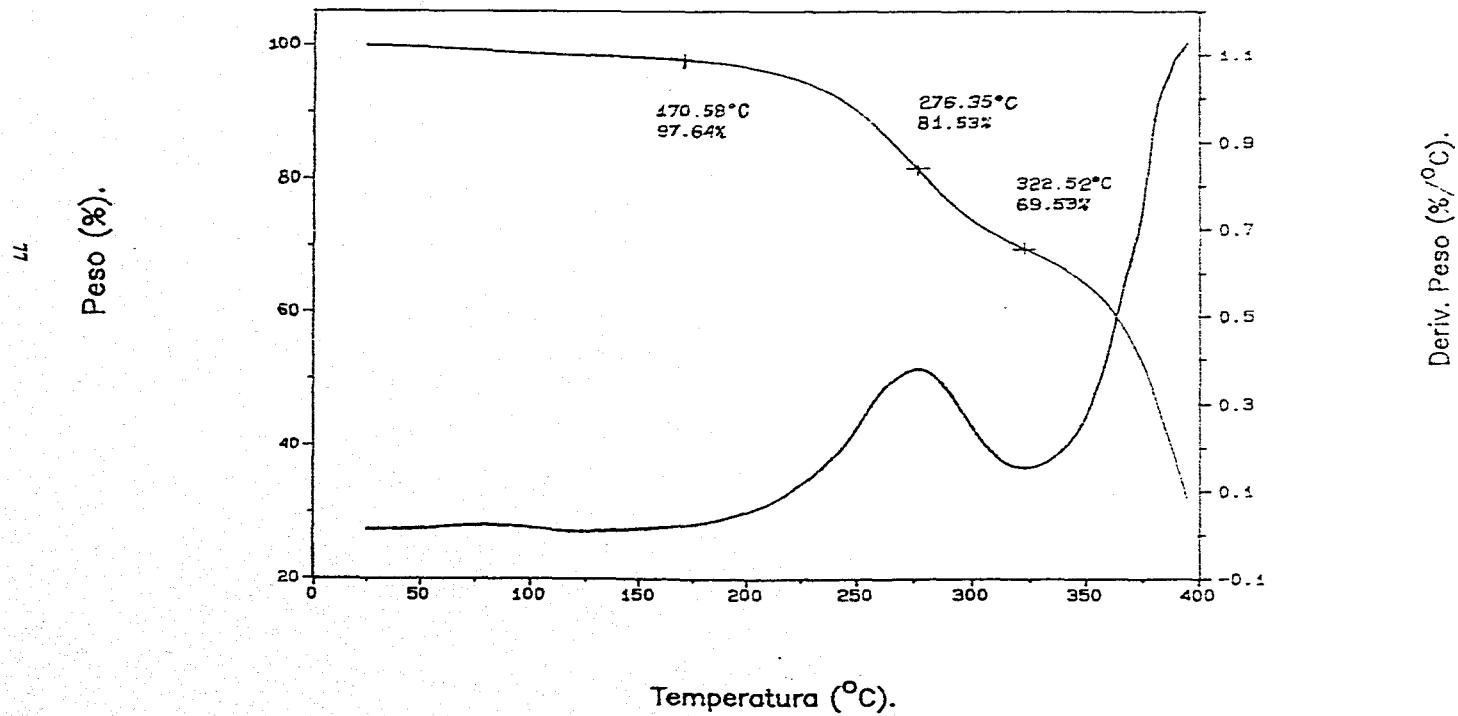
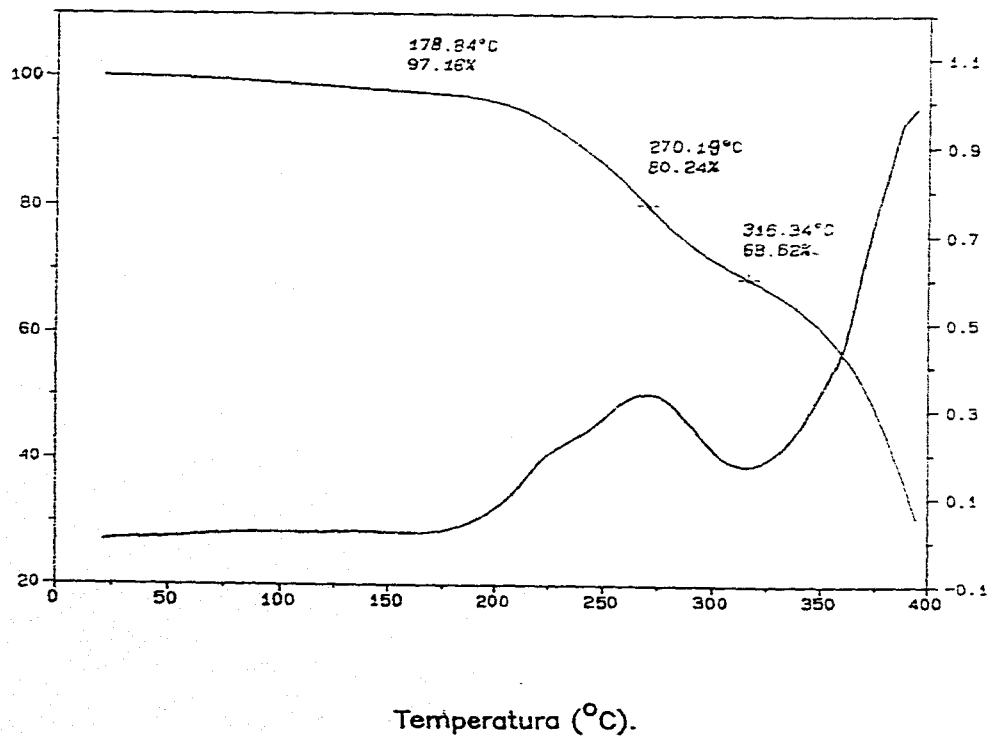


FIG.4.5.7 GRAFICA DE (TGA) DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 60:40 IRRADIADO CON (e⁻) CON UNA INTENSIDAD DE I=12 kGy/h. Y DOSIS DE D=800 kGy.

