

00521
160



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LA IRRADIACIÓN DEL POLIETILEN
TEREFTALATO (PET) CON ELECTRONES ACELERADOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A
LAURA CECILIA TENORIO MORGÁ



MÉXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA 2003



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

Presidente: J. MANUEL NAVARRETE TEJERO
Vocal: S. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA
Secretario: JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA
1er. Suplente: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
2do. Suplente: TRINIDAD MARTINEZ CASTILLO

Sitio donde se desarrolló el tema:
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Asesor del tema

~~
Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua~~

Supervisor Técnico


M. en C. Esbaide Adem

Sustentante


Laura Cecilia Tenorio Morga

A DIOS:

POR SER EL MEJOR GUÍA Y COMPAÑERO.

A MIS PADRES:

POR SU PACIENCIA, ASÍ COMO EL APOYO Y AMOR QUE HE RECIBIDO.

A SOFÍA:

POR TODO EL CARIÑO, EL APOYO Y EJEMPLO DE HERMANA.

A MIS HERMANOS:

MARY Y ARMANDO, POR SU COMPAÑÍA Y ALIENTO PARA CONCLUIR ESTE TRABAJO.

A LA LEGIÓN DE MARÍA:

EN DONDE ENCONTRÉ GRANDES AMIGOS QUE NOS ACOMPAÑAMOS DURANTE LA ETAPA UNIVERSITARIA Y DESPUÉS EN LA ETAPA PROFESIONAL HASTA HOY DÍA, Y CON QUIENES HE VIVIDO GRATOS MOMENTOS EN CRISTO.

AGRADECIMIENTOS

A la *Universidad Nacional Autónoma de México*, que me proporcionó sus servicios desde mi formación académica media superior; especialmente al C.C.H. Oriente y a la Facultad de Química.

Al *Instituto de Ciencias Nucleares* por facilitarme el espacio, equipos e instalaciones para la realización de este proyecto.

Al *Instituto de Física* por las facilidades otorgadas en el uso del equipo Acelerador Van De Graaff base para la realización de este proyecto.

A *mi familia* por su apoyo y paciencia en todo este tiempo.

A *Soffa* por su invaluable ayuda y apoyo en todos los sentidos que han servido ampliamente para concluir esta meta.

A la *Dra. Guillermina Burillo* por asesorarme y conducirme en la realización de esta tesis, por su tiempo y apoyo.

A la *M. en C. Esbaide Adem* por su supervisión en este trabajo y el apoyo teórico para el manejo del equipo en el Instituto de Física.

Al *Dr. Joaquín Palacios* por su colaboración en la revisión de este trabajo.

Al *Dr. J. Manuel Navarrete* por su colaboración en la revisión de este trabajo.

A la *Dra. Susana Castillo* por su colaboración en la parte de espectroscopía IR de este trabajo.

A la *M. en C. Ana Elena Buenfil Burgos* por su ayuda en la realización de la dosimetría de este trabajo.

Al *Dr. Emilio Bucio* por su ayuda en la determinación de ángulo de contacto, y su colaboración para el manejo de equipos dentro del ICN.

A la *Q. Carmen Vázquez* por su apoyo en la realización de los DSC.

Al *Sr. Margarito Vázquez, Antonio Ramírez y Saúl Trujillo* por su apoyo técnico.

A mis amigos de la *Legión de María*: Claudia B., Alejandra C., Ulises R., Olga M., Nacho y Betty; Toño B.; Lolita; Saúl A.; Saúl M., Griselda G., Alejandra S., por haber crecido juntos y haber compartido aprendizajes valiosos de la vida cristiana.

A mis amigos de la *Facultad de Química (1ª etapa)*: Moisés O., Cliserio G., Víctor V., Alejandro S., Alejandro R., Oscar B., Carmen D., Carmen M. y Conie, por compartir gratos momentos en la mayor parte de los años de carrera.

A mis recién amigos de la *Facultad de Química (2ª etapa)*: Gisela G., Luis y Aarón A., por brindar su compañía y amistad en el último año de carrera.

A mis amigos del *ICN*: José Manuel C., Francisco, Omar, Nayelli, Marcela, Marisol, Susana, Celia y Jesús por su amistad y compañerismo.

Al *Instituto Notre Dame de Vie*, especialmente a Lucette D., por toda la formación ética y moral recibida y los proyectos realizados con ellas.

Al *Centro Universitario Cultural*, especialmente a Fray Angel Zavala de la comunidad de Dominicanos, por brindarme su amistad, consejo y confianza.

A la *Asociación Guías de México, A. C.* por proporcionarme un espacio invaluable de desarrollo personal y enseñarme la belleza del espíritu Guía.

INDICE

NOMENCLATURA	<i>ix</i>
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	2
CAPITULO 1	
1. GENERALIDADES	3
1.1. POLIETILEN TEREFTALATO (PET)	3
1.1.1. Estructura del PET	4
1.1.2. Tipos de PET	4
1.1.3. Usos del PET	5
1.2. QUÍMICA DE RADIACIONES	5
1.2.1. Interacción de la radiación con la materia	6
1.2.1.1. Radiación con rayos X y rayos gamma (γ)	6
1.2.1.2. Radiación con partículas alfa (α)	11
1.2.1.3. Radiación con partículas beta (β)	13
1.2.1.4. Características de la radiación con electrones generados en aceleradores	15
1.2.2. Dosimetría	15
1.2.3. Unidades de medición empleadas en Química de Radiaciones	20
1.2.4. Procesos de reacciones en Química de Radiaciones	22
1.3. RADIACIÓN QUÍMICA DE POLÍMEROS	24
1.3.1. Degradación y reticulación	24
1.3.2. Rendimiento radioquímico de degradación	26
1.3.3. Aplicaciones de la radiación química de polímeros	26

1.4. PROCESOS DE DEGRADACIÓN DEL PET	26
1.4.1. Mecanismo de degradación del PET por radiación ionizante	27
1.4.2. Mecanismo de degradación oxidativa del PET	28
1.5. TÉCNICAS ANALÍTICAS	29
1.5.1. Determinación de peso molecular	29
1.5.1.1. Método de viscosimetría	30
1.5.2. Análisis térmico	32
1.5.2.1. % de cristalinidad	33
1.5.3. Espectroscopia infrarroja	33
1.5.4. Determinación de ángulo de contacto	34
1.5.5. Espectroscopia de UV – visible	36

CAPITULO 2

2. MATERIALES, EQUIPO Y METODOLOGIA	37
2.1. MATERIALES	37
2.1.1. Material irradiado	37
2.1.2. Materiales para la determinación del peso molecular del PET	37
2.1.3. Material empleado en la dosimetría	37
2.2. EQUIPOS E INSTRUMENTOS	38
2.2.1. Acelerador Van de Graaff para electrones	38
2.2.2. Otros equipos	43
2.3. METODOLOGÍA	45
2.3.1. Metodología General	46
2.3.2. Metodología Específica	47
2.3.2.1. Método para determinar peso molecular	47

CAPITULO 3

3. RESULTADOS Y DISCUSION	49
3.1. RESULTADOS DE IRRADIACIÓN DE PET (PELLETS) EN VACÍO A DIFERENTES DOSIS	49
3.1.1. Peso molecular	49
3.1.2. Rendimiento radioquímico de degradación	50
3.1.3. Análisis térmico (DSC)	51
3.1.3.1. % de cristalinidad	52
3.1.3.2. Temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea y temperatura de cristalización por enfriamiento	54
3.1.4. Análisis de espectros infrarrojo	55
3.2. RESULTADOS DE IRRADIACIÓN DE PET (PELÍCULAS) EN VACÍO A DIFERENTES DOSIS	61
3.2.1. Peso molecular	61
3.2.2. Análisis térmico (DSC)	62
3.2.2.1. % de cristalinidad	63
3.2.2.2. Temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea	63
3.2.3. Análisis de espectros infrarrojo	64
3.2.4. Angulo de Contacto	70
3.3. RESULTADOS DE IRRADIACIÓN DE PET (PELÍCULAS) EN PRESENCIA DE OXÍGENO A DIFERENTES DOSIS	71
3.3.1. Análisis térmico (DSC)	71
3.3.1.1. % de cristalinidad	72
3.3.1.2. Temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea	73
3.3.2. Análisis de espectros infrarrojo	74
3.3.3. Angulo de Contacto	76

3.4. RESULTADOS DE IRRADIACIÓN DE PET (PELÍCULAS) EN VACÍO A	
DOSIS CONSTANTE -----	77
3.4.1. Peso molecular en función de la temperatura de irradiación	77
3.4.2. Análisis térmico (DSC) en función de la temperatura de irradiación	78
3.4.2.1. % de cristalinidad	78
3.4.2.2. Temperatura de fusión	78
3.5. PESO MOLECULAR DEL PET IRRADIADO EN VACÍO BAJO DIFERENTES	
PRESIONES -----	79
3.6. RESULTADO DE DOSIMETRÍA -----	79
CONCLUSIONES -----	80
TRABAJOS A FUTURO -----	82
BIBLIOGRAFIA -----	83
GLOSARIO -----	85

NOMENCLATURA

A	absorbancia
Å	Angstrom
Amp	Ampere
BHET	bis-(2-hidroxietil) tereftalato
c	velocidad de la luz
DMT	dimetil tereftalato
DO	densidad óptica
DSC	calorimetría diferencial de barrido
EG	etilenglicol
erg	ergio
eV	electrón volt
G _a	rendimiento radioquímico de degradación
Gy	Gray
h	constante de Planck
J	Joule
M	peso molecular promedio
MeV	mega electrón volt
nm	nanómetro
PET	polietileno tereftalato
p.l.n.	presión y temperatura normales
R	Röntgen
T _c	temperatura de cristalización fría "cold cristal"
T _m	temperatura de fusión
T _g	temperatura de transición vítrea
T, %T	transmitancia, por ciento de transmitancia
TPA	ácido tereftálico
u.e.s.	unidad electrostática de carga de cualquier signo
α	radiación de partículas alfa
β	radiación de partículas beta
γ	radiación gamma
η	viscosidad intrínseca
η _r	viscosidad reducida
η _{rel}	viscosidad relativa
η _{sp}	viscosidad específica
ρ	densidad
ν	frecuencia de una onda electromagnética
Z	número atómico

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

PAGINACIÓN DISCONTINUA

INTRODUCCION

La modificación de polímeros a través de radiaciones en la actualidad es un campo de investigación altamente recurrido, los avances logrados en materia científica, medicinal, industrial, ecológica y tecnológica se pueden encontrar con frecuencia; y las aplicaciones de estos regularmente tienen gran impacto económico y social.

Aunque el PET es un material de gran uso comercial, no había sido estudiado en varias de sus propiedades cuando es sometido a radiación, por lo que en últimos años se han publicado investigaciones dirigidas a observar el cambio en alguna propiedad específica con fuentes de irradiación distintas de electrones acelerados, como con bombardeo de iones de argón, radiación laser, o los efectos producidos por cambios térmicos. En la industria existen procesos de radiación de polímeros con electrones que aprovechan los cambios como degradación o reticulación que ocurren en el polímero, y como consecuencia la optimización desde el punto de vista comercial de sus propiedades.

En el presente trabajo es de particular interés la obtención del *rendimiento radioquímico de degradación*, ya que no se encuentra reportado en la bibliografía, así como la observación del cambio en la estructura del PET y de propiedades específicas como temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, ángulo de contacto, cristalinidad y peso molecular, después de ser irradiado con electrones.

La combinación de las áreas de *Química de radiaciones* y *Química de los Polímeros*, condensadas en la ya establecida ciencia de *Química de radiaciones de Polímeros* hace posible observar los cambios estructurales en los polímeros irradiados debido a la formación de iones, radicales libres, moléculas excitadas; que cambian las propiedades del mismo.

OBJETIVOS

Para estudiar los efectos producidos en el PET por radiación con electrones se establecen los siguientes objetivos:

- Irradiación de PET en un rango de dosis de 0.2 – 15 MGy con modificación en las condiciones de irradiación como irradiación en vacío e irradiación en presencia de oxígeno.
- Aplicación de dosimetría para obtener la intensidad de dosis.
- Determinación del peso molecular del PET antes y después de ser irradiado.
- Obtención del rendimiento radioquímico de degradación del PET.
- Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Análisis estructural por espectroscopía infrarroja (ATR-IR).
- Determinación del ángulo de contacto del PET antes y después de ser irradiado.

- Irradiación de PET a una dosis constante de 0.5 MGy en vacío con modificación en las condiciones de irradiación como cambio de temperatura y cambio de presión.
- Determinación del peso molecular del PET cuando ha sido tratado a diferentes temperaturas de irradiación.
- Determinación del peso molecular del PET bajo diferente presión.
- Análisis térmico del PET antes y después de ser irradiado.

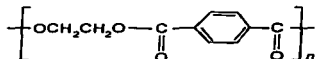
CAPITULO 1

GENERALIDADES

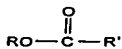
1.1.1. Estructura del PET

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

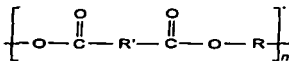
La estructura del PET está conformada por un polímero cuya unidad básica de repetición es la de un éster:



PET



Éster



Poliéster

De este modo, es un poliéster cuya estructura básica es lineal con la presencia del grupo p-fenilo, que le confiere características de rigidez o con poca flexibilidad.

1.1.2. Tipos de PET

Existen cinco tipos de PET clasificados según la orientación o acomodo de sus cadenas poliméricas y su densidad, en⁽³⁾:

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------|
| • Amorfo, no orientado | 1.335 g/cm ³ |
| • Semicristalino, no orientado | 1.385 " |
| • Semicristalino, orientado | 1.390 " |
| • Altamente cristalino, no orientado | 1.420 " |
| • Cristal (calculada) | 1.515 " |

1.1.3. Usos del PET

El PET es un material polimérico de importancia comercial, es empleado en varios campos de la industria, principalmente la alimenticia para diversos tipos de envases y empaques, tal es el caso de las botellas para refresco, bolsas o empaques para la conservación de alimentos, trastes para ser utilizados en hornos de microondas, etc. En la industria de la fotografía, se usa para elaborar películas fotográficas, de audio y video, y cintas para grabar. También es empleado por la industria eléctrica y automotriz, en la fabricación de material aislante para capacitores, forros, cubiertas, etc., ó por la industria textil para hacer telas o hilos que sirven para elaborar otros productos.

1. 2. QUÍMICA DE RADIACIONES

La radiación como fenómeno físico es utilizada en diversos campos de la investigación en sus distintas formas de propagación electromagnética y/o de partículas; estas formas se caracterizan por la cantidad de energía emanada por la radiación. De esta manera existe la radiación térmica la cual es equivalente a la radiación infrarroja; la radiación electromagnética referida al espectro electromagnético; las radiaciones ionizantes por cuya energía es capaz de ionizar la materia al entrar en contacto con ésta, la cual comprende radiaciones tanto de tipo electromagnético como de partículas.

La Química de Radiaciones es un área de la ciencia que estudia los cambios químicos y fisicoquímicos producidos en la materia cuando ésta es expuesta a radiaciones ionizantes o también llamadas radiaciones de alta energía. Estos tipos de radiaciones son capaces de producir iones y especies excitadas en el material irradiado; en compuestos con enlaces covalentes la formación de radicales libres se generan a partir de las especies excitadas.

Las radiaciones ionizantes provienen de sustancias radiactivas, del espacio exterior en forma de rayos cósmicos, y de aceleradores de partículas. Entre este tipo de radiaciones ionizantes están las emitidas como rayos gamma (γ), como rayos X de longitudes de onda menores a 250 Å, como partículas alfa (α), partículas beta (β), electrones, protones, neutrones, etc.

La energía de las radiaciones ionizantes en Química de Radiaciones es superior a 10 eV⁽⁷⁾.

1.2.1. Interacción de la radiación con la materia

Los procesos de interacción de las radiaciones ionizantes con la materia son diferentes, dependiendo del tipo de radiación ionizante y debido esencialmente a la cantidad de energía con la que inciden en la materia. Para radiaciones ionizantes de tipo electromagnético y desde el punto de vista de la mecánica cuántica esta cantidad de energía se caracteriza por incidir como cuantos de energía o cuantos de radiación, también llamados fotones, en los orbitales electrónicos de un átomo dado, así la cantidad de energía de un cuanto de radiación, o de un fotón, se asocia directamente con su frecuencia (ν) y la constante de Planck (h): $E = h\nu$, donde $h = 6.624 \times 10^{-27}$ erg/s.