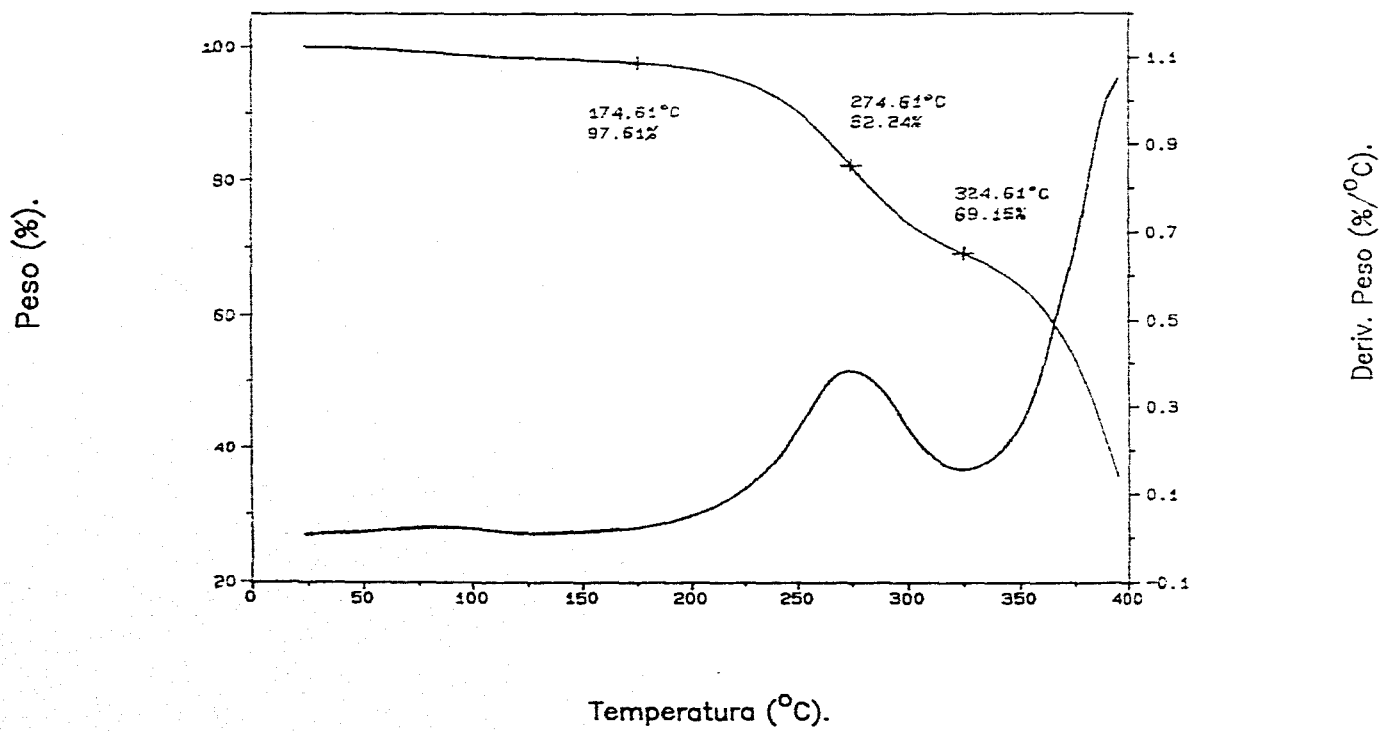
78

Peso (%).



Deriv. Peso (%/°C).

FIG.4.5.8 GRAFICA DE (TGA) DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 60:40 IRRADIADO CON (e⁻) CON UNA INTENSIDAD DE I=12 kGy/h. Y DOSIS DE D=240 kGy.



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

4.5 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA).

Se realizó el Análisis termogravimétrico a los copolímeros (50/50) irradiados con electrones a una intensidad de $I=12\text{kGy/min}$ con el objeto de observar el comportamiento térmico, observándose que la temperatura de descomposición aumenta con el incremento en % de gel, desde 256°C para una dosis de 57 kGy hasta 317°C para el copolímero de composición de 50/50 irradiado a 500 kGy a pesar de que el % de reticulación no es considerable (Fig. 4.5.1 a 4.5.4). En el caso de copolímero 60/40, en el que no se observó formación de gel, la temperatura de descomposición disminuye con la dosis de radiación, como era de esperarse (Fig. 4.5.5 a 4.5.7) aunque no en forma considerable. (la temperatura de descomposición del copolímero 60/40 sin irradiar es de 275°C).

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

COPOLIMERO MMA/DMAEA 50:50 IRRADIADO CON e^- $I=12\text{kGy/h}$			
FIGURA	DOSIS kGy	DESCOMPOSICION	
		INICIO	T DE DESCOMPOSICION
(4.5.1.)	57.10	185 °C	256.11 °C
(4.5.2.)	170.14	171 °C	259.76 °C
(4.5.3.)	300.00	173 °C	262.34 °C
(4.5.4.)	500.00	171 °C	250.00 °C
(4.5.5.)	800.00	180 °C	251.00 °C

COPOLIMERO MMA/DMAEA 60:40 IRRADIADO CON e^- $I=12\text{kGy/min.}$			
FIGURA	DOSIS kGy	DESCOMPOSICION	
		INICIO	T DE DESCOMPOSICION
(4.5.6)	240	175 °C	275.00 °C
(4.5.7)	300	171 °C	276.00 °C
(4.5.8)	800	179 °C	270,00 °C

En los dos casos de los copolimeros con composiciones de 60:40 y 50:50 se obtuvo una disminuci3n poco considerable en su temperatura de descomposici3n (T), debido a la degradaci3n de las unidades de MMA y un ligero incremento a 800 kGy en su temperatura de inicio de descomposici3n debido a la incipiente reticulaci3n del copolimero.

4.6. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Se realizaron an3lisis de calorimetría diferencial de barrido y se determin3 su temperatura de transici3n vitrea (T_g), obteniendose los siguientes resultados:

COPOLIMERO MMA/DMAEA 70:30 IRRADIADO CON e^- $I=12\text{kGy/min}$

FIGURA	DOSIS kGy	T_g °C
(4.6.1)	0.0	33.39
(4.6.2)	300.0	20.06
(4.6.3)	500.0	24.64

Se observa que la temperatura de transici3n vitrea del copolimero, disminuye al incrementar la dosis de radiaci3n, lo cual nos indica que la degradaci3n es el efecto predominante, debido a una mayor proporci3n del MMA en el sistema.

La temperatura de transición Vitrea (Tg) de los copolímeros disminuye también con el aumento en la proporción del DMAEA ésta es de 33.39 °C para el copolímero (70/30), de 25.07 °C para el copolímero para el de (60/40) y finalmente de 22.36 °C para el copolímero de descomposición (50/50). (Figuras 4.6.1, 4.6.4 y 4.6.5).

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

COPOLIMERO MMA/DMAEA 60:40

FIGURA	DOSIS kGy	Tg °C
(4.6.4)	0.0	25.0

COPOLIMERO MMA/DMAEA 50:50

FIGURA	DOSIS kGy	Tg °C
(4.6.5)	0.0	22.36

La Tg del polímero sin irradiar se incrementa a medida que se disminuye la proporción del MMA en el sistema.

La Tg del copolímero irradiado para los sistemas 60:40 y 50:50 aumenta con el incremento en la dosis de radiación lo cual nos indica que existe un incremento del peso molecular de los copolímeros y reticulación de los mismos.

FIG. 4.6.1 GRAFICA DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 70:30 SIN IRRADIAR.

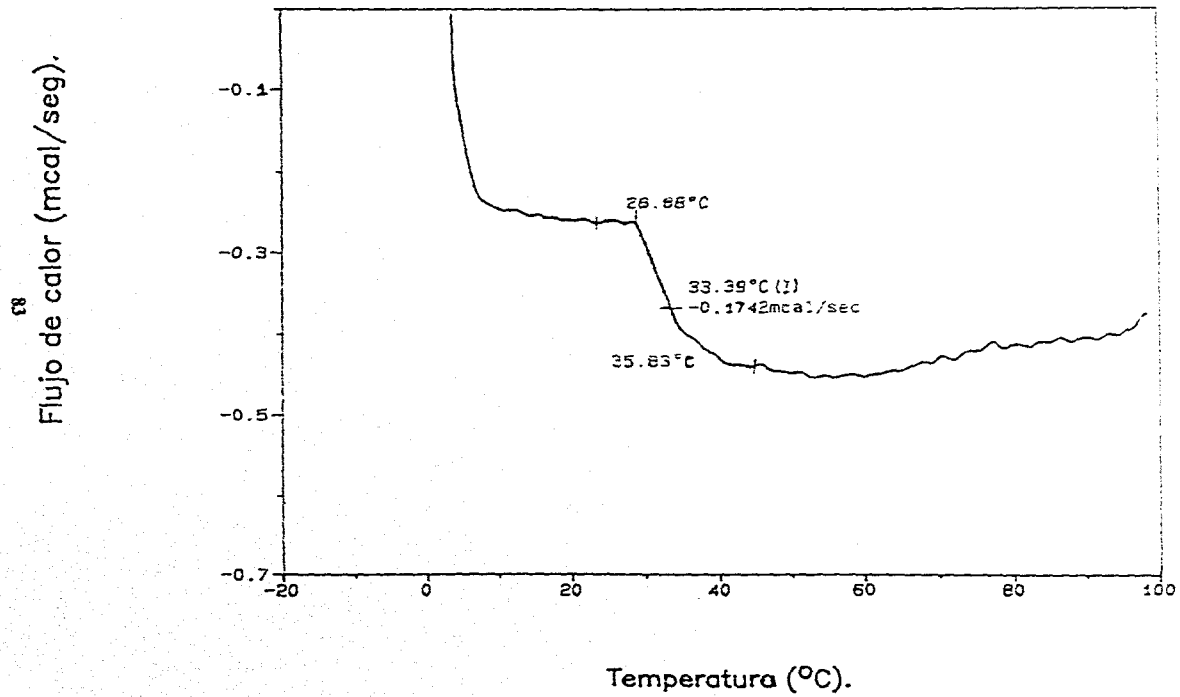


FIG. 4.6.2 GRAFICA DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 70:30 IRRADIADO CON (e^-) A UNA INTENSIDAD DE $I=12\text{kGy/h}$. Y CON UNA DOSIS DE 300kGy .

18

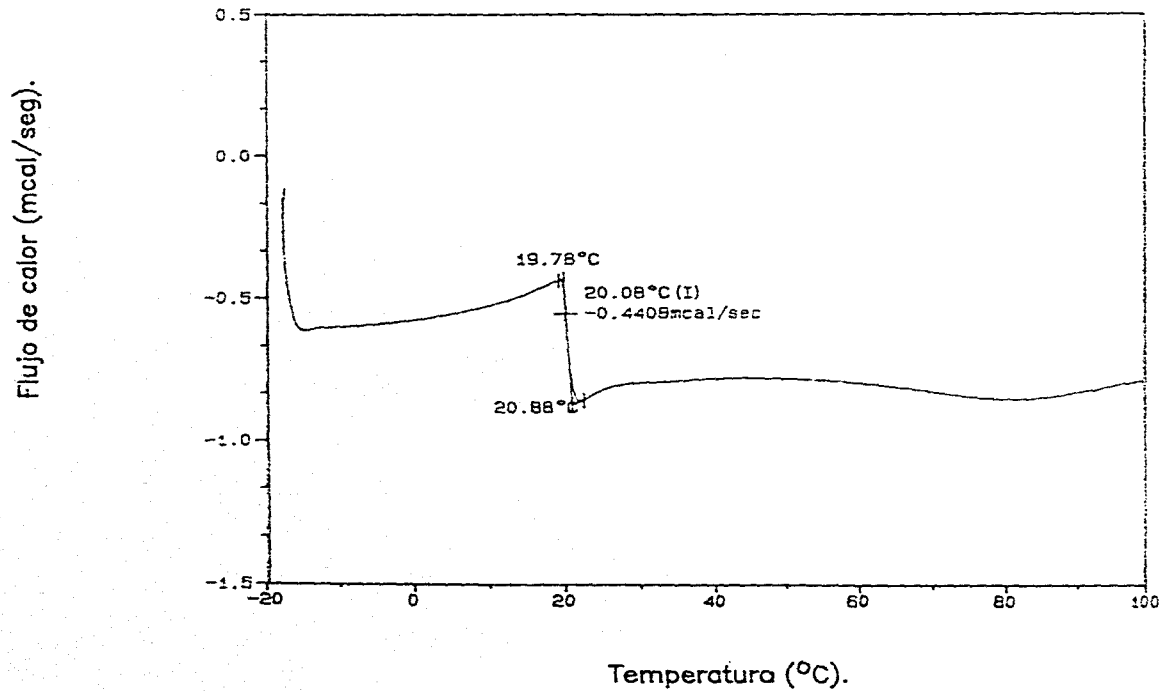


FIG. 4.6.3 GRAFICA DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 70:30 IRRADIADO CON (e⁻) A UNA INTENSIDAD DE I=12kGy/h. Y CON UNA DOSIS DE D=500kGy.

58

Flujo de calor (mcal/seg).

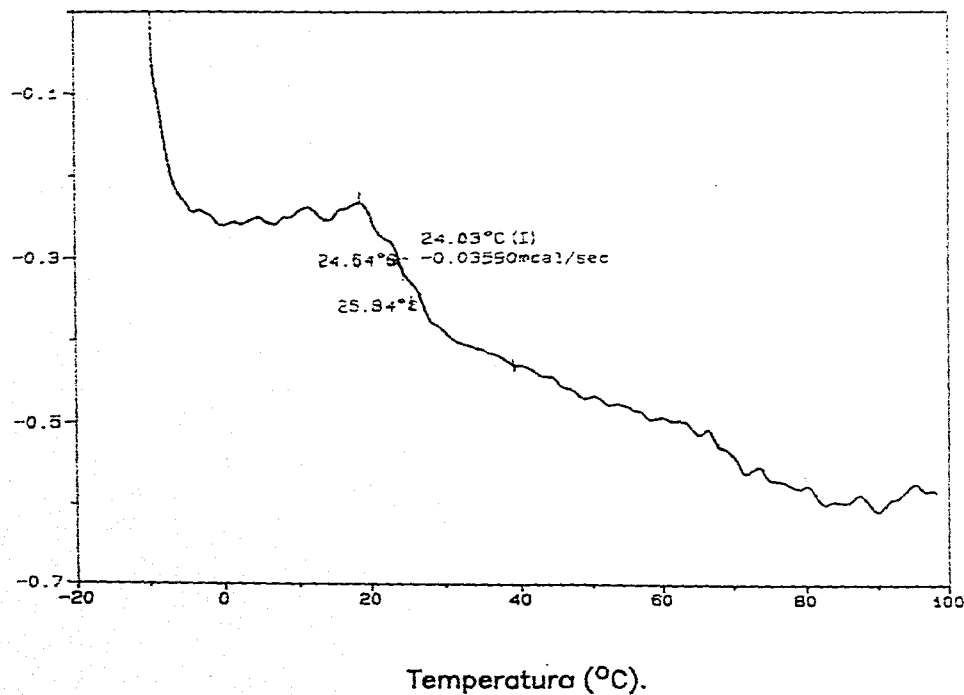


FIG. 4.6.4 GRAFICA DE CALORIMERIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 70:30 SIN IRRADIAR.