1.2.1.1. Radiación con rayos X y rayos gamma (γ):

Esta radiación ionizante es de tipo electromagnético, los fotones viajan en línea recta y carecen de carga eléctrica. Al interactuar con la materia lo hacen de varias maneras, siendo 3 tipos de interacción las más importantes: efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares. Que ocurra un tipo de interacción u otro, depende de la energía del fotón así como del número atómico Z del material que absorbe dicha energía. De acuerdo a la figura 1.1, el efecto fotoeléctrico es el tipo de interacción más probable para energías bajas del fotón, mientras que el efecto

Compton es más probable para energías medias y la producción de pares corresponde a energías altas del fotón.

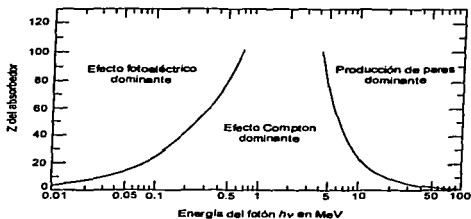


FIGURA 1.1. Se aprecia que para materiales con valores de Z bajo (como carbón, aire, agua y tejido humano) la región en la que predomina el efecto Compton es muy ancha, abarcando un intervalo de energías que van de 20 keV hasta 30 MeV aproximadamente. Dicha región se hace más estrecha conforme aumenta el valor de Z.⁽⁷⁾

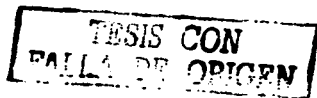
Efecto fotoeléctrico

En este caso la radiación es absorbida completamente por un átomo (o molécula). Es decir, ocurre cuando un fotón es absorbido por completo para expulsar un electrón de cualquiera de las capas del absorbente, generalmente de las primeras capas de energía del átomo en donde el electrón está fuertemente ligado. Una parte de la energía del fotón es utilizada para expulsar al electrón que sería igual a la energía con la que está unido el electrón al átomo (energía de ligadura), y el resto de la energía del fotón es transformada en la energía cinética con la que el electrón sale del orbital. De esta manera la transformación de energía absorbida total del fotón se puede expresar matemáticamente como:

$$E_{\gamma} = E_{l} + E_{e^{-}}$$

donde:

E_{γ} = energía del fotón



E_l = energía de ligadura del electrón respecto al átomo

E_e = energía cinética con la que el electrón sale del orbital

Es evidente que el efecto fotoeléctrico sólo puede ocurrir cuando $E_\gamma > E_l$

Si el electrón expulsado (fotoelectrón) sale de una capa electrónica interior, entonces un electrón de un nivel de energía mas alto cae al nivel de energía menor para llenar el vacío que dejó el fotoelectrón, como resultado de este proceso se genera la emisión de rayos X e incluso la emisión de electrones llamados de Auger. Un esquema representativo de estos dos procesos en el efecto fotoeléctrico se ilustra en la figura 1.2.

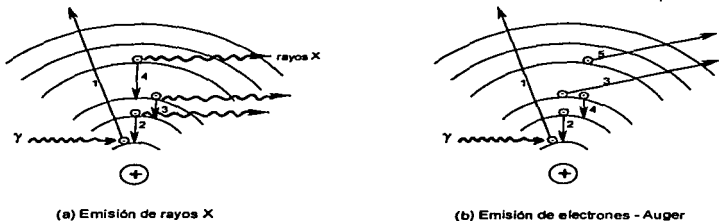


FIGURA 1.2. Efecto fotoeléctrico: (a) electrones de capas de energía más alta llenan sucesivamente los espacios vacíos de capas de menor energía con la emisión simultánea de rayos X; (b) siguiendo el proceso de ionización ocurre la emisión de electrones en competición con la emisión de rayos X.⁽⁴⁾

Efecto Compton

En este tipo de interacción la energía del fotón que choca con un electrón es mayor que en el efecto fotoeléctrico, generalmente choca con electrones de orbitales exteriores en donde la energía de ligadura con el átomo es baja; en este tipo de interacción no se absorbe completamente

ESTRÉS CON
FALLA DE ORIGEN

la energía del fotón en una primera interacción (fotón primario), sino que absorbe sólo parte de la energía del fotón primario y genera un fotón secundario con menor energía que sale desviado con ángulo θ respecto de la dirección del fotón primario (Figura 1.3.) Posteriormente la energía del fotón secundario puede interactuar con electrones de otro átomo y ocurrir otro efecto Compton si tiene la suficiente energía repitiéndose el proceso sucesivamente hasta que la energía del último fotón secundario desviado sea suficiente sólo para provocar un efecto fotoeléctrico.

La repartición de energías por la interacción de un fotón con un electrón se puede expresar matemáticamente de la siguiente manera:

$$E_{\gamma} = E_L + E_{e^-} + E'_{\gamma}$$

donde:

E_{γ} = energía del fotón primario

E_L = energía de ligadura del electrón respecto al átomo

E_{e^-} = energía cinética con la que el fotoelectrón primario sale del orbital

E'_{γ} = energía del fotón secundario desviado

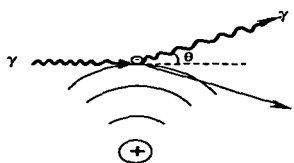


FIGURA 1.3. Efecto Compton: parte de la energía del fotón primario (γ) se gasta en expulsar al electrón y en la energía cinética con la que este sale; mientras que la otra parte se propaga en una nueva dirección como un fotón secundario (γ') de menor energía, es decir, de longitud de onda mayor.

Producción de pares

Cuando un fotón de energía suficiente pasa cerca de un núcleo, puede desaparecer completamente y ser remplazado por un electrón (e^-) y un positrón (e^+). Este efecto es una aplicación de la ley de Einstein que expresa la relación entre la masa y la energía, $E = mc^2$, donde E es la energía en ergios creada o aniquilada por la desaparición o aparición de m gramos de materia, y c en cm/seg es la velocidad de la luz. Para crear un positrón se debe aniquilar la energía equivalente al doble de la masa del electrón, es decir, $2 \times 9.11 \times 10^{-28}$ g, de forma que un cuanto de la radiación debe tener una energía de 1.64×10^{-6} erg = 1.02 MeV. Cualquier radiación que exceda esta energía puede causar la producción de pares; si es menor, el efecto de producción de pares no puede llevarse a cabo.

Si la radiación tiene una energía de 2.02 MeV, el excedente de 1 MeV se divide equitativamente entre las dos partículas, que adquieren una energía cinética de 0.5 MeV cada una, aunque no necesariamente reciben la misma energía cinética, sin embargo para fines prácticos se distribuye equitativamente haciendo un promedio. El electrón pierde esta energía gradualmente en colisiones, hasta que es frenado suficientemente para unirse a un átomo. El positrón es frenado de la misma forma y finalmente encuentra un electrón libre o débilmente ligado y ambas partículas desaparecen. Cuando esto sucede, la masa de cada partícula aparece como energía y así se generan dos fotones, cada uno de 0.51 MeV de energía, que se propagan en direcciones opuestas⁽¹³⁾. Este proceso se muestra en la figura 1.4.

Así la energía cinética que adquieren las dos partículas formadas queda expresada de la siguiente manera:

$$E_{e^-e^+} = E_\gamma - 2mc^2 = E_\gamma - 1.02 \text{ MeV}$$

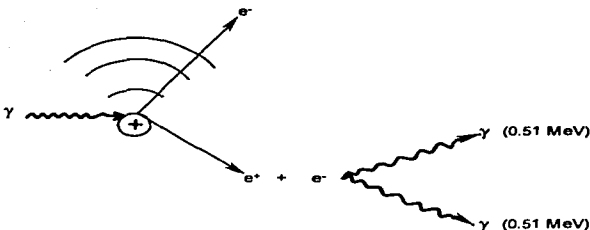


FIGURA 1.4. Producción de pares: proceso de absorción en el que un fotón desaparece creando un electrón y un positrón. Este fenómeno sólo puede ocurrir cerca del núcleo de un átomo.

donde:

$E_{e^+e^-}$ = energía cinética que adquieren las dos partículas formadas

E_γ = energía del fotón incidente

$2mc^2$ = energía necesaria para crear un positrón

El número de pares producidos por un fotón de radiación gamma con determinada energía es sólo de 1 a 10 % de los pares que producirían partículas beta de la misma energía.

1.2.1.2. Radiación con partículas alfa (α):

La partícula α debido a su masa relativamente grande y su doble carga, es un agente de ionización potente. Como su masa es mucho mayor que la del electrón con el que choca, su desviación es despreciable cuando interactúa con átomos o moléculas para formar pares iónicos; de esta manera se dice que viajan en línea recta y como resultado de las muchas colisiones van perdiendo energía hasta llegar a una cierta distancia de penetración en el medio en el que inciden. Otra característica importante es que poseen una energía única o individual. Estudios realizados han

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

detallado lo que sucede a lo largo de la trayectoria de un haz de partículas α en donde revelan que la ionización producida no es uniforme; es decir, el número de pares iónicos producidos por centímetro en distintos puntos a lo largo de la trayectoria no es el mismo. Este número disminuye rápidamente casi hasta el final de su alcance, donde se hace cero. Esto se debe a que cada partícula α individual no sufre exactamente el mismo número de colisiones ni pierde la misma energía, lo que ocasiona que desaparezcan como agentes ionizantes una por una⁽¹³⁾. Así el número total de iones producidos supone unos 140,000 para un alcance de 5 cm cuando interaccionan con aire. Esto se obtiene con la distribución del número de pares iónicos producidos por centímetro, llamada *ionización específica*, que se grafica en función de la distancia de la partícula al final de su recorrido, conocida como *distancia o rango residual*. Estas curvas de distribución se conocen como "curvas de Bragg" y son útiles también para observar cómo va perdiendo energía la partícula durante su recorrido. La curva de Bragg cuando las partículas α interaccionan en aire se muestra en la figura 1.5. Por lo anterior se puede explicar un poder de ionización muy alto de las partículas α pero con una capacidad baja de penetración en la materia.

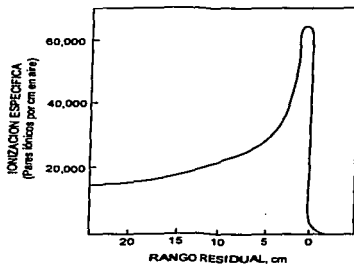


FIGURA 1.5. Distribución del número de pares iónicos producidos por centímetro⁽¹⁴⁾.

1.2.1.3. Radiación con partículas beta (β):

Las partículas β están cargadas y tienen una masa pequeña, pueden producir ionización y ser desviadas por un campo magnético. Estas partículas producen menos pares iónicos por centímetro que las partículas α y recorren distancias mucho mayores.

Son 3 los procesos más importantes con los cuales las partículas β interactúan con la materia:

- dispersión elástica
- dispersión inelástica
- emisión de radiación electromagnética

Que ocurra un proceso u otro depende de la energía de las partículas. La emisión de radiaciones electromagnéticas predomina para partículas con alta energía y en absorbentes con número atómico Z alto. Los procesos de dispersión elástica e inelástica predominan para partículas con baja energía. El proceso de dispersión inelástica es el único de los 3 que genera ionización y excitación en las moléculas del material absorbente y es el único que provee cambios químicos o biológicos significativos.

Dispersión elástica

En este proceso la pérdida de energía de las partículas β se debe a la desviación que sufren estas, a causa del campo electrostático del núcleo de un átomo. Otras partículas son desviadas de la misma manera, pero este proceso es especialmente importante en las partículas β debido a su pequeña masa. Se favorece este tipo de proceso en materiales cuyo número atómico Z es alto.

Dispersión inelástica

La dispersión inelástica ocurre cuando las partículas β interactúan con los campos electrostáticos de los electrones atómicos que son además movidos a niveles de energía más altos, si esto pasa se dice que el átomo es excitado; o cuando en lugar de ser movidos, son sacados fuera del átomo quedando este ionizado. La energía que pierden las partículas β por unidad de distancia recorrida en colisiones inelásticas se conoce como *perdida de energía específica o poder de frenado*.

Emisión de radiaciones electromagnéticas

Las partículas β con alta velocidad que pasan cerca del núcleo de un átomo se desaceleran y la energía perdida en este proceso es emitida como radiación electromagnética de rayos X.

En general y debido a estos procesos la absorción de partículas β tiene las siguientes características:

- Las partículas son detenidas o frenadas por distintos espesores del absorbente perdiendo energía y así el número de las que realmente atraviesan el material disminuye progresivamente con la distancia.
- Los electrones, consecuencia de su masa pequeña, se dispersan con mucho mayor frecuencia y con ángulos mucho mayores por los átomos con los que chocan.
- También pierden energía por cambios de velocidad.
- Algunas partículas expulsan electrones K y los átomos excitados emiten rayos X. Es por eso que las partículas β van siempre acompañadas de rayos X.

1.2.1.4. Características de la radiación con electrones generados en aceleradores:

La diferencia entre la radiación con partículas β y electrones generados en un acelerador radica esencialmente en las características de penetración en el medio absorbente, tales características se observan a través de la distribución de la cantidad de radiación absorbida por unidad de tiempo, conocida como dosis de radiación. Los electrones acelerados son monoenergéticos lo que hace que dicha distribución sea diferente, la distribución de dosis absorbida con radiaciones β es un poco más uniforme. En ambos casos la dosis absorbida es mayor justo debajo de la superficie del material irradiado y decae rápidamente cuando la profundidad del material es mayor. Sin embargo por la distribución de dosis poco uniforme en los electrones generados ha sido necesario introducir el concepto de *rango usual* de electrones, esto es la profundidad del material a la cual la entrada y salida de dosis es la misma, es decir, la dosis absorbida en cierta profundidad es igual a la dosis absorbida en la superficie de la muestra. Existen varias formulas empíricas que han sido utilizadas para calcular el rango usual para diversos materiales.

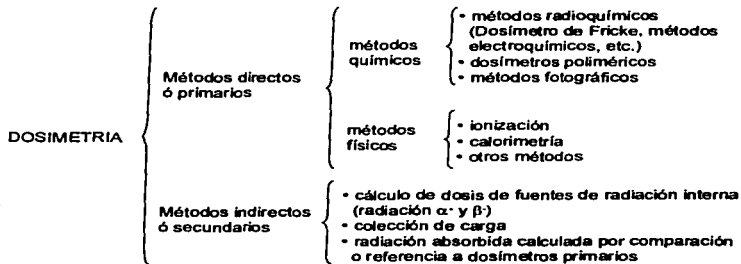
Los electrones generados en aceleradores con una energía de 10 MeV, la energía más alta normalmente usada en procesos de radiación química, tienen un rango máximo de alcance de 5 cm. El limitado poder de alcance de un haz de electrones indica que deben ser utilizados mejor para irradiar objetos relativamente delgados.

1.2.2. Dosimetría^(7, 12)

La cantidad de radiación que absorbe un material recibe el nombre de dosis y al cuantificar la dosis por unidad de tiempo se determina la intensidad de dosis, en muchas ocasiones el término de dosis se usa indistintamente

para indicar intensidad de dosis. La medición de la cantidad de intensidad de dosis se le conoce como dosimetría de radiación; cuyo principio está basado en el hecho de que cantidades iguales de energía del mismo tipo de radiación conducen a los mismos cambios en sistemas similares bajo condiciones iguales; es por eso que la dosimetría es útil para controlar o manipular los cambios físicos o químicos sufridos en un material expuesto a radiación.

Los dosímetros se pueden clasificar como se muestra en el cuadro sinóptico siguiente; y el método adecuado para llevar a cabo una dosimetría depende de varios factores como tipo y fuente de radiación, estado de agregación molecular del material absorbente, propiedades de éste, rango de dosis absorbida, etc.



Nota: Dosímetros más modernos, utilizados principalmente en dosimetría para estado sólido, aplican simultáneamente métodos físicos y químicos.

La dosimetría involucra necesariamente la exposición a la radiación de un material detector conocido como dosímetro (ejemplo una solución química, películas, vidrio, etc.) y la medición de las transformaciones radioquímicas

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

por un método apropiado: espectroscopía, electroquímica (regularmente potenciométrica), cromatografía, polarimetría, etc.

A continuación se describe brevemente algunos de estos métodos de dosimetría:

Métodos directos

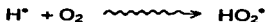
Métodos químicos:

- Las siguientes reacciones resultado de radiación ionizante son comúnmente utilizadas como dosímetros:

(1) Reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} en soluciones acuosas:



(2) Dosímetro de sulfato ferroso o conocido como dosímetro de Fricke está basado en la oxidación del hierro:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- **Dosímetros poliméricos:**

Se basan en el control de las transformaciones radioquímicas de sistemas poliméricos causadas por radiaciones ionizantes. Diversos polímeros pueden emplearse como dosímetros y los cambios ocurridos en éstos mediante los cuales la dosis es medida son por ejemplo, el tinte (o decoloración) de películas, el cambio en la viscosidad del polímero en solución, la concentración de los radicales libres durante la radiolisis, el cambio de la masa del polímero por la oxidación en aire, etc. Los dosímetros poliméricos son de tipo químico porque son el resultado de cambios estructurales irreversibles en el sistema polimérico (películas, soluciones, etc.)

Las películas "testigo" son ampliamente utilizadas como dosímetros, y generalmente contienen la adición de tintes, la dosis absorbida por este tipo de material es determinada por el cambio de color mediante alguna técnica analítica. Tal fue el caso en la realización de la dosimetría para este trabajo.

Métodos físicos:

- **Método calorimétrico**

En este método se mide la cantidad de calor que recibe un material expuesto a radiación a través de la diferencia de temperatura que se genera en el material absorbente. Es un método muy preciso en el rango de 1 a 10^6 Gy; sin embargo las cantidades de calor generadas son muy pequeñas por lo que se requiere de instrumentos muy precisos. La sustancia o material que se va a utilizar como detector debe tener una conductividad térmica alta, el grafito o metales son muy utilizados en este método.

- **Medición de ionización**

Este método se emplea principalmente para dosimetrías con radiaciones de rayos X y γ . Se basa en la capacidad de la radiación para producir ionización en un medio gaseoso y la medida de esta capacidad. La ionización se mide por medio de una cámara de ionización que consiste en dos electrodos separados en un espacio lleno de gas dentro del cual se hace incidir radiación para producir ionización. Un potencial se aplica a los electrodos para atraer los iones hacia ellos midiéndose la descarga en los electrodos. Posteriormente la dosis absorbida se calcula con parámetros conocidos acerca de la composición del medio y la energía, o espectro de energía de la radiación.

Métodos indirectos

- **Colección de carga**

Es utilizado para dosimetrías de un haz de electrones cuyo voltaje es medido directamente. Esto se realiza por medio de una "copa o cavidad de Faraday" que consiste en un bloque metálico suficientemente grueso para detener completamente el haz, el bloque está soportado sobre unos aislantes dentro de la cámara vacía como se muestra en la fig. 1.6. Las mediciones se pueden hacer tanto para un haz de electrones como para un haz de partículas pesadas con carga.

El bloque metálico adquiere la carga de cada partícula por lo que la medida de la corriente del bloque es una medida directa del número de partículas. Si es necesario, también se puede hacer una corrección por la pérdida de carga de partículas dispersadas del bloque.

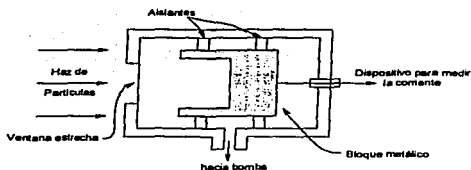


FIGURA 1.6. Cavity de Faraday⁽¹²⁾.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

- Dosimetría de una fuente de radiación interna

En este caso se mide la cantidad de energía liberada por el decaimiento de isótopos que incide en un material determinado. Es decir la dosis absorbida como la energía total liberada de la desintegración del núcleo. Cabe aclarar que en realidad se contabiliza en los cálculos la parte de energía que es liberada como partículas ionizantes, la energía liberada durante el decaimiento radioactivo correspondiente a la radiación γ no se incluye como parte de la dosis absorbida en los cálculos que proporciona la bibliografía.

1.2.3. Unidades de medición empleadas en Química de Radiaciones

Es conveniente distinguir los conceptos de *dosis de exposición* y *dosis absorbida* para comprender las unidades de medición que son usuales en la actualidad:

Unidad röntgen.-

En los primeros estudios de radiactividad, principalmente de radiaciones ionizantes, se medía la dosis de exposición con la unidad llamada röntgen (símbolo "R" y nombre del científico que descubrió los rayos X), la base de

medida era la ionización producida en el aire por rayos X o γ detectada a través de la descarga gradual de un electroscopio cargado, encontrándose que el daño causado por los rayos dependía del número de iones producidos. El röntgen está definido como la cantidad de radiación X o γ tal que la emisión corpuscular asociada por 0.001293 g de aire produce, en aire, iones que portan 1 u.e.s. (unidad electrostática de carga de cualquier signo) o puede interpretarse también como la energía total impartida a 1 ml de aire. (0.001293 g es la masa de 1 ml de aire a p.t.n.)

Así 1 R produce 1 u.e.s. / ml que en unidades de corriente eléctrica equivale a $\frac{1}{3} \times 10^{-9}$ culombios/ml.

Conociendo entonces que 1 electrón porta 1.60×10^{-19} culombios, que 1 R produce 2.08×10^9 electrones/ml y que para generar un par iónico se requieren 32.5 eV, se obtiene que:

$$\begin{aligned} 1 R &= 2.08 \times 10^9 \times 32.5 \text{ eV/ml} = \\ &= 2.08 \times 10^9 \times 32.5 \times 1.60 \times 10^{-12} \text{ erg/ml} = \\ &= 0.108 \text{ erg/ml} \end{aligned}$$

y como 1 ml aire a p.t.n. pesa 1.29×10^{-3} g

$$1 R = \frac{0.108}{1.29 \times 10^{-3} \text{ g}} = 83.8 \text{ erg / g}$$

La medida de la radiación basada en la energía que imparte a 1 g de material es más satisfactoria o utilizada que la que se fundamenta en la colección de carga producida por unidad de volumen de aire, pues indica la energía real impartida a 1 g de material y conduce así al concepto de dosis absorbida en lugar de dosis de exposición⁽¹³⁾.

Unidad *rad*.-

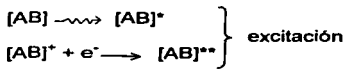
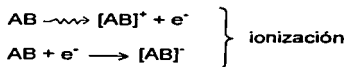
Como se explico en el párrafo anterior, 1 röntgen (*R*) imparte 83.8 erg a 1 g de aire, en cambio 93 erg a 1 g de agua, de tal forma que 1 *R* transmite distinta cantidad de energía a 1 g de diferente material; esto a conducido a la introducción de otra unidad llamada rad, que se define como la cantidad de radiación ioniaznte que origina una absorción de energía de 100 erg/g y se aplica a todos los tipos de radiación ionizante.

Unidad *Gray*.-

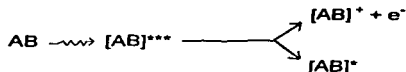
En la actualidad la unidad para medir la cantidad de energía absorbida de un haz de radiación ionizante por unidad de masa del material absorbente, por convención en el sistema internacional (SI), recibió el nombre especial de Gray cuyo símbolo es Gy, es decir, conserva las unidades de energía del SI, J Kg^{-1} , pero esencialmente se utiliza este nombre como unidad de medición para el amplio campo del uso de las radiaciones ionizantes sin importar la fuente donde proceden, así entonces se mide la parte de energía absorbida por un material cuyo resultado es la formación de iones y moléculas excitadas.

1.2.4. Procesos de reacciones en Química de Radiaciones⁽⁷⁾

Los *procesos primarios* considerados en Química de Radiaciones se representan bajo los siguientes esquemas:

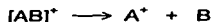


La ionización también puede generarse por moléculas altamente excitadas:

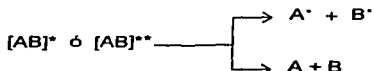


En los procesos secundarios la energía inicialmente absorbida se redistribuye determinando la estructura de los productos finales debido a las transformaciones por la radiación.

Primero, hay procesos de fragmentación monomolecular, por ejemplo la fragmentación de una partícula primaria (molécula o macromolécula) de naturaleza iónica:



Un ejemplo de la fragmentación de una partícula primaria excitada es el siguiente:

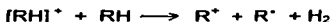


Los radicales $A^+ + B^+$ pueden desencadenar las siguientes reacciones:

- combinación: $A^+ + B^+ \longrightarrow AB$
- desproporción: $CH_3^+ + CH_2H_5^+ \longrightarrow C_2H_4 + CH_4$
- sustitución: $CH_2H_5^+ + RH \longrightarrow R^+ + C_2H_6$

Segundo, hay procesos que ocurren con reacciones ión – molécula, por ejemplo:

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



1.3 QUÍMICA DE RADIACIONES DE POLÍMEROS

La *Química de Radiaciones de Polímeros* es una ciencia interdisciplinaria entre los campos de la *Química de los Polímeros* y la *Química de Radiaciones*, cuyos objetivos esenciales recaen en la investigación de los efectos por radiación ionizante en sistemas de monómeros o polímeros y las transformaciones ocurridas durante este proceso.

Las transformaciones radioquímicas en polímeros pueden observarse en los siguientes cambios estructurales del mismo:

- Formación de enlaces laterales intermoleculares.
- Formación de enlaces intramoleculares.
- Degradación (rompimiento de enlaces en la cadena principal o en grupos laterales).
- Isomerización (cis – trans).
- Reacciones de polimerización.
- Cambios en la estructura cristalina del polímero.
- Reticulación.

1.3.1. Degradación y reticulación

Las dos transformaciones químicas de mayor importancia que ocurren durante la irradiación de un sistema polimérico son la reticulación y la degradación del polímero. Como regla, los dos cambios se llevan a cabo simultáneamente, la proporción de cada uno depende de la estructura química del polímero, su estado físico, y las condiciones de irradiación; sin

embargo, los polímeros se dividen generalmente en aquellos que predominantemente se reticulan y en los que predominantemente se degradan. Estas transformaciones que sufren los polímeros al ser irradiados provocan cambios en su estructura así como en sus propiedades físicas.

Degradación:

Esta transformación provoca rompimiento de enlaces en la cadena principal del polímero así como en las laterales. Y esto da como resultado la reducción del peso molecular. La degradación de la mayoría de los materiales poliméricos se observa en:

- macromoléculas que contienen un átomo cuaternario de carbón,
- secciones de cadenas hidrocarbonadas, y
- polímeros con grupos C – O repetidos en la cadena, ó en polímeros en los cuales el grupo C – O está presente en puentes de la cadena principal.

Los radicales formados por el rompimiento de enlaces en un átomo de carbono cuaternario tienden a disociarse, desproporcionarse, o reaccionar con radicales de bajo peso molecular.

Reticulación:

La reticulación es la transformación que sufre el polímero al ser irradiado por la formación de enlaces intermoleculares. En la reticulación un polímero lineal se transforma en una molécula tridimensional que resulta en un incremento significativo en el peso molecular, en la disminución de solubilidad y en la mejora de propiedades mecánicas.

1.3.2. Rendimiento radioquímico de degradación

El rendimiento radioquímico de degradación (G_d) está definido como el número de moléculas de producto formado ó el número de moléculas transformadas por cada 100 eV de energía absorbida. Este valor se puede obtener de la siguiente ecuación⁽⁹⁾:

$$\frac{1}{M_V} = \frac{G_d}{100 N_A} D \frac{1}{M_{V0}}$$

donde:

D = dosis [=] eV/g

M_V = peso molecular promedio del material irradiado

M_{V0} = peso molecular promedio del material sin irradiar

N_A = número de Avogadro = 6.022×10^{23}

G_d = rendimiento radioquímico de degradación

1.3.3. Aplicaciones de la Química de Radiaciones de Polimeros

En general la *Química de Radiaciones de Polimeros* hace posible, por un lado, iniciar o intensificar procesos, y por otro, cambiar las propiedades de los materiales irradiados. Esto ha sido aprovechado ampliamente en el campo industrial, en medicina, en investigación y tecnología. Muchos procesos de gran importancia económica han sido implementados con base a los efectos producidos por la irradiación de polimeros. Un ejemplo práctico, entre muchos, ha sido la creación de material aislante para cables eléctricos con alta estabilidad térmica utilizados en todo el mundo.

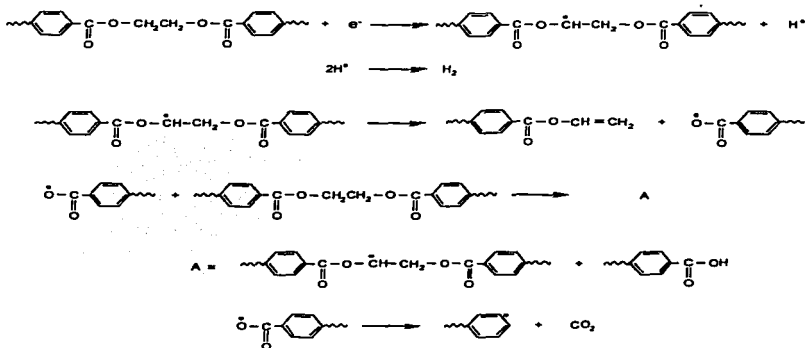
1.4. PROCESOS DE DEGRADACIÓN DEL PET

El PET puede experimentar varios procesos de degradación los cuales se pueden clasificar de la siguiente manera⁽²⁶⁾:

- Degradación térmica bajo la influencia solamente de calor
- Degradación oxidativa a altas temperaturas en presencia de oxígeno
- Degradación hidrolítica en presencia de humedad
- Degradación radio-oxidativa bajo la influencia de luz y oxígeno
- Degradación radioquímica bajo la influencia de radiación ionizante
- Degradación química en presencia de varios reactivos, incluyendo alcoholes, aminas y ácidos.

1.4.1. Mecanismo de degradación del PET por radiación ionizante

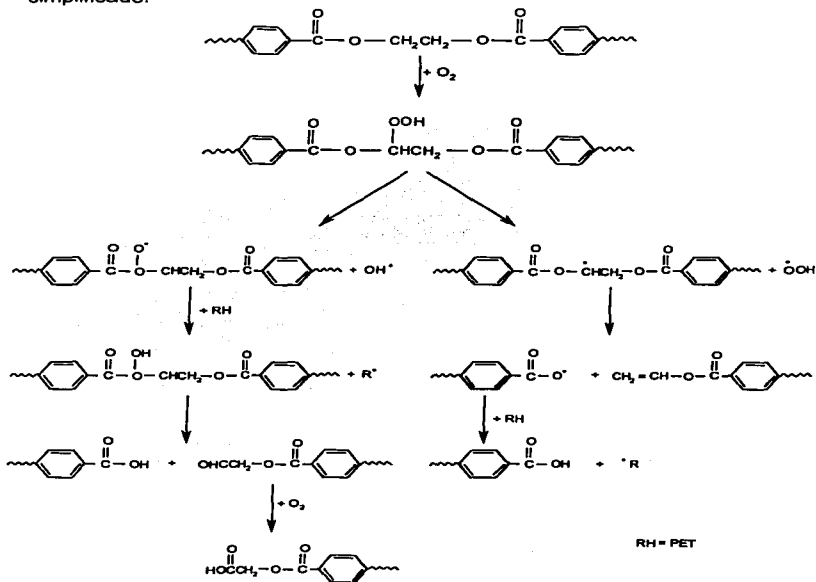
El mecanismo de degradación del PET bajo la influencia de radiación ionizante (rayos γ) se muestra en la siguiente secuencia de reacciones⁽²⁹⁾:



Teóricamente y de acuerdo a este esquema, el PET se degrada bajo radiación ionizante, por el rompimiento de enlaces C - H de la parte alifática de la molécula y del enlace C - O del grupo alcoxilo, generándose la formación de dobles enlaces C = C y enlaces O - H para formar grupos carboxilos.

1.4.2. Mecanismo de degradación oxidativa del PET

No ha sido reportado en ninguna bibliografía un mecanismo de degradación oxidativa del PET totalmente aceptado; el alto peso molecular del PET y su estructura hacen difícil un estudio directo de la oxidación del mismo. Un mecanismo establecido para la foto-oxidación del PET ha sido adoptado para explicar el proceso de degradación del PET para diversas fuentes de radiación^(23,19,26,9); este mecanismo involucra 2 posibles secuencias de reacciones presentadas bajo el siguiente esquema simplificado:



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Cabe aclarar que no se puede concluir que solamente estas reacciones involucran el proceso de oxidación, ya que el mecanismo de foto – degradación oxidativa del PET es mucho más complicado de lo que aquí se presenta.

1.5. TÉCNICAS ANALÍTICAS

En el desarrollo de este proyecto se hizo uso de diferentes técnicas analíticas para la determinación de propiedades del PET:

1.5.1. Determinación de peso molecular

Existen varios métodos para la determinación de pesos moleculares de polímeros, la característica común de todos ellos es que se obtienen pesos moleculares promedio (\bar{M}), es decir, un valor promedio del número de unidades o monómeros que se repiten y que conforman al polímero; que al multiplicarlo por el peso molecular del monómero (M_1) da como resultado un peso molecular promedio (\bar{M}). Estos valores promedio además de estar definidos en términos del peso molecular (M_i), lo están en términos del número de moles (n_i), o del peso (w_i), de las moléculas que componen al polímero.