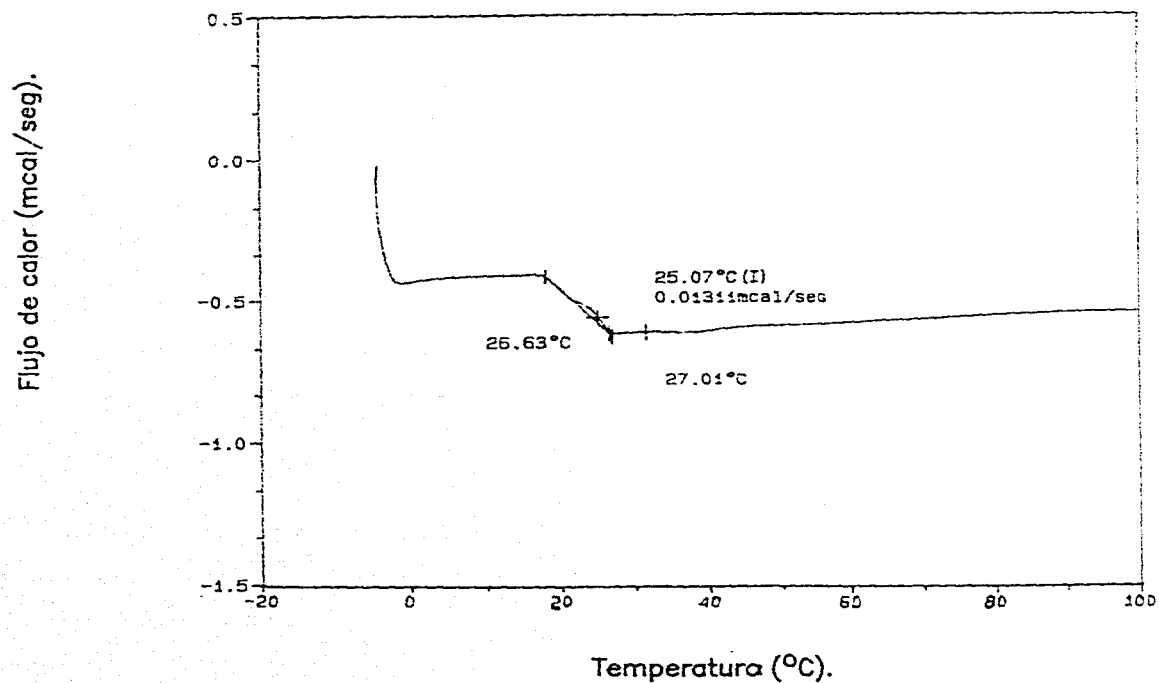
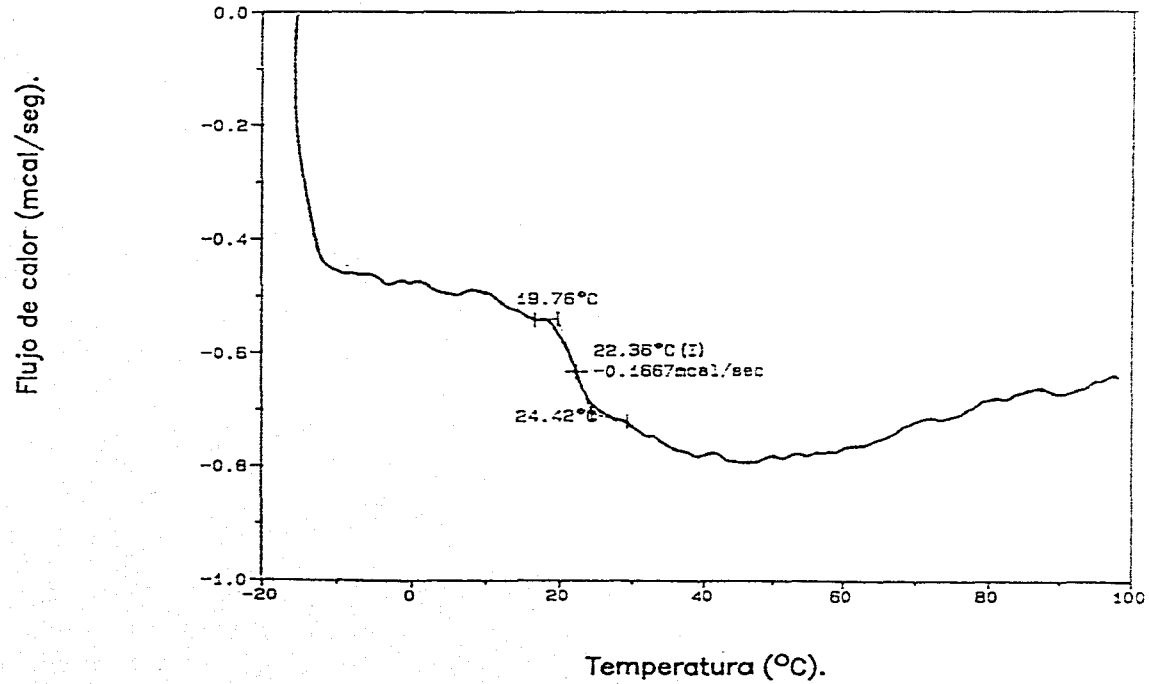


FIG. 4.6.5 GRAFICA DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 50:50 SIN IRRADIAR.



4.7. ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN-H).

Se realizaron espectros de resonancia magnética nuclear con el objetivo de obtener más información del copolímero MMA/DMAEA, observar si hay cambios en los grupos funcionales debido a la irradiación del copolímero y su relación molar.

Figura (4.7.1.) Espectro de resonancia Magnética Nuclear del copolímero de MMA/DMAEA 60:40 irradiado con electrones a una intensidad de $D=10.5$ kGy/h. y una $D=150$ kGy solvente utilizado: cloroformo.

Figura (4.7.2.) Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de la parte soluble del copolímero de MMA/DMAEA 60:40 irradiado con e^- con una intensidad de $I=10.5$ kGy/h. y una dosis de 300 kGy. solvente utilizado: Cloroformo.

Figura (4.7.3.) Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de la parte soluble del copolímero MMA/DMAEA 60:40 irradiado con e^- con una intensidad de $I=1.2$ kGy/h. y una dosis de 500 kGy.

En términos generales los espectros de RMN no presentan el doblete del dimetilamino que debe aparecer entre 1 y 1.5 por lo que se podría pensar que en la parte soluble predomina la formación MMA, esta podría ser corroborada con Análisis Elemental.

4.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Se practicó espectroscopía de infrarrojo a los polímeros, para observar si existe algún cambio en estructura cuando ha sido irradiado; en éste estudio no se encuentran cambios apreciables.

Figura (4.8.1.) Espectro de Infrarrojo del copolímero de MMA/DMAEA 60:40 irradiado con electrones a una intensidad de $I=12$ kGy/h. y una dosis de $D=500$ kGy.

Figura (4.8.2) Espectro de infrarrojo del copolímero MMA/DMAEA 50:50 sin irradiar.

Figura (4.8.3.) Espectro de infrarrojo del copolímero MMA/DMAEA 50:50 irradiado con electrones (e^-) a una dosis de 800 kGy y una intensidad de 12 kGy/h.

Los espectros de Infrarrojo no son de gran utilidad ya que los comonomeros presentan los mismos grupos funcionales y la amina terciaria es muy difícil de observarla, aunque el espectro es muy parecido al del MMA con las bandas de CH_3 en 2962 cm^{-1} la de $-\text{C}-\text{CH}_3$ en 1452 cm^{-1} y en 1588 cm^{-1} ; no aparecen en ningún espectro, las bandas $2825 \text{ cm}^{-1}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ que debe aparecer entre 2820 y 2810 cm^{-1} , ni la del $-\text{CH}-$ terciario en 2890 cm^{-1} correspondientes al DMAEA.

4.9 ANALISIS DINAMICO MECANICO (DMA)

Se practicó Análisis Mecánico Dinámico al copolímero MMA/DMAEA con el fin de observar el comportamiento físico (mecánico-Dinámico) aplicando una temperatura progresiva hasta 100°C . Las curvas características que nos proporcionan las curvas son: el módulo elástico (E'); este nos indica que tanto puede estirarse una muestra a pesar de a su endurecimiento y en que momento existe una ruptura. El módulo Viscoso (E'') nos indica si la muestra tiene ruptura debido a la degradación o al tamaño de la molécula. Generalmente cuando existe un máximo E' hay un

mínimo en E'' por lo tanto cuando hay reticulación (E') es máxima y E'' es mínima.

Fig.(4.9.1) Gráfica de Análisis Mecánico Dinámico del copolimero MMA/DMAEA 60:40 sin irradiar. Se puede apreciar que el módulo elástico (E') va disminuyendo conforme aumenta la temperatura va en aumento. Para el módulo viscoso (E'') comienza a aumentar a partir de 45.20°C hasta llegar a 68.37°C , que es cuando disminuye drásticamente.

Fig.(4.9.2) Gráfica de Análisis Dinámico Mecánico del copolimero MMA/DMAEA 60:40 irradiado con Electrones con una Intensidad de $I=12\text{ kGy/h}$ y una dosis de $D=150\text{ kGy}$.

Se puede observar que el módulo elástico (E') disminuye progresivamente al aumentar la temperatura. Para el módulo viscoso (E'') aumenta a los 50°C hasta llegar a un máximo en 66.45°C , donde disminuye drásticamente.

Lo que podemos observar en general del análisis (DMA), es que el módulo elástico (E'), no varía a esa dosis, mientras que el módulo viscoso disminuye ligeramente debido a un porcentaje muy pequeño de reticulación.

En ambos casos la tangente Delta no pudo apreciarse con claridad debido a que el análisis no fué completado.

FIG 4.7.1 ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN-H) DEL COPOLIMERO MMA /DMAEA 60:40 IRRADIADO CON ELECTRONES (e^-) CON UNA INTENSIDAD DE $I=12$ kGy/h. Y UNA DOSIS DE 150 kGy.

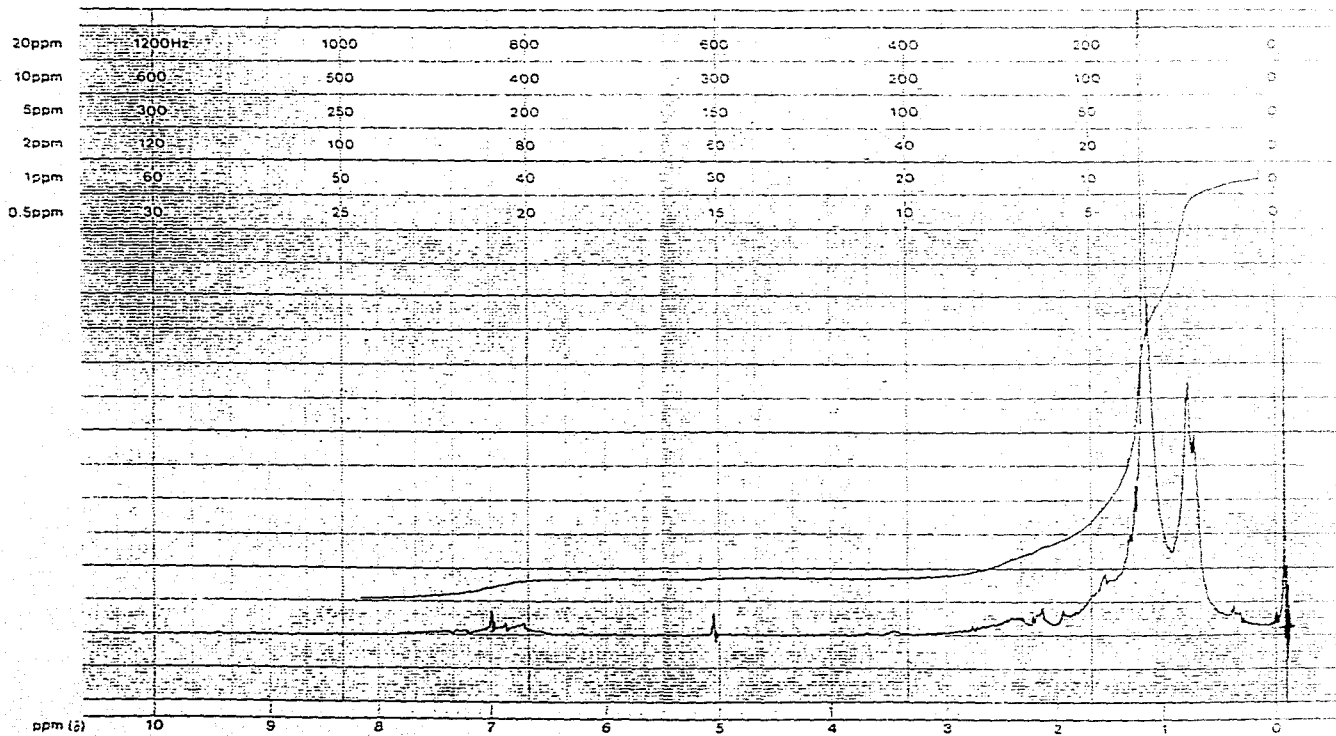


FIG 4.7.2 ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN-H) DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 60:40 IRRADIADO CON ELECTRONES (e^-) CON UNA INTENSIDAD DE $I=12$ kGy/h. Y DOSIS DE $D=300$ kGy.

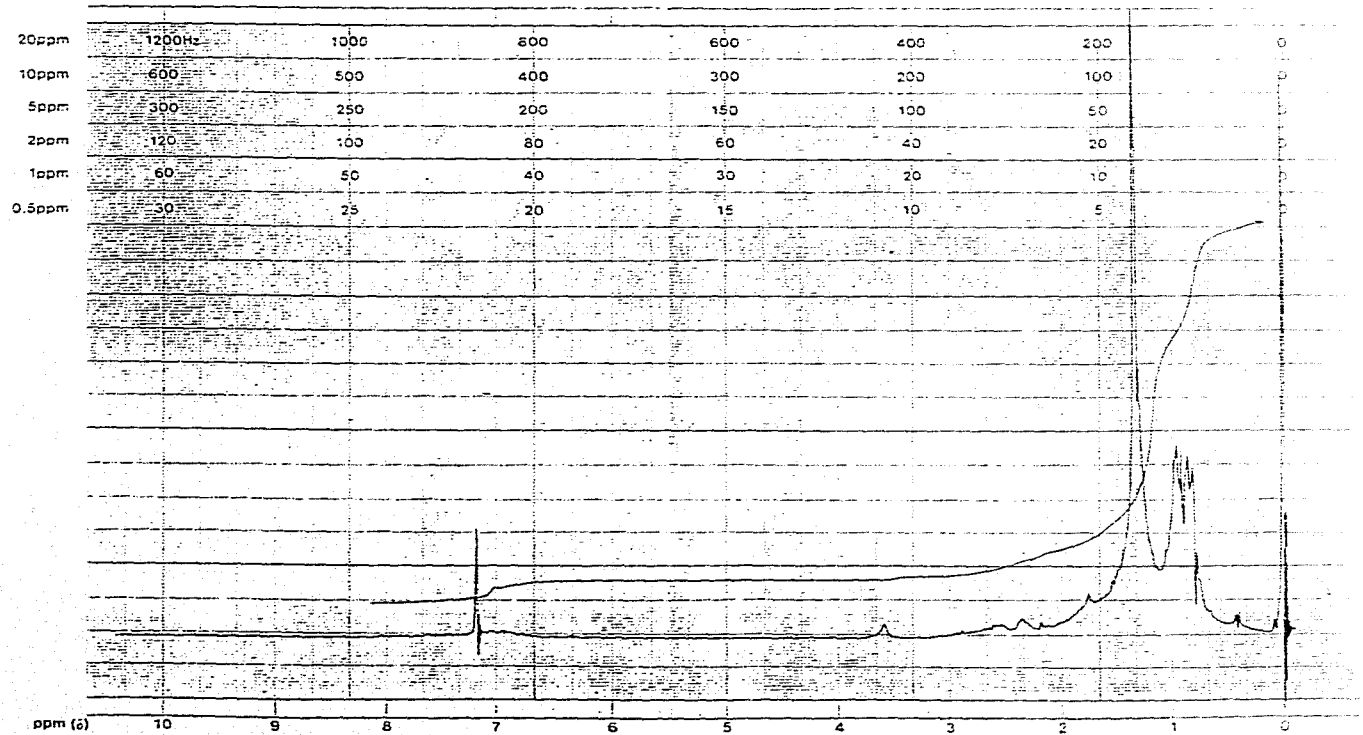


FIG 4.7.3 ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN-H) DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 60:40 IRRADIADO CON ELECTRONES (e^-) CON UNA INTENSIDAD DE $i=12$ kGy/h. Y DOSIS DE $D=500$ kGy.