De acuerdo al método utilizado se determinan diferentes tipos de pesos moleculares promedio, siendo los más comunes:

\bar{M}_n : peso molecular número promedio

\bar{M}_w : peso molecular peso promedio

\bar{M}_v : peso molecular viscosidad promedio

\bar{M}_z : peso molecular Z promedio

y hay algunos métodos que pueden determinar más de uno de estos tipos.

Los métodos se pueden clasificar de acuerdo a su procedimiento en **absolutos**, cuyo resultado numérico tiene un único valor para un polímero dado ya que determinan el número de moléculas presente; en **relativos** debido a que el resultado numérico depende de otras variables como temperatura, disolvente, o constantes, tal es el caso del método de viscosimetría; y en **equivalentes** por obtener el valor numérico del peso molecular promedio a partir del análisis cuantitativo de grupos funcionales del polímero y, posteriormente, con la estructura conocida del mismo.

Los métodos principales para determinar pesos moleculares⁽⁵⁾:

- Osmometría de membrana
- Crioscopia
- Osmometría de fase vapor
- Análisis de grupos terminales
- Dispersión de luz
- Ultracentrifugación
- Viscosimetría
- Cromatografía de permeación en gel (GPC) ó de exclusión

1.5.1.1. Método de viscosimetría

El método de viscosimetría fue utilizado en el presente trabajo para determinar el peso molecular del PET antes y después de ser irradiado. Este método es caracterizado por su bajo costo al requerir de una instrumentación mínima; por su fácil procedimiento, y por invertir tiempos relativamente cortos en la determinación del peso molecular; por todo esto, en la práctica es un método importante y común para la determinación de pesos moleculares. Es de tipo relativo ya que depende del solvente en que se disuelve el polímero, de las condiciones de temperatura durante la medición y de las constantes correspondientes.

Dicho método está soportado en el modelo matemático desarrollado por Einstein⁽⁵⁾ con el cual en principio establece una relación directamente proporcional entre la viscosidad de una solución coloidal y la cantidad de soluto en la misma en términos de su volumen:

$$\eta = 2.5v \quad (v = \text{volumen del soluto})$$

Como una extensión a este modelo, la ecuación propuesta por Einstein fue modificada por Staudinger para ser aplicable a soluciones de polímeros, y propuso la siguiente ecuación:

$$\eta = K_m M$$

donde K_m es un parámetro característico, determinado con predominio para grupos homólogos de polímeros; y M el peso molecular.

Posteriormente una modificación semiempírica a la ecuación de Staudinger es propuesta por Mark, Houwink y Sakurada; fue posible así expresar la ecuación de viscosidad en una forma más generalizada y para un rango más amplio de soluciones poliméricas; es la ecuación utilizada actualmente en el método de viscosimetría:

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

donde K es un parámetro determinado para la combinación de un polímero y un solvente específicos a temperatura constante. Y la potencia a constante también para una combinación polímero-solvente dados a temperatura constante, es un valor que ayuda a cubrir un rango mayor de pesos moleculares. Dichas constantes se encuentran en bibliografía y/o manuales de polímeros. Por lo que experimentalmente se requiere encontrar η (viscosidad intrínseca) para despejar \bar{M}_v .

La viscosidad intrínseca se obtiene gráficamente al extrapolar la viscosidad reducida (η_r) de la solución para una concentración cero, matemáticamente:

$$\eta = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_r$$

La viscosidad reducida puede encontrarse experimentalmente con cualquier tipo de viscosímetro, a partir de la viscosidad relativa (η_{rel}) y la viscosidad específica (η_{sp}) de la solución.

El valor de K y a para el PET disuelto en una solución de tetracloroetano/fenol (5:3) es de 2.29×10^4 y 0.73 respectivamente⁽³⁾.

1.5.2. Análisis Térmico

Las técnicas instrumentales de análisis térmico aplicadas a polímeros son muy utilizadas para observar cambios en sus propiedades, tales como: temperatura de fusión (t_m), temperatura de transición vítrea (t_g) y entalpia (ΔH) o calor de fusión, directamente, e indirectamente propiedades como % de cristalinidad, pureza, calor específico, etc.

Existen varias técnicas instrumentales orientadas al análisis térmico⁽¹⁰⁾:

- TGA: Análisis termogravimétrico
- DSC: Calorimetría diferencial de barrido
- DTA: Análisis térmico diferencial
- DMTA: Análisis termomecánico dinámico
- TMA: Análisis mecánico térmico
- PGC: Cromatografía gaseosa de pirólisis

Con excepción del TGA y PGC, la base teórica general radica en sistemas térmicos diferenciales cuya finalidad es registrar el cambio o la diferencia de entalpía (ΔH) que tiene lugar entre una muestra y algún material inerte de referencia cuando ambos son calentados. Las disimilitudes en los sistemas térmicos diferenciales son de tipo instrumental y no teórico. En particular la técnica de DSC utilizada en este trabajo, es una técnica que permite analizar muestras pequeñas; la velocidad con que opera el equipo es alta, a la vez que se puede predeterminar la velocidad de calentamiento en el equipo.

1.5.2.1. % de cristalinidad.

De las mediciones de calor de fusión experimentales (ΔH_{exp}), el % de cristalinidad del PET antes y después de ser irradiado fue determinado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\%C_{DSC} = \frac{\Delta H_{exp}}{\Delta H^{\circ}} \times 100$$

donde ΔH° es el calor de fusión de un cristal ideal de PET cuyo valor adoptado es 117.6 J/g.⁽²⁸⁾

La cristalinidad es una propiedad importante y muy frecuentemente medida en los polímeros, esta propiedad indica una estructura ordenada de las moléculas que le dan características físicas al polímero como su opacidad, su temperatura de transición vítrea ó temperatura de fusión.

1.5.3. Espectroscopía infrarroja

El empleo de la técnica analítica de espectroscopía infrarroja, principalmente en química orgánica, como herramienta para identificar la estructura molecular de un compuesto está fundamentada en la teoría de la

espectroscopia molecular estructural, la cual permite identificar grupos moleculares presentes en un compuesto a través de su espectro infrarrojo. Esta teoría basada en la absorción de luz infrarroja por las moléculas, establece que cuando éstas son expuestas a luz infrarroja, la energía absorbida se transforma en movimientos de vibración y/o rotación en los enlaces en equilibrio de la molécula, cuya frecuencia de vibración es sensible o similar a la frecuencia de las ondas de luz infrarroja, por lo que cada molécula, dependiendo de su estructura presentará siempre una cantidad específica de absorción de energía. La radiación infrarroja dentro del espectro electromagnético está situada en longitudes de onda que van de $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ (4000 cm^{-1}) a $5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ (200 cm^{-1}).

La cantidad de energía absorbida de luz infrarroja por una muestra es medida en forma de calor por los equipos de medición. Estos equipos llamados espectrómetros de infrarrojo, se identifican bajo las siglas FTIR que indica que el equipo está diseñado con la aplicación de Transformadas de Fourier en el dispositivo que mide la cantidad de calor y no con un termopar utilizado en los primeros espectrómetros llamados de dispersión y que en la actualidad ya casi no se usan. Una variante de estos equipos actuales es el ATR-IR (Attenuated Total Reflection – Infrared) que también responde a una variación de operación del equipo siendo un dispositivo que sirve para optimizar la incidencia de luz infrarroja en muestras principalmente sólidas y en películas no transparentes.

1.5.4. Determinación de ángulo de contacto

El ángulo contacto θ es una medida cuantitativa de la capacidad para humedecerse de un sólido por un líquido. Se define geoméricamente como el ángulo formado por un líquido en el límite de tres fases donde un líquido, un gas y un sólido intersectan de acuerdo a la figura 1.7.

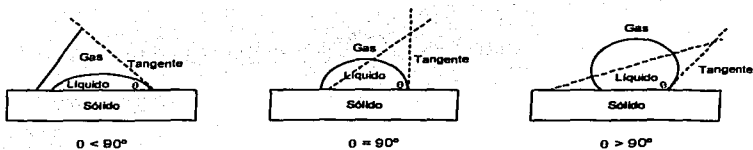


FIGURA 1.7. Definición geométrica de ángulo de contacto.

En la figura se puede ver que los valores bajos de θ indican que el líquido se extiende, o humedece bien, mientras que valores altos indican que la capacidad de humedecerse o de adherencia es pobre. Si el ángulo θ es menor a 90° se puede decir que el líquido puede mojar al sólido. Si es mayor a 90° se dice que el líquido no tiene la capacidad para humedecer al sólido. Un ángulo de contacto cero representa una capacidad de humedecerse total del sólido.

De acuerdo al método empleado en la medición, existen dos tipos de ángulo de contacto, estático y dinámico. Y las técnicas para medir el ángulo de contacto en sólidos no porosos son goniometría y tensiometría. La técnica de goniometría implica la observación de una gota del líquido en la superficie del sólido. Y la técnica de tensiometría implica medir las fuerzas de interacción superficiales cuando un sólido entra en contacto con un líquido⁽³⁴⁾.

Estas técnicas son muy utilizadas en diversos campos de la industria, como textil, de polímeros, adhesivos, del papel, cosméticos, farmacia; así como de la ciencia, tal es el caso de la medicina, odontología, química, biología, óptica, etc.⁽³⁵⁾

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.5.5. Espectroscopía UV- Visible

Esta técnica analítica mide la atenuación de un rayo de luz cuyas longitudes de onda están comprendidas en el rango correspondiente a la luz visible y la luz ultravioleta del espectro electromagnético. Los valores de las longitudes de onda para este rango van de 400 a 750 nm. Teóricamente se explica por la absorción de luz que pasa a través de una muestra, cuya energía es capaz de remover electrones hacia niveles de energía más altos. Esta técnica está limitada para la identificación de muestras o compuestos, pero es muy utilizada para mediciones cuantitativas. La cantidad de absorción se mide a través de la absorbancia (A) también llamada densidad óptica (DO) con la ley o modelo matemático propuesto por Lambert-Beer, en donde establece una relación lineal entre la absorbancia y la concentración del material que absorbe luz electromagnética. También es utilizada la medición de la transmitancia (T) ó %T para cuantificar la cantidad absorbida. Estas dos magnitudes guardan una relación logarítmica: $A = -\log (T)$.

CAPITULO 2

MATERIALES, EQUIPO

Y

METODOLOGIA

CAPITULO 2

2. MATERIALES, EQUIPO Y METODOLOGIA

2.1. MATERIALES

A continuación se enlistan y describen los materiales empleados en las diferentes etapas de este proyecto:

2.1.1. Material irradiado

- PET $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-4-\text{CO}-)_m$
características: pellets, producido por la compañía Aldrich, amorfo, $\rho = 1.375 \text{ g/cm}^3$, cash #: 25038-59-9. Color transparente. (3X3X2 mm).
- PET $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4-4-\text{CO}-)_m$
características: película, producido en Inglaterra por Goodfellow de Cambridge, biaxialmente orientado, espesor = 0.25 mm, cash #: 25038-59-9. Color transparente.

2.1.2. Materiales para la determinación del peso molecular del PET

- Tetracloroetano $(\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2)$:
características: pureza 97%, $\rho = 1.586 \text{ g/cm}^3$, FW = 167.85 g
- Fenol $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$:
características: pureza 99 %, $\rho = 1.071 \text{ g/cm}^3$, FW = 94.11 g

2.1.3. Material empleado en la dosimetría

- Películas de tinte radiocrómico (PTR):

características: películas tipo FWT-60 y fabricadas comercialmente por Fast West Technology, Inc.

2.2. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

Enseguida se describen los equipos e instrumentos empleados en las diferentes etapas de este proyecto:

2.2.1. Acelerador Van de Graaff para electrones (2 MeV)

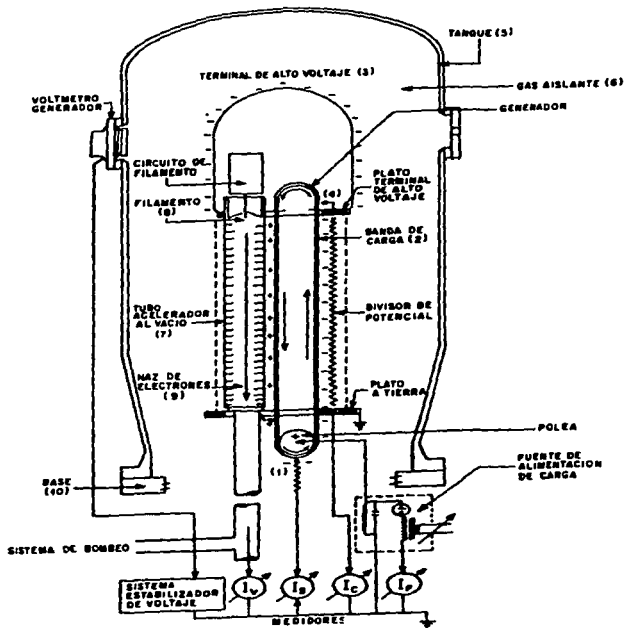
El PET fue irradiado con un acelerador Van de Graaff para electrones con capacidad máxima de 2 MeV; ubicado en el Instituto de Física, UNAM y fabricado por la compañía High Voltage Engineering Corp. Fue instalado en 1952 y a través de los años se ha ido modificando con propósitos principalmente de optimización en la operación, de capacidad y de mantenimiento. En las figuras 2.3. y 2.4. se muestra el equipo físicamente. Actualmente existen aceleradores con dimensiones mucho menores y con mayor capacidad de energía.

Descripción y funcionamiento del equipo:

Energía o capacidad:	0.5 – 2.0 MeV	
Tubo acelerador:	Con electrodos de aluminio	
Filamento:	Forma de V de tungsteno	
Circuito de alimentación:	C. A.	Rango: 7.5 V y 8.0 Amp.
Aislamiento de alto voltaje:	Gas N ₂ y CO ₂ (4:1)	Presión: 350 psi
Vacío:	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁶ Torr	
Sistema barredor:	Amplitud de 2 – 70 cm	
Ventana de salida del haz:	Titanio, espesor 60 µm	

A través de las figuras 2.1. y 2.2. se hace una breve explicación del funcionamiento del equipo:

- Con una fuente de alimentación (1) la carga eléctrica es depositada a una banda mecánica (2) que acarrea las cargas a una terminal de alto voltaje (3).
- En la parte alta, la carga es transferida de la banda a la terminal por medio de una escobilla (4), la que por repulsión se desplaza a la superficie, estableciendo así un alto potencial o una diferencia de potencial con respecto a la base del acelerador.
- La terminal de alto voltaje sostenida por medio de una columna de platos equipotenciales se aísla del tanque (5) por una atmósfera de N_2 y CO_2 (6) comprimidos.
- El tubo acelerador de acrílico y platos de aluminio se mantiene a un alto vacío (7) para dar una salida orientada de los electrones que se producen en un filamento incandescente dentro de la terminal (8). Los electrones son acelerados (9) a velocidades altas en un campo electrostático creado por la diferencia de potencial entre la terminal y la base (10) del acelerador, formando un haz de alta energía.
- Este haz es extraído del acelerador a través de una ventana, cubierta de metal muy delgado (11) y que aísla el vacío de la atmósfera.
- Cuando se desea que el haz sea barrido, se emplea un sistema de bobinas (12) que lo hace oscilar mediante la acción de un campo magnético variable (13).
- El alto vacío en el tubo acelerador y en la extensión se logra mediante un sistema de bombeo mecánico y turbomolecular (14).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

FIGURA 2.1. Esquema del Acelerador Van de Graaff para electrones (2 MeV), se aprecia detalladamente el interior del tanque. Utilizado con la autorización del Instituto de Física, U.N.A.M. Departamento de Física Experimental⁽²⁾.

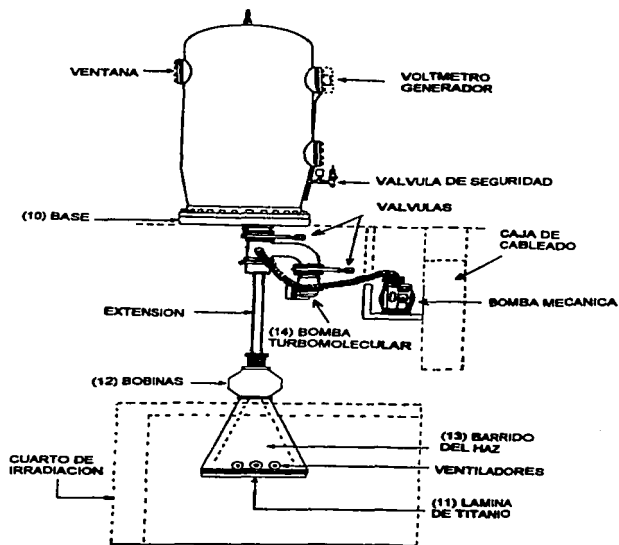


FIGURA 2.2. Esquema del Acelerador Van de Graaff para electrones (2 MeV), se aprecia el corte transversal del acelerador y sus instalaciones a distintos niveles. Utilizado con la autorización del Instituto de Física, U.N.A.M. Departamento de Física Experimental⁽²⁾.