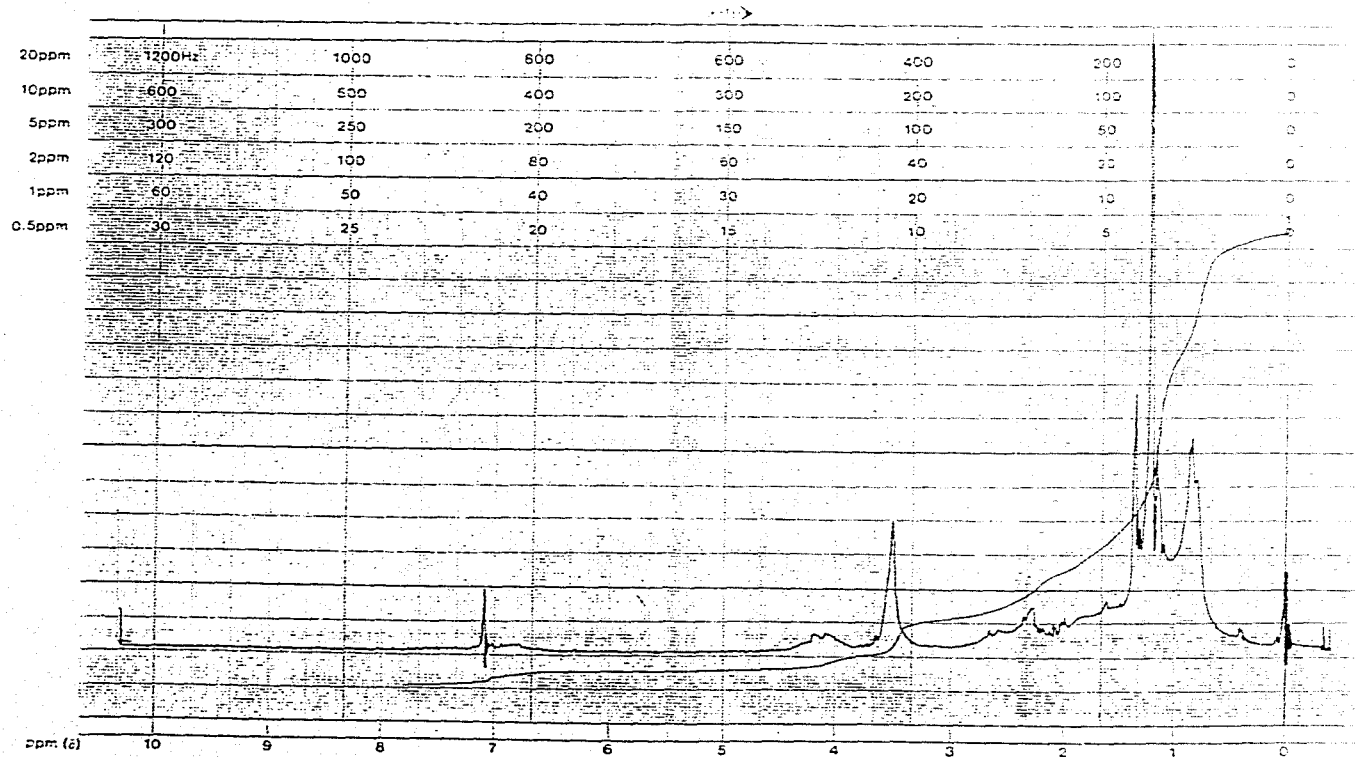


FIG. 4.8.1 ESPECTRO DE INFRARROJO DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 60:40 IRRADIADO CON ELECTRONES (e^-) CON UNA INTENSIDAD DE $I=12\text{kGy/h}$. Y UNA DOSIS DE $D=500\text{ kGy}$.

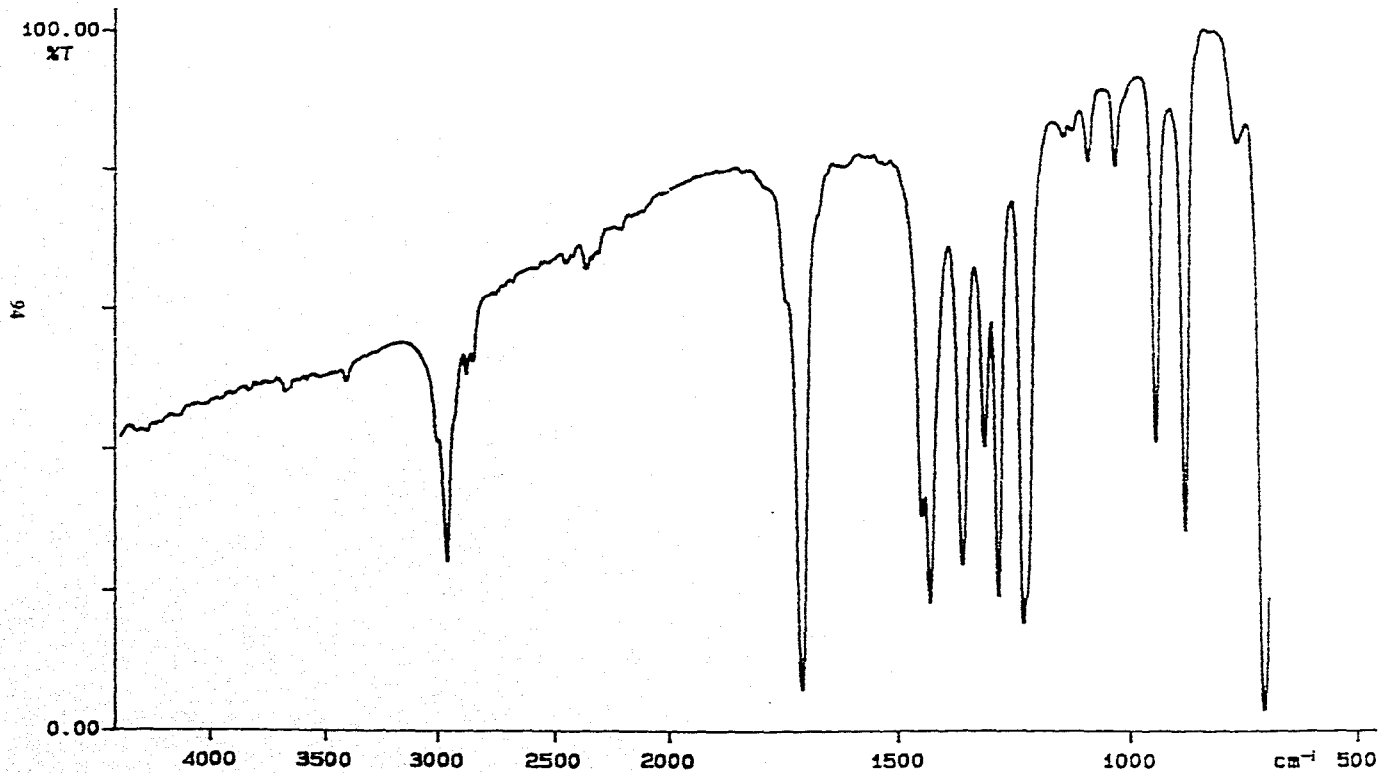


FIG. 4.8.2 ESPECTRO DE INFRARROJO DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 50:50 SIN IRRADIAR.

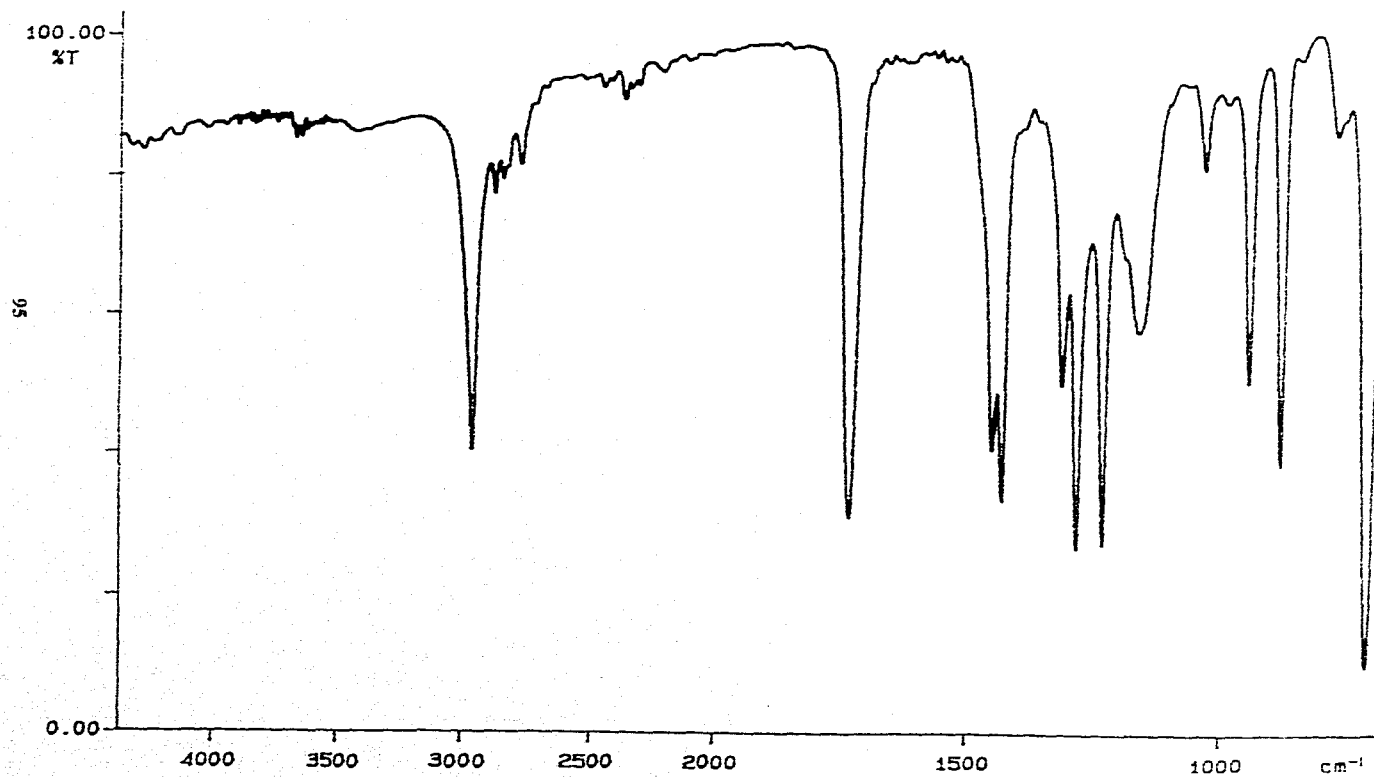


FIG. 4.8.3 ESPECTRO DE INFRARROJO DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 50:50 IRRADIADO CON ELECTRONES (e^-) CON UNA INTENSIDAD DE $I=12\text{kGy/h}$. Y UNA DOSIS DE 800 kGy.

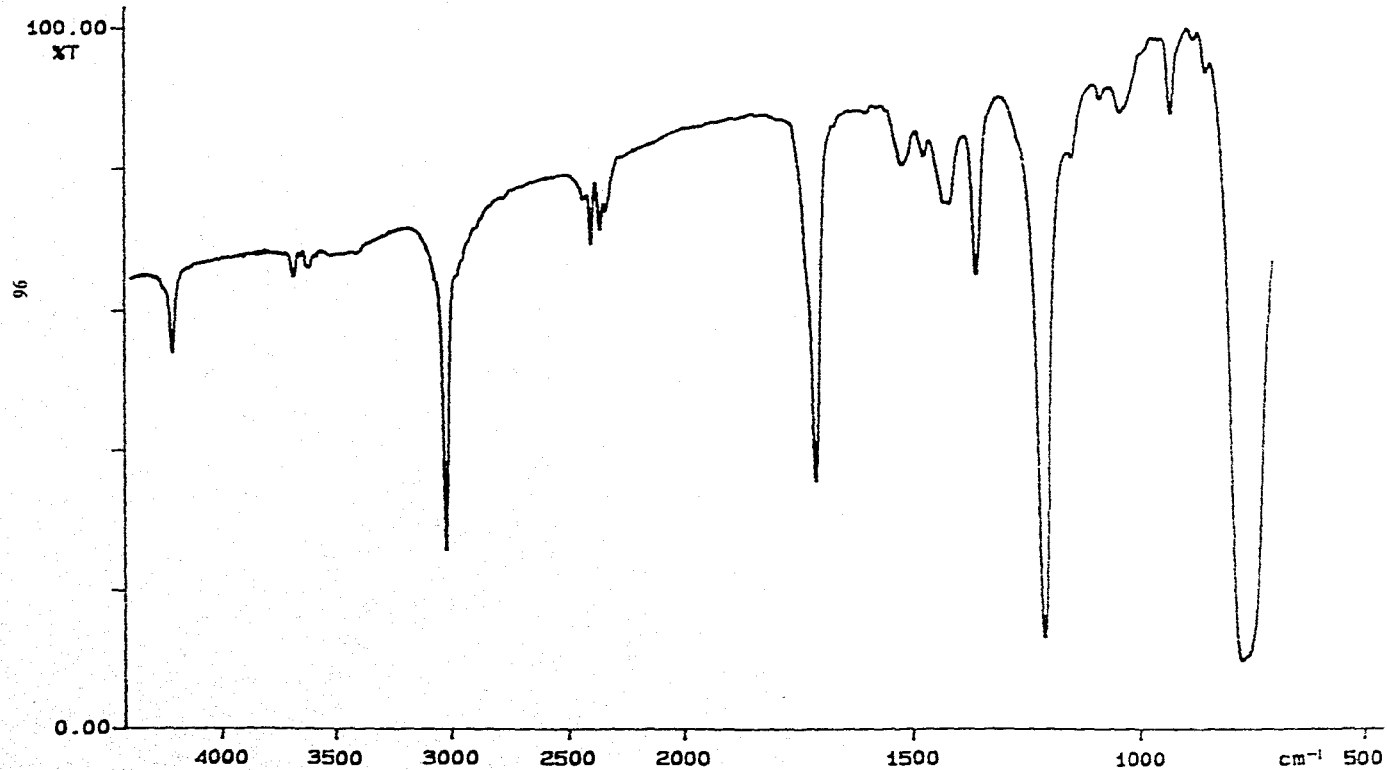


FIG. 4.9.1 GRAFICA DE ANALISIS DINAMICO-MECANICO (DMA) DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 60:40 SIN IRRADIAR.