TESIS CON

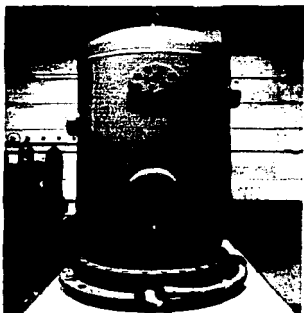
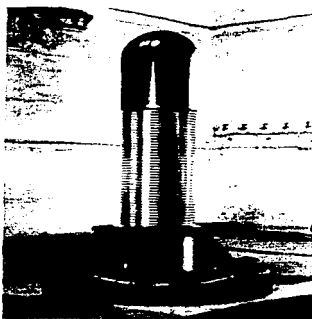


FIGURA 2.3. Acelerador Van de Graaff para electrones (2 MeV), tanque que contiene el acelerador. Fotografía por cortesía del Instituto de Física, U.N.A.M. Departamento de Física Experimental. ⁽²⁾



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

FIGURA 2.4. Terminal de alto voltaje (columna) del Acelerador Van de Graaff para electrones (2 MeV) y fuente de alto voltaje (parte inferior derecha). Fotografía por cortesía del Instituto de Física, U.N.A.M. Departamento de Física Experimental. ⁽²⁾

2.2.2. Otros equipos e instrumentos

- **Calorímetro diferencial de barrido (DSC)**

El análisis térmico del PET antes y después de ser irradiado se realizó con:

Equipo: Differential Scanning Calorimeter DSC

Modelo: 2010

Marca: TAInstruments.

Ubicación: Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Las condiciones de operación del DSC fueron las siguientes:

Método: Ramp

Tamaño de las muestras: 5 – 10 mg

Velocidad de calentamiento: 10 ° C / min.

Rango de temperatura: 25 – 300 ° C

- **Espectrómetro de infrarrojo**

Los espectros infrarrojos del PET antes y después de ser irradiado se realizaron con:

Equipo: espectrómetro FTIR

Marca: Perkin Elmer

Modelo: 1600

ATR : selenuro de zinc (ZnSe).

Ubicación: Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Condiciones de operación: 4000 – 700 cm^{-1}

- **Medidor de ángulo de contacto**

Las determinaciones de ángulo de contacto del PET antes y después de ser irradiado se realizaron con:

Equipo: Contact Angle Meter (Figura 2.5)

Marca: Tantec USA Inc.

Modelo: CAM – PLUS

Ubicación: IEIS South West Texas University, USA

Tipo de medición: ángulo de contacto estático

Técnica: Goniometría

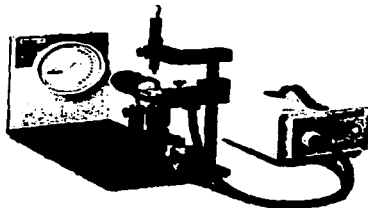


FIGURA 2.5. Medidor de ángulo de contacto.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

- **Espectrómetro UV – Visible**

La dosimetría se realizó a través de mediciones de absorbancia con

Equipo: espectrómetro UV – Visible

Marca: Perkin Elmer

Modelo: Lambda 20 / Lambda 40

Ubicación: Instituto de Física, UNAM

Condiciones de operación: 450 – 650 nm

- Viscosímetro

La determinación de peso molecular del PET antes y después de ser irradiado se realizó con:

Viscosímetro: de Ubbelohde

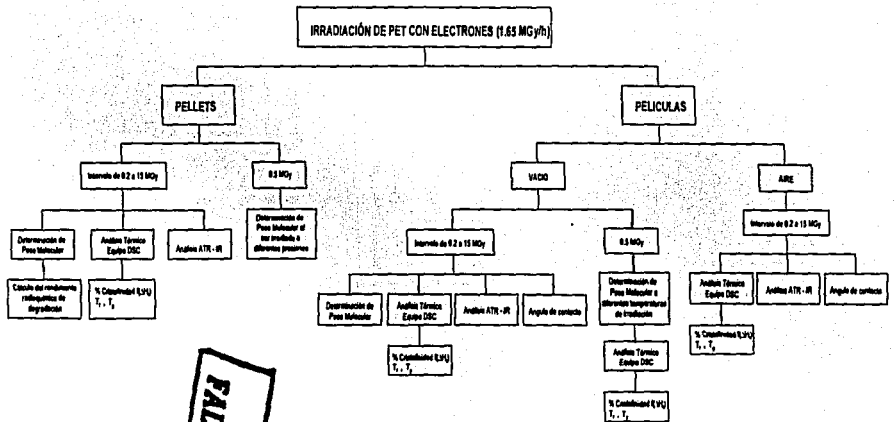
Además, cronómetro, pipetas de 10 y 2 ml, y termómetro.

2.3. METODOLOGÍA

La metodología llevada a cabo para observar los cambios o efectos provocados en el PET al ser irradiado involucra en principio la irradiación del PET a diferentes dosis con una intensidad de dosis constante (1.65 MGy/h), realizándose irradiaciones en vacío y en presencia de oxígeno, así como irradiaciones a diferentes temperaturas y presiones a dosis constante, en el diagrama 2.3.1. de *metodología general* se presenta un esquema de las condiciones en que se irradió el PET (aire ó vacío), las dosis aplicadas, las variables de temperatura y presión operadas, y las propiedades cuyo cambio fue medido. Posteriormente la metodología de este trabajo involucra métodos que corresponden específicamente al parámetro o propiedad analizada (inciso 2.3.2 de *metodología específica*).

2.3.1. Metodología General (Ver diagrama 2.3.1.)

2.3.1. Metodología General



TESIS CON FALTA DE ORIGEN

2.3.2. Metodología Específica

2.3.2.1. Método para determinar peso molecular.

- De acuerdo a las constantes a y K de la ecuación para determinar peso molecular mediante viscosimetría se preparó una mezcla 5:3 en volumen de tetracloroetano/fenol⁽³⁾.
- Se disolvieron por calentamiento 0.09 g de PET sin irradiar en 10 ml de la mezcla preparada. (Primero se disuelven en 8 ml de mezcla y después a temperatura ambiente se afora a 10 ml)
- De la misma forma se disolvieron en 10 ml de mezcla muestras de PET irradiado.
- Se trasladaron los 10 ml de disolución con PET sin irradiar al viscosímetro de Ubbelohde, y a una temperatura constante de 30 ° C se midió el tiempo (t_0) en que tarda en descender el líquido entre marca y marca. La medición de tiempo se hizo por triplicado para observar la reproducibilidad de la medición.
- Se realizó el mismo procedimiento anterior con disoluciones con PET irradiado, y posteriormente se diluía la disolución agregando 2 ml de la mezcla preparada hasta llegar a un volumen de 16 ml de disolución; a cada disolución se midió el tiempo de descenso del líquido, también tres veces.
- Se realizaron los cálculos correspondientes para obtener la viscosidad intrínseca, sabiendo que en la ecuación para un viscosímetro dado se cumple la siguiente relación:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}$$

donde t y t_0 son los tiempos de flujo de la disolución del polímero y el disolvente respectivamente y ρ es la densidad de disolución de

polímero. Por la concentración de polímero en la disolución se considera que $\rho \cong \rho_0$ quedando:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} = \eta_{rel}$$

así η_{rel} es sencillamente la relación de tiempos de flujo.

- A partir de η_{rel} se obtiene la viscosidad específica, la viscosidad reducida y se hace una gráfica de esta última contra concentración de la disolución.
- Por extrapolación a cero de la concentración se obtiene la viscosidad intrínseca (η); y mediante la ecuación:

$$\eta = K\overline{M}_v^a$$

se obtuvieron los pesos moleculares.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION

**3.1. RESULTADOS DE IRRADIACIÓN DE PET (PELLETS) EN VACÍO A
DIFERENTES DOSIS**

CAPITULO 3

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. RESULTADOS DE IRRADIACIÓN DE PET (PELLETS) EN VACÍO A DIFERENTES DOSIS

3.1.1. Peso Molecular

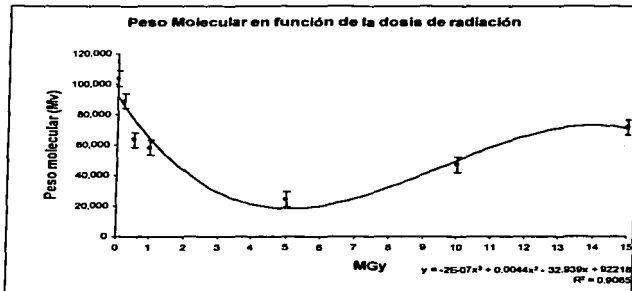


FIGURA 3.1. Peso molecular del PET (pellets) en función de la dosis de radiación en MGy (vacío).

La figura 3.1. muestra el cambio en las partículas del PET producido por la radiación; se observa una disminución del peso molecular, por lo que sufre degradación con el aumento de la dosis hasta 5 MGy; sin embargo se aprecia un aumento en el peso molecular a partir de ésta dosis debido a la formación de nuevos radicales en la molécula degradada que se recombinan para formar moléculas ramificadas de un peso molecular mayor sin llegar a reticularse. Además también es posible que este aumento se deba a la parcial isomerización del PET como se explica más adelante en el análisis térmico correspondiente al % de cristalinidad de la sección 3.1.3.1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la degradación del PET producida por fuentes de radiación ionizante distinta de electrones acelerados indican que los enlaces C – H de la parte alifática de la molécula y C – O del grupo alcoxilo son rotos parcialmente, mientras que el doble enlace C = C y, el enlace O – H que genera grupos carboxilos, son formados también parcialmente.

3.1.2. Rendimiento radioquímico de degradación

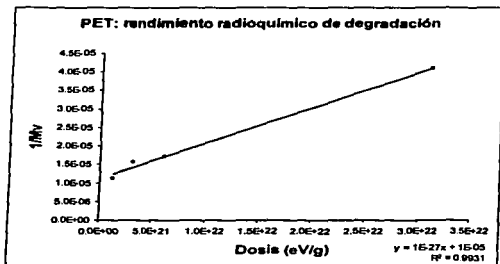


FIGURA 3.2. Cálculo del rendimiento radioquímico de degradación (G_d) del PET.

En el cálculo del rendimiento radioquímico de degradación del PET se graficó el inverso del peso molecular ($1/M_v$) contra la dosis en eV/g y según la fórmula:

$$\frac{1}{M_v} = \frac{G_d}{100 N_A} D \frac{1}{M_{v0}}$$

se obtuvo el rendimiento radioquímico de degradación con un valor de 0.06.

Este es un valor muy pequeño, y si se llevara a cabo un proceso de reticulación sería aún más bajo. El valor del rendimiento radioquímico de degradación corresponde a la pendiente en la ecuación anterior para un rango de dosis absorbida por el PET, por lo que se puede comparar con valores de rendimiento radioquímico de degradación de otros polímeros cuya

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

base estructural es la de un éster, como polimetacrilato de metilo cuyos valores van de 1.1 a 1.7; o de otro tipo como el policarbonato que presenta un valor de 0.17⁽¹⁵⁾ y el polímero de isobutileno de 1.43⁽⁸⁾.

3.1.3. Análisis térmico (DSC)

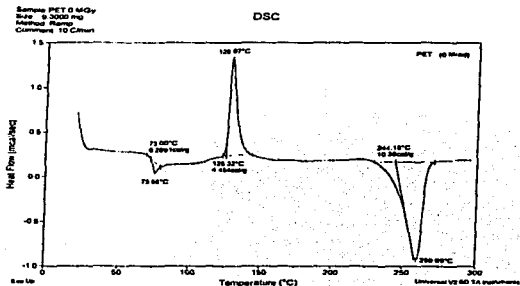


FIGURA 3.3. Termograma del PET (pellets) sin irradiar.

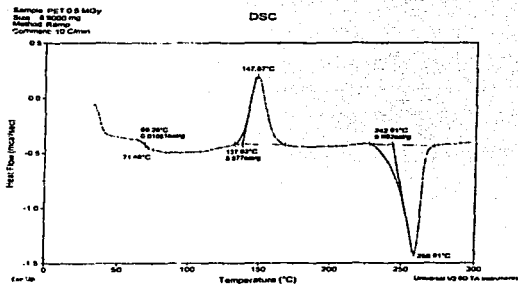


FIGURA 3.4. Termograma del PET (pellets) irradiado con una dosis de 0.5 MGy. (Vacío)

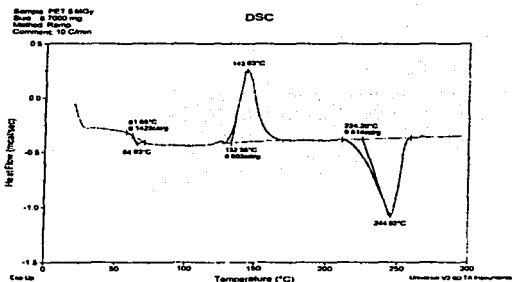


FIGURA 3.5. Termograma del PET (pellets) irradiado con una dosis de 5 MGy. (Vacío)

3.1.3.1. % de cristalinidad

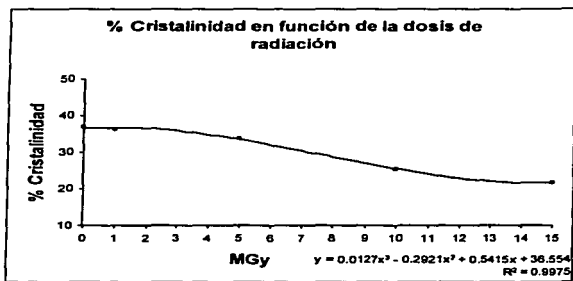


FIGURA 3.6. % Cristalinidad del PET (pellets) en función de la dosis de radiación en MGy.

La cristalinidad varía en forma imperceptible hasta una dosis de 5 MGy en donde encuentra la máxima degradación de acuerdo con la figura 3.1.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

A partir de entonces la cristalinidad disminuye debido a las ramificaciones, por un lado; y por otro, a la isomerización del PET⁽²⁹⁾ en algunas zonas. Esto es, en polímeros amorfos, los grupos $O(CH_2)_2O$ en la molécula pueden existir en forma *cis* o *trans*; en un polímero cristalino, la conformación de estos grupos corresponde solamente a la forma *trans*, y por consecuencia la cristalinidad del PET es asociada a una isomería geométrica del grupo $O(CH_2)_2O$ de acuerdo a su forma *trans* o *cis*.

Esto se observa en la intensidad, o en el cambio de esta, de las bandas de absorción infrarroja correspondientes a las formas *cis* y *trans* en el espectro del PET; la banda correspondiente a la forma *cis* es visible en las figs. 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13; sin embargo aunque se observa cambio en ellas, estos no son suficientemente claros por lo que se requiere de un estudio más detallado. Así, los cambios observados en las bandas de absorción infrarroja son posibles que correspondan a una "amorfización" de algunas zonas del PET bajo radiación, destruyendo su cristalinidad.

Es así, que para el caso del PET en pellets que sufre degradación y también una tendencia, contraria a la generalidad, de disminución de la cristalinidad conforme aumenta la dosis; se puede explicar que se llevan a cabo en competencia los fenómenos de degradación y de isomerización.

Este fenómeno de isomerización que parece se presenta en el caso del PET en pellets, no ocurre así en el PET en películas; existen referencias de investigación que reportan la presencia de este fenómeno para el caso de películas de PET⁽²⁹⁾, sugiriendo que la disminución de la cristalinidad se debe más a un predominio de reticulación del PET bajo radiación ionizante. Otras referencias^(19,15,26) sugieren que la degradación y la reticulación se llevan a cabo simultáneamente y que predomina alguna de estas según las condiciones de irradiación como dosis, tipo de radiación, temperatura, cristalinidad e impurezas.

En esta investigación, para dosis bajas el fenómeno de degradación es predominante y en dosis superiores a 5 MGy el comportamiento de algunas propiedades (peso molecular y cristalinidad en el caso de pellets) reflejan una disminución de la degradación, pero hasta las dosis estudiadas (15 MGy) no se llega a observar el predominio de reticulación.

3.1.3.2. Temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea y temperatura de cristalización por enfriamiento.

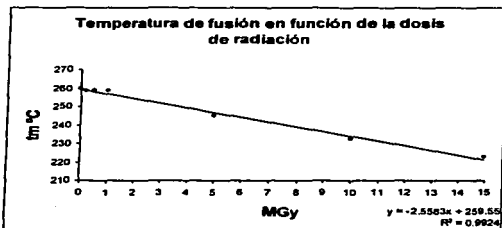


FIGURA 3.7. Temperatura de fusión (L_m) del PET (pellets) en función de la dosis de radiación en MGy.

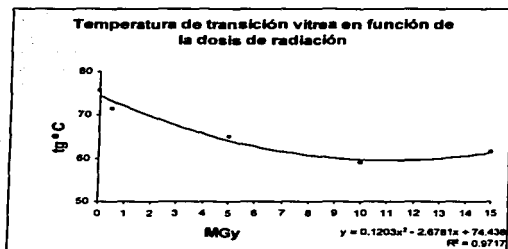


FIGURA 3.8. Temperatura de transición vítrea (T_g) del PET (pellets) en función de la dosis de radiación en MGy.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

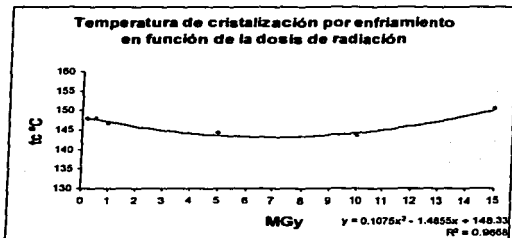


FIGURA 3.9. Temperatura de cristalización fría (T_c) del PET (pellets) en función de la dosis de radiación en MGy.

La temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea observadas en las figuras 3.7 y 3.8 decrecen con el aumento de dosis de radiación debido a la degradación que sufre el PET. También durante el proceso de radiación la temperatura de cristalización fría "cold cristal" (fig. 3.9) decrece hasta el máximo de degradación a una dosis de 5 MGy para volver a incrementarse; sin embargo, con respecto a la temperatura de cristalización fría de PET sin irradiar (129°C) los valores de esta propiedad son mayores bajo irradiación.

3.1.4. Análisis de espectros infrarrojo

Como se explicaba en la sección 3.1.3.1. en polímeros amorfos los grupos $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ en la molécula pueden existir en forma *cis* o *trans*; sin embargo, en un polímero cristalino, la conformación de estos grupos corresponde solamente a la forma *trans*, así la cristalinidad del PET es asociada a las intensidades de bandas correspondientes a las formas *trans* o *cis* de la molécula⁽²⁹⁾.

La forma *trans* del PET está caracterizada por la presencia de bandas en 1470, 1340, 975 y 850 cm^{-1} de su espectro infrarrojo; mientras que las bandas en 1450, 1370, 1172, 1042 y 898 cm^{-1} son típicas de la forma *cis*⁽²⁹⁾.

En los espectros de las figuras 3.10 a la 3.13 se observa particularmente, la banda que está en 1450 cm^{-1} , y correspondiente a la forma *cis* que indica la presencia de regiones amorfas. En los espectros del PET en pellets irradiado, la intensidad en esta banda se visualiza siempre sin observarse una conversión a la forma *trans*; o cristalina del PET, así la disminución en la cristalinidad es posible que sea causada por la formación de un mayor número de isómeros de PET en su forma *cis*.

Cabe aclarar que este análisis es meramente cualitativo y que se requeriría de un análisis cuantitativo detallado para aseverar el fenómeno de isomerización y su respectiva relación en el cambio de la cristalinidad.

Por otro lado, puesto que el proceso de degradación del PET en pellets como en películas es el mismo, el análisis infrarrojo de los cambios en los grupos moleculares del PET se detalla en la sección 3.2.3. para obviar repeticiones.

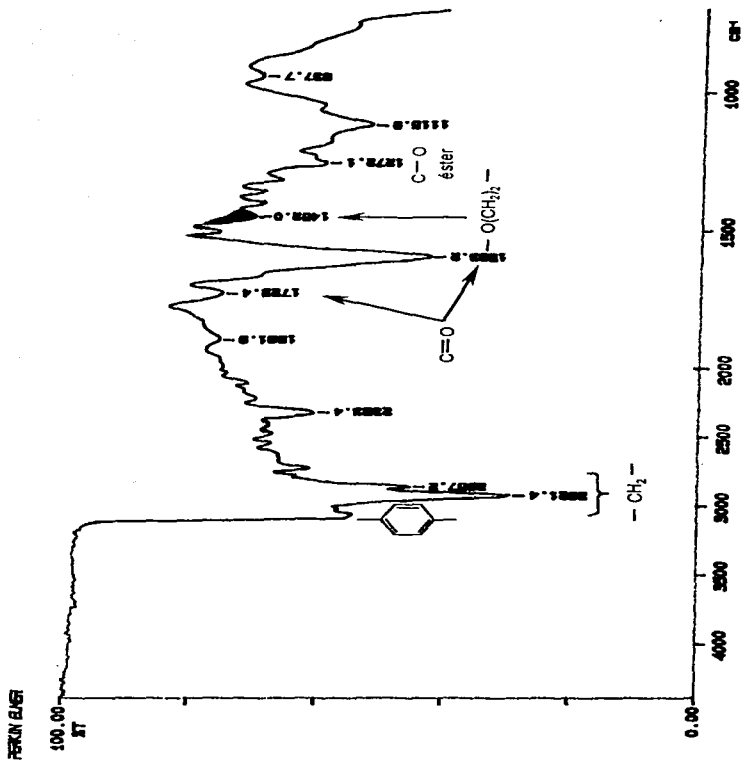


FIGURA 3.10. Espectro infrarrojo del PET (pellets) sin irradiar. La banda en 1452 cm⁻¹ indica la presencia de regiones amorfas del PET, o de la forma cis de los grupos O(CH₂)₂.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

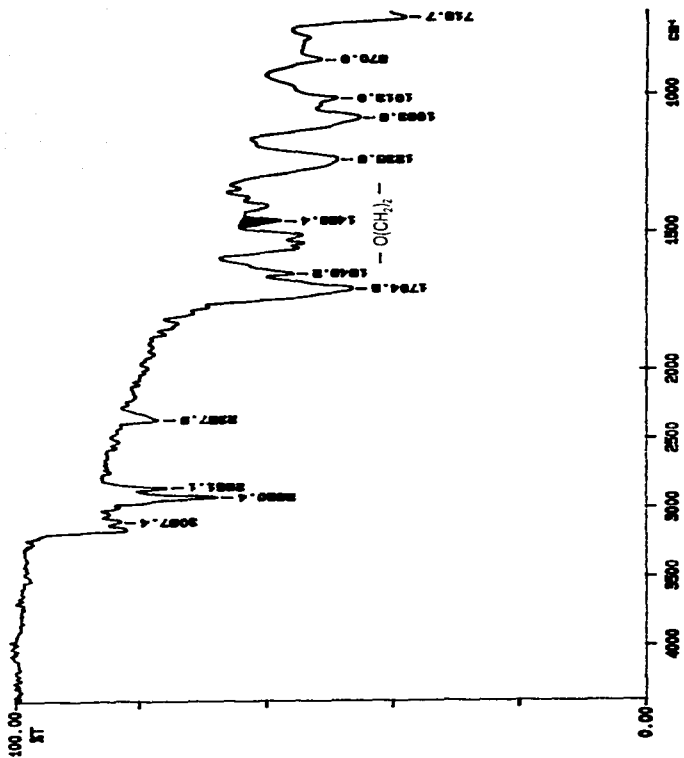


FIGURA 3.11. Espectro infrarrojo del PET (pellets) irradiado con una dosis de 1 Mrad.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

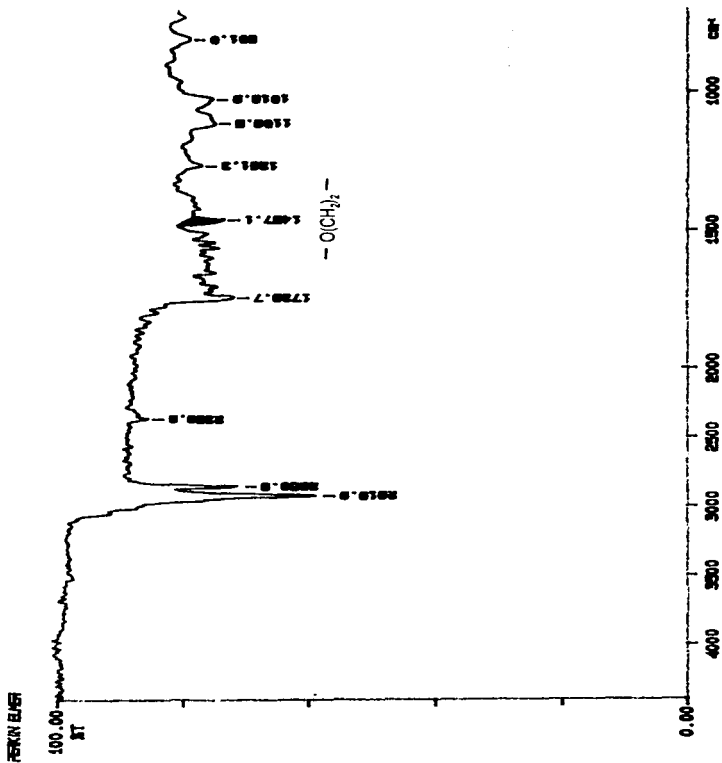


FIGURA 3.12. Espectro infrarrojo del PET (pellets) irradiado con una dosis de 5 MGy.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

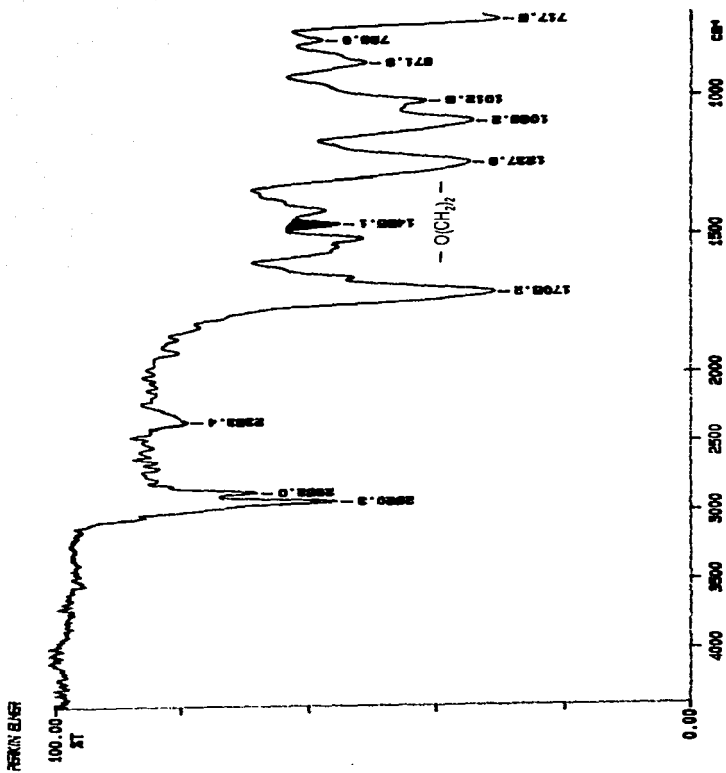


FIGURA 3.13. Espectro infrarrojo del PET (pellets) irradiado con una dosis de 15 MGy.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

**3.2. RESULTADOS DE IRRADIACIÓN DE PET (PELÍCULAS) EN VACÍO A
DIFERENTES DOSIS**

3.2. RESULTADOS DE IRRADIACIÓN DE PET (PELÍCULAS) EN VACÍO A DIFERENTES DOSIS

3.2.1. Peso Molecular

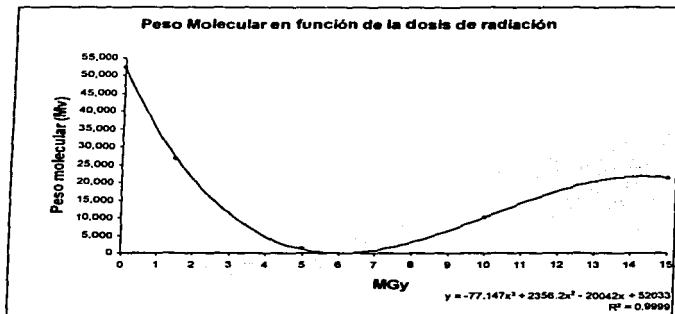


FIGURA 3.14. Peso molecular del PET (películas) en función de la dosis de radiación en MGy.

Para el caso de películas de PET irradiadas, también se observa una disminución del peso molecular, que refleja una degradación con el aumento de la dosis; aunque se observa también un ligero aumento en el peso molecular después de una dosis de 5 MGy, no es tan pronunciado como en el caso del PET en forma de pellets; este aumento probablemente se debe a la formación de nuevos radicales en la molécula degradada que se recombinan para formar moléculas ramificadas de un peso molecular mayor, sin llegar a reticularse.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2.2. Análisis térmico (DSC)

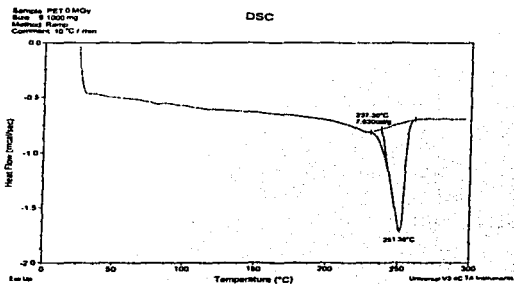


FIGURA 3.15. Termograma del PET (película) sin irradiar.

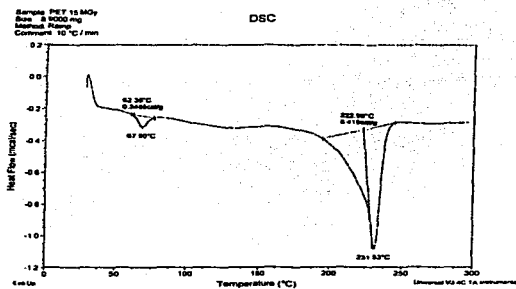


FIGURA 3.16. Termograma del PET (película) irradiado con una dosis de 15 MGy.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2.2.1. % de cristalinidad

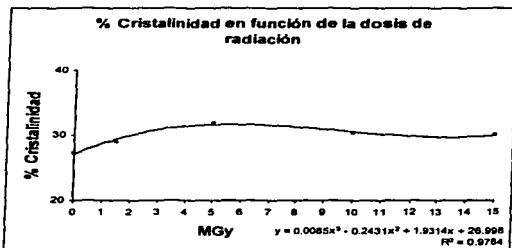


FIGURA 3.17. % Cristalinidad del PET (películas) en función de la dosis de radiación en MGy.

La cristalinidad del PET en películas incrementa ligeramente debido a la degradación conforme la dosis de radiación aumenta. El incremento en la cristalinidad es causado por una orientación más fácil de las cadenas cortas que se forman por la degradación.

3.2.2.2. Temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea.

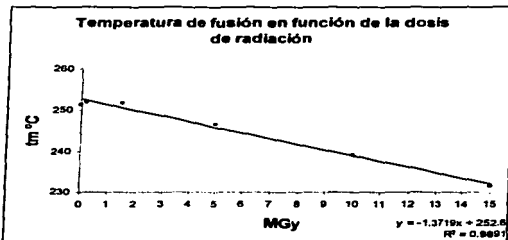


FIGURA 3.18. Temperatura de fusión (T_m) del PET (películas) en función de la dosis de radiación en MGy.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

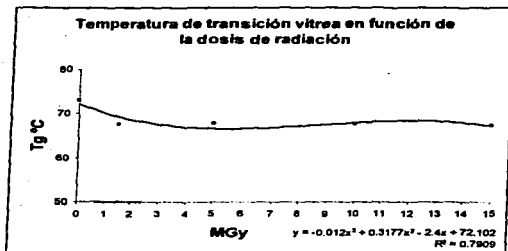


FIGURA 3.19. Temperatura de transición vítrea (T_g) del PET (películas) en función de la dosis de radiación en MGy.

La temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea observadas en las figuras 3.18 y 3.19 decrecen con el aumento de dosis de radiación debido a la degradación que sufre el PET y de manera más evidente en el caso de la temperatura de fusión. Para el caso de las películas de PET, en los termogramas no se observa la temperatura de cristalización por enfriamiento a diferencia del PET en forma de pellets.