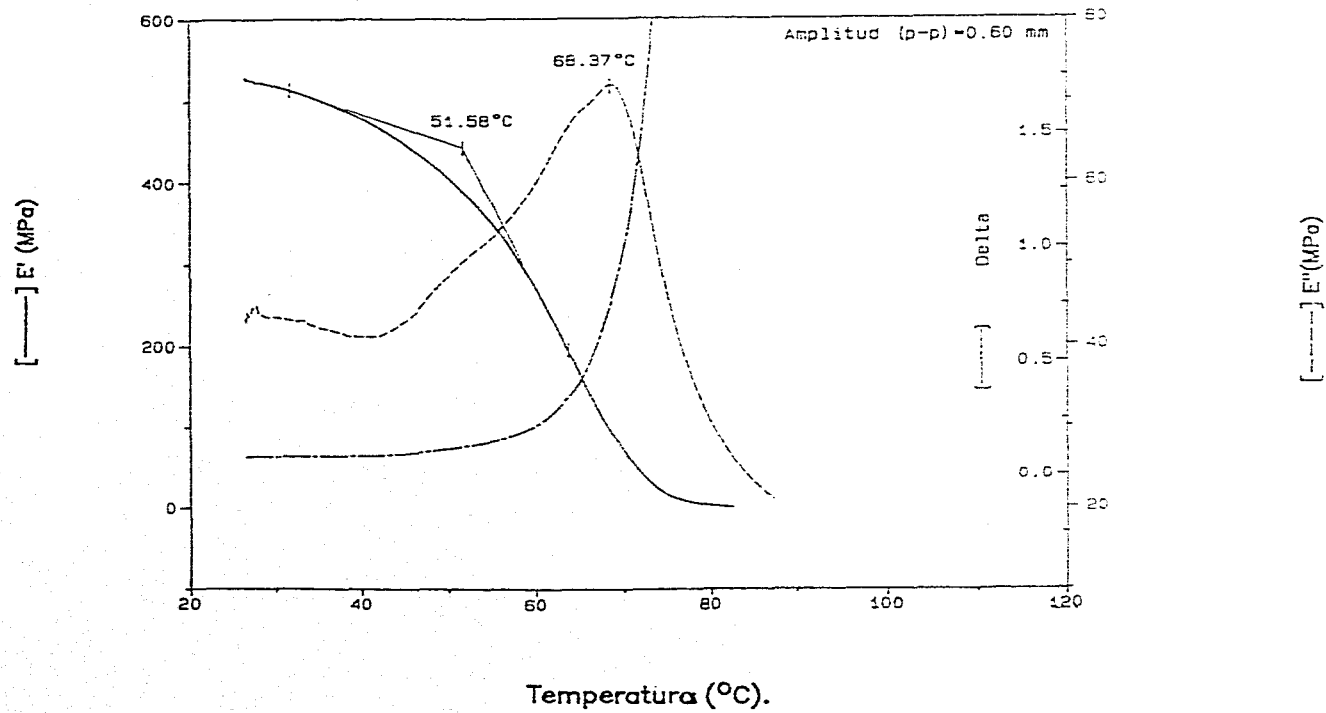
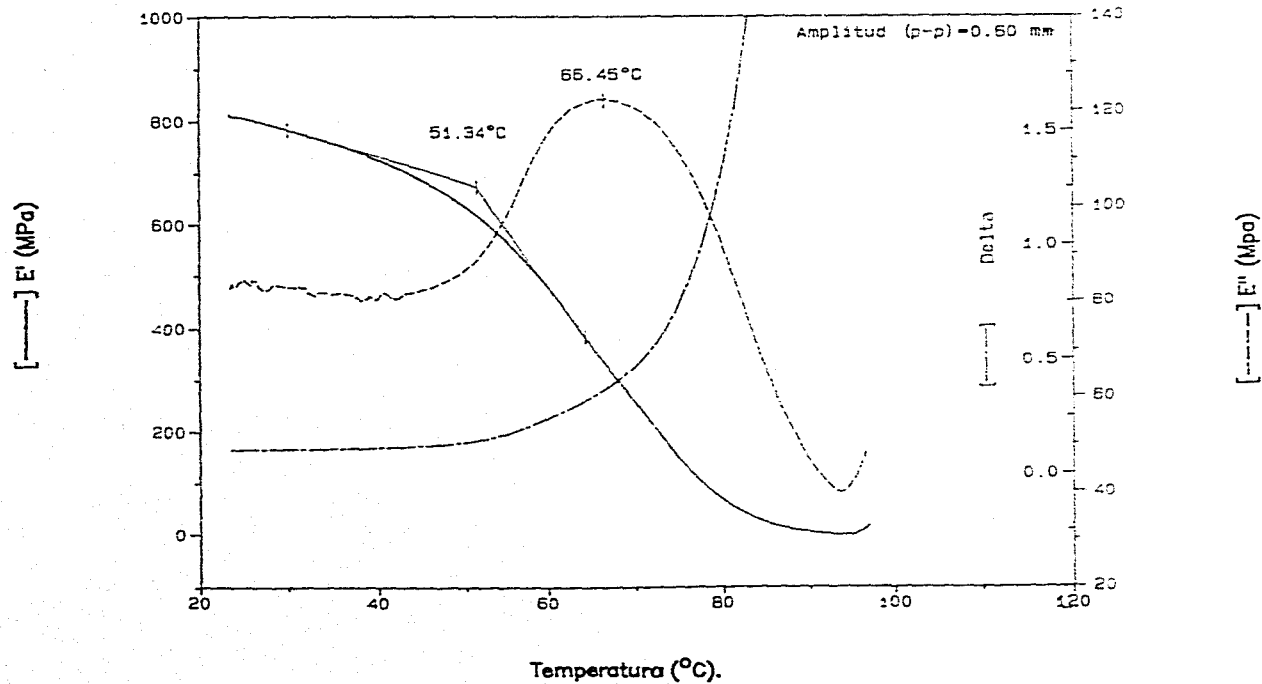


FIG. 4.9.2 GRAFICA DE ANALISIS DINAMICO-MECANICO (DMA) DEL COPOLIMERO MMA/DMAEA 60:40 IRRADIADO CON ELECTRONES (e^-) CON UNA INTENSIDAD DE $I=12$ kGy/h. Y UNA DOSIS DE $D=150$ kGy.



CONCLUSIONES

En los copolímeros de MMA/DMAEA predomina el efecto de degradación, en el rango de dosis estudiadas y para los diferentes copolímeros de los comónómeros en el sistema (de 50/50 a 70/30), una composición con menor proporción de MMA, cuando este se encuentra en proporción menor al 30% favorecería la reticulación. En este caso existe la imposibilidad técnica para utilizar menos del 50% de MMA en el copolímero, ya que esto lo hace una masa viscosa chiclosa, pegajosa difícil de manipular y de utilizarse en la industria.

Es probable que a dosis mayores a 800 kGy El % de formación del Gel se incremente considerablemente, sobre todo cuando se tenga una distribución de pesos moleculares más uniforme con un índice de dispersión bajo. En este caso no se pudo calcular el coeficiente de dispersión debido a que no se tenía el software adecuado en el GPC. Tampoco se pudo determinar el rendimiento radioquímico de degradación y de reticulación G_d y G_r respectivamente debido a los bajos % de gel obtenidos.

IV REFERENCIAS

- [1] Ureta Barrón Ernesto
POLYMEROS. Estructura, propiedades y aplicaciones.
Editorial Limusa, S.A. de C.V. Noriega Editores.
México, D.F.; 1989.
pp. 99. Caps. 1, 2, 3, 9.
- [2] Rodríguez, F.
Principios de sistemas de polímeros.
Manual moderno, S.A. de C.V., México (1984).
Segunda Edición.
- [3] Uribe Velasco, M. y Ehreber, P. Y.
Los polímeros (síntesis y caracterización).
Editorial Limusa, México, D.F. (1980).
- [4] Stevens, M.P.
Polymer Chemistry.
Addison Wesley Publishing Company, Inc.; U.S.A. (1975).
- [5] D.López, P. Plata, G. Burillo and T. Ogawa.
Radiation Induced Crosslinking of N,N'Dimethylaminopropyl
acrilamide Copolymers, Polimex-93, Reprints International
Symposium on Polymers, Pag.199 (1991).
- [6] A. I. Sánchez, G. Burillo and T. Ogawa.
Gamma Irradiation of Etilacrilate Copolymers. Trabajo
preparación. I.C.N. U.N.A.M. (1995). [SIC.]

- [7] Choppin, G.R. y Jafe, E.
Química Ciencia de la Materia
Publicaciones Cultural S.A. Mexico, D.F.; 1970
- [8] Mohler, H.
Reacciones Químicas por Irradiación
URMO, Bilbao v.3 1970
- [9] Wilson J.E.
Radiation Chemistry of Monomers, polymers and plastics.
Marcel Dekker Inc. New York (1974).
Cap. 1 y 2
- [10] Spinks J.W.T. and Woods, R.J.
An Introduction to radiation Chemistry.
John Wiley Sons, Inc.; New York (1974)
- [11] Burillo A.Guillermina. "radiación en polímeros" ICYT
Información Científica y Tecnológica. Vol.12, Num.165
(1990).
- [12] A. Charlesby Radiation Phys. Chemistry, 18 1-2 (1981).
- [13] J.F.Kenney and E.W.Willcolkson, J. polymer Sci. (1966).
- [14] Adolphe-Chapiro Radiation Chemistry of polymeric System.
Interscience Publishers. John Wiley and Sons. N.Y.
(1962).

- [15] Canizal Jiménez Gerardo. "Reticulación del Alcohol Polivinílico". Tesis (1987).
- [16] Instruction Manual. Gamma cell 200 Cobalt 60 irradiation unit, atomic energy of Canada. Limited ed. 4 Canada (1967).
- [17] Manual del Gammabeam 651 pt Variable Dose Rate Gamma Irradiator. Atomic Energy of Canada Limited, Canada (1987).
- [18] Charlesby A. And S.H. Pinner., Proc. Roy Soc. (london), (1950).
- [19] Charlesby A.
Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, Great Britain. (1960).
- [20] Cruz Zaragoza E.
Sistemas de seguridad y dosis en el irradiador Gamma de la (UNAM), V Congreso Anual de la Sociedad Nuclear Mexicana, de Seguridad Radiológica. 20-23 de Nov. de 1994, México D.F.
- [21] Navarrete Manuel y Cabrera Luis.
Introducción al Estudio de los Radioisótopos.
Universidad Nacional Autónoma de México.
Facultad de Química, Secc. Escolar, 2^a Edición, (1993).