3.2.3. Análisis de espectros infrarrojo

En general, en las bandas de absorción infrarroja del PET (figs. 3.20 – 3.23) se puede observar una disminución en su intensidad conforme aumenta la dosis, que de acuerdo a la teoría de la *espectroscopía molecular estructural* de esta técnica analítica, hace suponer que el PET ha sufrido cambios en su estructura por el efecto de la radiación; es decir, la magnitud de las vibraciones de los diferentes tipos o grupos de enlaces que se originan por la luz infrarroja disminuye, lo que se refleja en la intensidad de las bandas del PET antes y después de ser irradiado.

El análisis específico del cambio en las bandas de absorción infrarroja y por ende de su estructura, requiere de una detallada técnica cuantitativa de análisis de los espectros; sin embargo, es posible hacer un análisis cuyo propósito es esencialmente de tipo cualitativo, que sugiere lo siguiente:

- La formación de dobles enlaces $\text{--CH}=\text{CH}_2$. ($970\text{ cm}^{-1} \pm 20$)
- La banda correspondiente al enlace $\text{C}=\text{O}$ ($1715\text{ cm}^{-1} \pm 20$) sufre un desplazamiento hacia la derecha que podría suponer la formación de grupos carbonilo ácidos, cuya banda se ubica en $1690\text{ cm}^{-1} \pm 20$.
- Por último, en la banda de absorción del grupo $\text{--O(CH}_2\text{)--}$, (1466 y 1450 cm^{-1}) se pueden apreciar leves cambios que corresponderían a la forma *trans* y cristalina del PET, y que confirmarían el ligero aumento en el % de cristalinidad del PET (fig. 3.16). Sin embargo, estos cambios son poco claros y se requiere de un estudio específico y posterior de estas bandas.

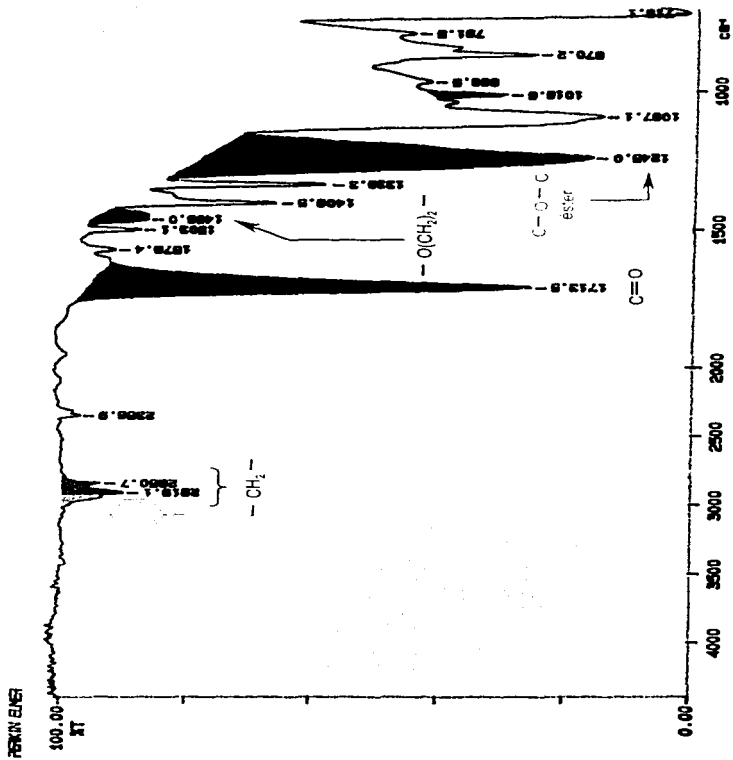


FIGURA 3.30. Espectro infrarrojo del PET (películas) sin irradiar.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

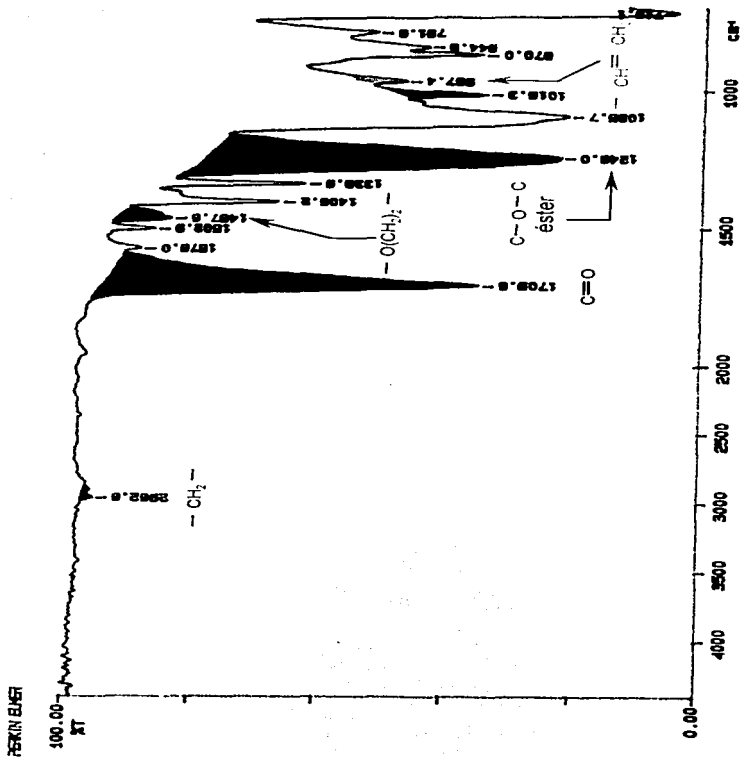


FIGURA 3.21. Espectro infrarrojo del PET (pelliculas) irradiado con una dosis de 0.2 MGy.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

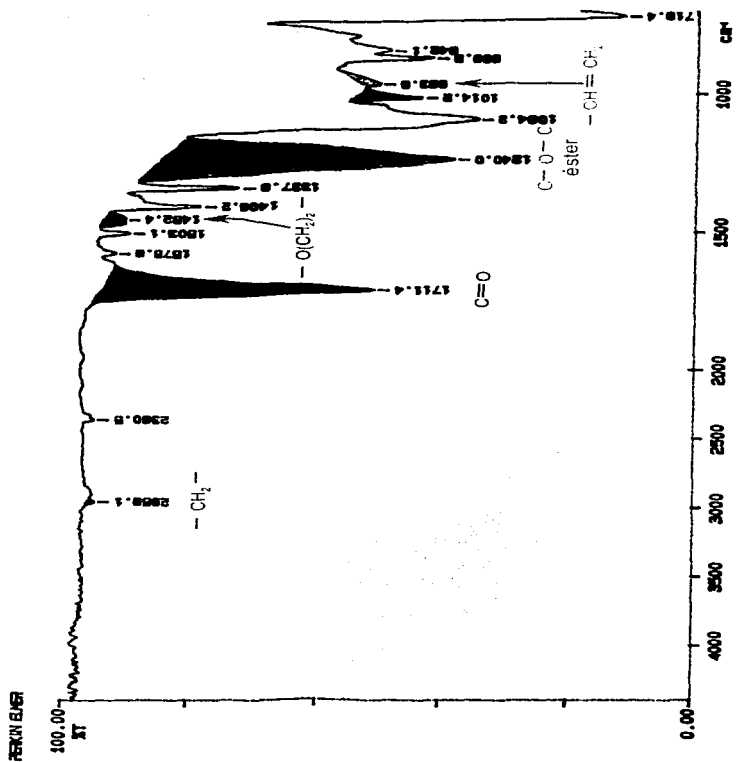


FIGURA 3.22. Espectro infrarrojo del PET (películas) irradiado con una dosis de 1.5 MGy.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PERKIN ELMER

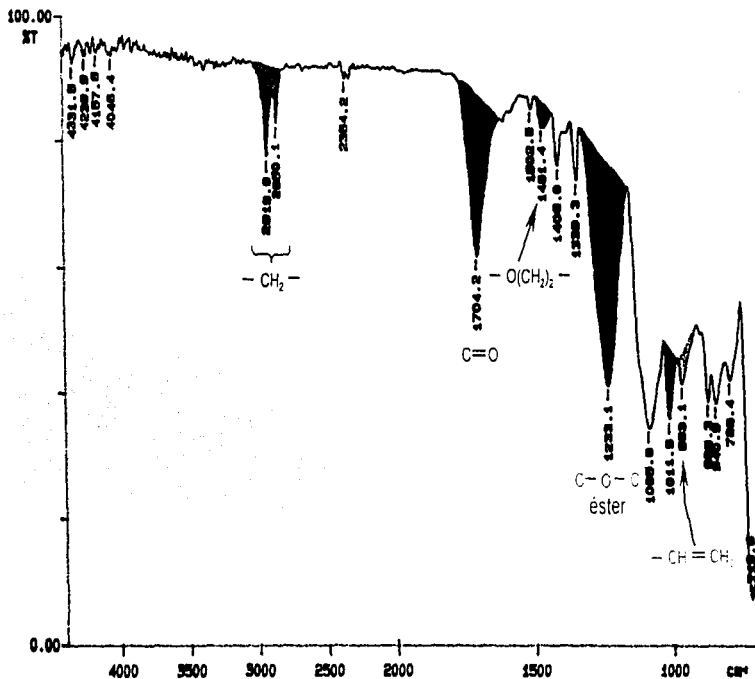


FIGURA 3.23. Espectro infrarrojo del PET (películas) irradiado con una dosis de 15 MGy.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2.4. Angulo de contacto

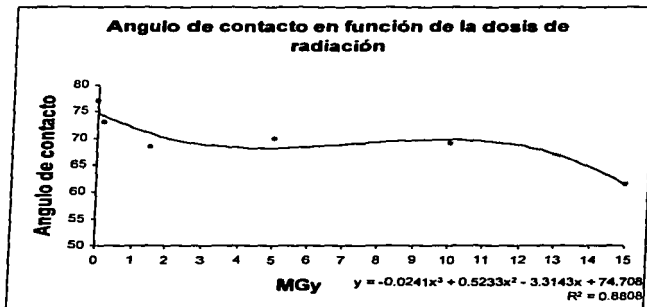


FIGURA 3.24. Angulo de contacto del PET (películas) en función de la dosis de radiación en MGy.

El ángulo de contacto disminuye conforme aumenta la dosis de radiación, es decir, su superficie es modificada generando a una mayor hidrofiliidad del PET al romperse el enlace $-C-O-C$ y formar mayor número de grupos carboxilos o carbonilos. Resultados similares con otras fuentes de radiación han sido publicados⁽²³⁾ también atribuyendo esta disminución del ángulo de contacto a la formación de grupos carbonilo; y a un incremento de la tensión superficial del PET después de irradiado.

Sin embargo, no es un comportamiento general, ya que con una fuente de radiación UV, el ángulo de contacto aumenta generando una superficie menos hidrofílica en el PET⁽³⁰⁾.

Se observa también que a 15 MGy este efecto de disminución del ángulo de contacto es mayor y la hidrofiliidad aumenta aun más.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**3.3. RESULTADOS DE IRRADIACIÓN DE PET (PELÍCULAS) EN PRESENCIA
DE OXÍGENO A DIFERENTES DOSIS**

3.3. Resultados de irradiación de PET (películas) en presencia de oxígeno a diferentes dosis

3.3.1. Análisis térmico (DSC)

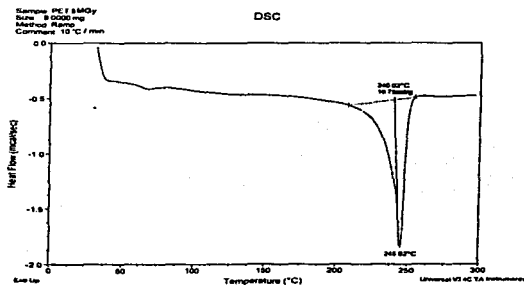


FIGURA 3.25. Termograma del PET (película) irradiado en presencia de oxígeno con una dosis de 5 MGy.

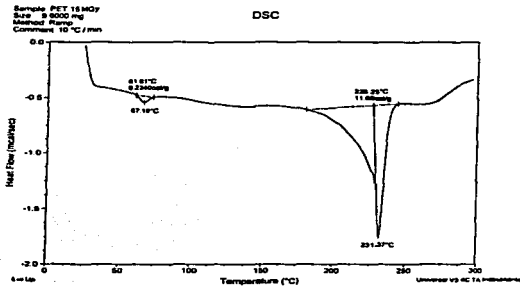


FIGURA 3.26. Termograma del PET (película) irradiado en presencia de oxígeno con una dosis de 15 MGy.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3.1.1. % de cristalinidad

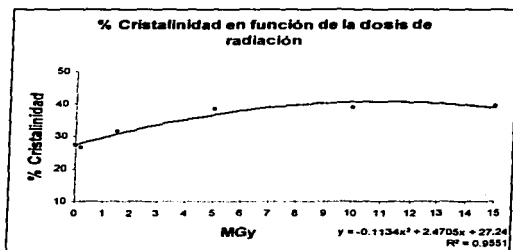


FIGURA 3.27. % Cristalinidad del PET (películas) en función de la dosis de radiación en presencia de oxígeno.

La cristalinidad del PET en películas y en presencia de oxígeno se incrementa notablemente (en un 12 %) debido a la degradación conforme la dosis de radiación aumenta. Esto indica que la presencia de oxígeno es una condición que favorece la degradación del PET bajo radiación.

El incremento en la cristalinidad de polímeros degradados se atribuye a una orientación más fácil de las cadenas cortas que se forman por la degradación.

PAJILLA DE ORIGEN

3.3.1.2. Temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea

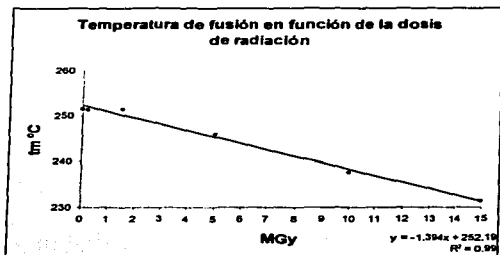


FIGURA 3.28. Temperatura de fusión del PET (películas) en función de la dosis de radiación en presencia de oxígeno.

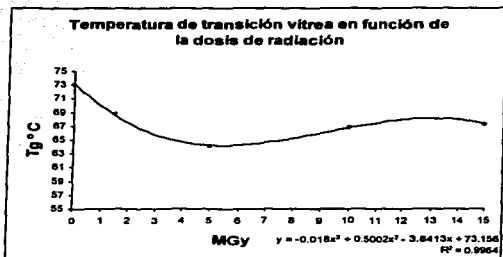


FIGURA 3.29. Temperatura de transición vítrea del PET (películas) en función de la dosis de radiación en presencia de oxígeno.

En las gráficas de las figuras 3.28 y 3.29 la temperatura de fusión decrece significativamente con el aumento de dosis de radiación por la degradación del PET y la presencia de oxígeno; y la temperatura de transición vítrea disminuye hasta 5 MGy para después aumentar.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3.2. Análisis de espectros infrarrojo

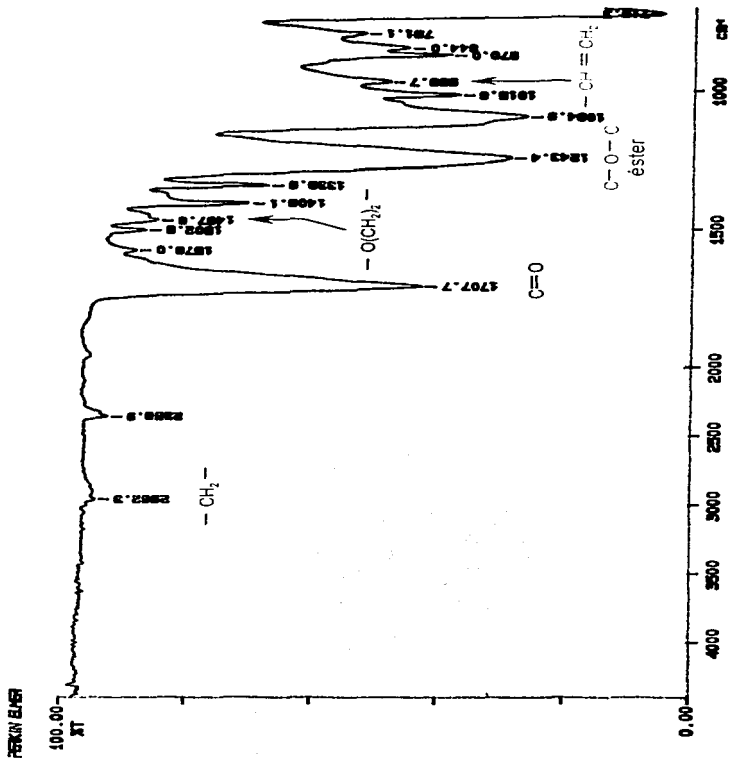


FIGURA 3.30. Espectro infrarrojo del PET (películas) irradiado en presencia de oxígeno y con una dosis de 1.5 MGy.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

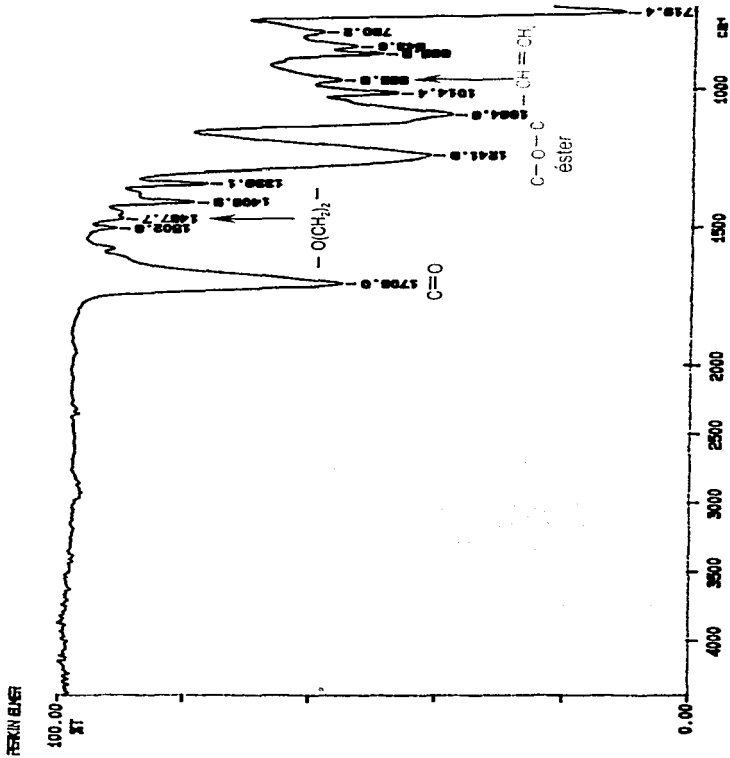


FIGURA 3.31. Espectro Infrarrojo (películas) irradiado en presencia de oxígeno y con una dosis de 10 Mrad.

TESIS CON
 CALA DE ORIGEN

Los espectros infrarrojos del PET irradiado en presencia de oxígeno reflejan el mismo comportamiento, por lo que su análisis es el mismo descrito en la sección 3.2.3.

3.3.3. Angulo de contacto

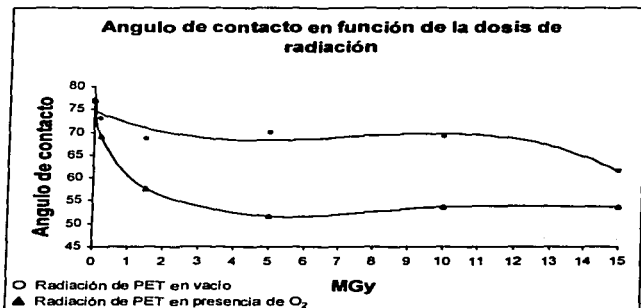


FIGURA 3.32. Angulo de contacto del PET (películas) en función de la dosis de radiación en MGy.

El ángulo de contacto disminuye lo que implica un aumento en la hidrofiliidad hasta una dosis de 5 MGy reflejando la degradación oxidativa y el incremento de grupos polares como el $-C=O$ para permanecer casi constante a mayores dosis.

La disminución del ángulo de contacto por irradiación en presencia de oxígeno es claramente mayor que la disminución cuando el PET es irradiado en vacío, y sugiere que la superficie del PET se modifica con mayor facilidad.

TESIS CON
CALLA DE ORIGEN

**3.4. RESULTADOS DE IRRADIACIÓN DE PET (PELÍCULAS) EN VACÍO A
DIFERENTES TEMPERATURAS**

76-A

3.4. RESULTADOS DE IRRADIACIÓN DE PET (PELÍCULAS) EN VACÍO A DIFERENTES TEMPERATURAS

3.4.1. Peso Molecular en función de la temperatura de irradiación

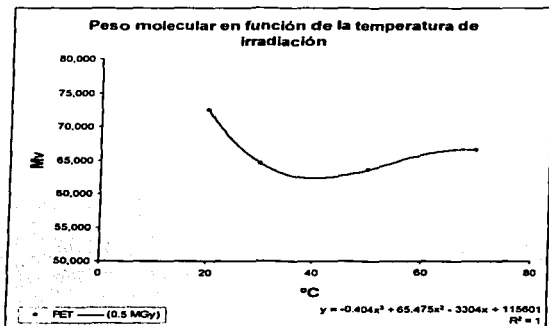


FIGURA 3.33. Peso molecular del PET en función de la temperatura de irradiación a una dosis constante de 0.5 MGy.

En la fig. 3.33 se aprecia una ligera disminución del peso molecular del PET conforme incrementa la temperatura debido probablemente a que a mayor temperatura hay mayor movilidad de la cadena polimérica lo que permite una mayor degradación, pero a temperaturas mayores a 40 °C hay recombinación con otros fragmentos y un aumento del peso molecular sin llegar a reticularse ni alcanzar el peso molecular inicial a pesar de que nos encontramos a una temperatura debajo de su temperatura de transición vítrea, por lo que se requiere irradiar a mayores temperaturas.

CON
ALLA DE ORIGEN

3.4.2. Análisis térmico (DSC)

3.4.2.1 % de cristalinidad

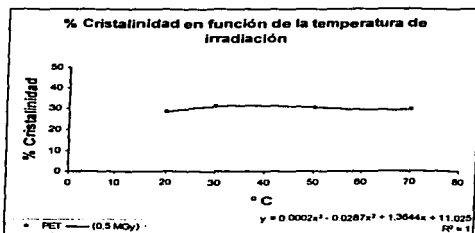


FIGURA 3.34. % de cristalinidad del PET en función de la temperatura de irradiación a una dosis constante de 0.5 MGy.

La cristalinidad del PET cuando es irradiado a una dosis constante y en el rango de temperatura de 20 – 70 °C no sufre cambios significativos.

Asimismo ocurre con la temperatura de fusión de la figura 3.34

3.4.2.2. Temperatura de fusión.

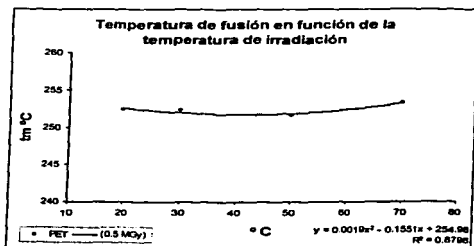


FIGURA 3.35. Temperatura de fusión del PET en función de la temperatura de irradiación a una dosis constante de 0.5 MGy.

**3.5. PESO MOLECULAR DEL PET IRRADIADO EN VACÍO BAJO
DIFERENTES PRESIONES**

3.6. RESULTADO DE DOSIMETRÍA

78-1

3.5. PESO MOLECULAR DEL PET IRRADIADO EN VACÍO BAJO DIFERENTES PRESIONES

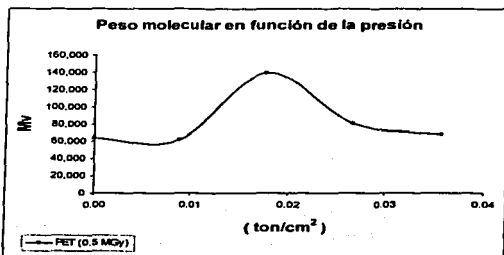


FIGURA 3.36. Peso molecular del PET en función de la presión aplicada a la muestra previo a su irradiación y a una dosis constante de 0.5 MGy.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se observa que el peso molecular del PET incrementa hasta un máximo conforme aumenta la presión para posteriormente disminuir. Este fenómeno ha sido observado en otros sistemas como el PVC⁽¹⁸⁾, y puede ser debido a que a mayor presión las moléculas del polímero se compactan y alinean quedando las macromoléculas más cercanas entre sí, por lo que es más fácil su recombinación y aumento de peso molecular o de ramificaciones. Después de un acercamiento óptimo a mayor presión, ésta ejerce un esfuerzo entre las moléculas que propicia una degradación de tipo mecánico, que se refleja en la disminución del peso molecular.

3.6. RESULTADO DE DOSIMETRÍA

En la dosimetría realizada para este trabajo se obtuvo una intensidad dosis de 1.65 MGy / h en las condiciones de irradiación utilizadas.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

CONCLUSIONES

De acuerdo a los objetivos planteados en este trabajo y los respectivos análisis de resultados, es posible concluir que los efectos de la radiación con electrones acelerados modifican las propiedades del PET de la siguiente manera:

- *El peso molecular disminuye:* En el proceso de interacción de los electrones con el polímero se afecta su estructura molecular, lo cual se constata con la disminución del peso molecular, así es posible concluir que el PET se degrada en el rango de dosis estudiadas. Para el caso del PET en pellets esta disminución es menor que en películas por lo que la interacción de los electrones con pellets de este polímero es menor respecto a la absorción de radiación.
- *Cristalinidad:* Esta propiedad se ve afectada de manera distinta para el caso de pellets y de películas. En el primero la cristalinidad disminuye, algo no frecuente en un polímero degradado, por lo que este cambio posiblemente se debe a una isomerización del PET que en el proceso de absorción de electrones, estos rompen enlaces en la estructura del PET (degradan) en algunas zonas; y en otras, solamente reacomodan dicha estructura en un arreglo *cis* de los enlaces. Por lo anterior, estos dos fenómenos (degradación e isomerización) ocurrirían en competencia predominando la isomerización del PET. Para el caso de películas la cristalinidad aumenta, algo esperado por la degradación que sufre, debido a una orientación más fácil de las cadenas cortas que se forman por la degradación.
La presencia de oxígeno en el proceso de irradiación refleja un mayor efecto en el aumento de la cristalinidad.
- *Temperatura de fusión:* La irradiación con electrones produce un efecto de disminución de esta propiedad en todos los casos, tanto en pellets

como en películas y bajo condiciones de vacío y de presencia de O₂. La magnitud de disminución de la temperatura de fusión es similar también en todos los casos. Por lo que las condiciones de vacío y de la presencia de O₂ no afectan el grado de disminución de esta propiedad.

- *Temperatura de transición vítrea:* Esta propiedad característica de cada polímero, disminuye bajo la influencia de radiación con electrones tanto en pellets como en películas en condiciones de vacío. La presencia de O₂ provoca un efecto de disminución hasta una dosis de 5 MGy, y posteriormente un ligero aumento sin llegar a recuperar su valor inicial.
- *El rendimiento radioquímico de degradación:* Se obtuvo un valor bajo respecto de otros materiales poliméricos, siendo de 0.06.

TRABAJOS A FUTURO

Sería útil calcular el rendimiento radioquímico de degradación del PET cuando se irradia en un rango más amplio ya que en algunos polímeros se puede apreciar una variación importante en este parámetro para un rango mayor (-196 a 80 ° C), como es el caso del polímero de isobutileno, cuyo valor varía de 1.43 a 4.75⁽⁸⁾ y por consiguiente la modificación de otras propiedades.

El estudio del comportamiento de este polímero cuando es irradiado con electrones y con dosis superiores de 20 MGy sería necesario; ya que está reportado que para otro tipo de radiación ionizante como fotoquímica existe reticulación, y sin embargo para radiación γ con dosis de 20 a 50 MGy la degradación del PET es predominante⁽¹⁹⁾.

De otro lado, el PET es un polímero que tiene diferentes comportamientos bajo distintos tipos de radiación ionizante que en la actualidad han sido reportados y que conllevan a una discusión sobre el predominio de degradación o reticulación, o la simultaneidad de estos fenómenos en el PET bajo radiación. Es aceptado que las condiciones bajo las cuales se irradia el PET y las distintas fuentes de radiación ionizante determinan su comportamiento, por lo que la realización detallada de un trabajo monográfico o de recopilación de esta información puede ser de utilidad para tratar de establecer posteriormente algún tipo de generalidad en el predominio de su reticulación o degradación; ó simplemente para disponer de esta información de una manera organizada.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ABRAMS, CHARLES B. *IR Tutor*. USA. Columbia University & Perkin Elmer. 1993
- (2) ADEM ESBAIDE, Vázquez Margarito. *Manual de Operación y Mantenimiento del Acelerador Van de Graaff para Electrones (2 MeV)*. Instituto de Física, U.N.A.M. Departamento de Física Experimental. México. 2000.
- (3) BANDRUP J., Immergut E.H. *Polymer Handbook*. 3th Ed. USA. Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, Inc. 1989.
- (4) CHOPPIN, GREGORY R. *Nuclei and Radioactivity*. New York. W. A. Benjamin, Inc. 1964.
- (5) COOPER, ANTHONY R. *Determination of Molecular Weight*. New York. John Wiley & Sons, Inc. 1989.
- (6) FOX, MARY ANN, Whitesell James K. *Química Orgánica*. 2ª Ed. México. Pearson Educación. 2000.
- (7) IVANOV, V. S. *Radiation Chemistry of Polymers*. USSR, Leningrad University. VSP, Utrecht The Netherlands. 1992.
- (8) MAKHLIS, F. A. *Radiation Physics and Chemistry of Polymers*. NY – Toronto. John Wiley & Sons. 1975.
- (9) PRITCHARD G. *Plastics Additives*. London. Chapman & Hall. 1998.
- (10) SEYMOUR, RAIMOND B., Carrher Charles E., Jr. *Introducción a la Química de los Polímeros*. Barcelona. Ed. Reverte, S. A. 1995.
- (11) SIMON IVAN. *Radiación Infrarroja*. México. Editorial Reverte Mexicana, S. A. 1968.
- (12) SPINKS, J. W. T., Woods R. J. *An Introduction to Radiation Chemistry*. Third Edition. New York. John Wiley & Sons. 1990.
- (13) STRETTAN, J. S. *Radiaciones Ionizantes*. Madrid. Editorial Alhambra, S. A. 1967.
- (14) WILSON, JOSEPH E. *Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics*. New York. Marcel Dekker, Inc. 1974.
- (15) WOODS, ROBERT J., Pikaev Alexei K. *Applied Radiation Chemistry*. New York. John Wiley & Sons, Inc. 1994.

HEMEROGRAFIA

- (16) ASANO TSUTOMU, Baltá Calleja F. J., *Polymer*. 40; 6475-6484 (1999)
- (17) BISWAS, A., Lotha S., *Nucl. Instr. and Meth. B*, 159; 40-51 (1999)
- (18) BURILLO, G., Adem E. and Ogawa T. *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 36 N° 6, 721-723 (1990)
- (19) BUXBAUM, L. H., *Angew. Chem., Int. Ed.* 7; 182-190 (1968)
- (20) CHANGLONG LIU, Youmei Sun. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 169; 78-82 (2000)
- (21) CHANGLONG LIU, Yunfan Jin. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 169; 72-77 (2000)
- (22) CHANGLONG LIU, Zhiyong Zhu. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 166-167; 641-645 (2000)
- (23) DADSETAN, M., Mirzadeh H. *Radiat. Phys. Chem.* 56; 597-604 (1999)
- (24) EKTESSABI, A.M., Yamaguchi K. *Thin Solid Film*. 377-378; 793-797 (2000)
- (25) HNATOWICZ ,V. Períña V. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 161-163; 1099-1103 (2000)
- (26) JABARIN, SALEH A., *Polymeric Materials Encyclopedia*. Polym. Inst. University of Toledo. Vol. 8, 6114-6123 (1996)
- (27) PINGPING ZHU, Dezhu Ma. *Europ. Polym. J.* 35; 739-742 (1999)
- (28) QUINTANILLA, M. ALONSO, Rodríguez-Cabello, J.C., *J. A. Polym. Sci.* Vol. 59, 769-774 (1996).
- (29) SLOVOKHOTOVA, N. A., Sadovskaya G. K., Kargin V. A., *J. Polym. Sci.* Vol. 58, 1293-1299 (1962).
- (30) WILSON WONG, Kwong Chan. *J. Mater. Process. Technol.* 63; 524 (2003)
- (31) YOUMEI SUN, Changlin Li. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 135; 517-522 (1998)
- (32) ZHIYONG ZHU, Youmei Sun. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 193; 271-277 (2002)

Direcciones electrónicas:

- (33) www.tantecusa.com/camplus2.html
- (34) www.ksvinc.com/contact_angle.htm
- (35) www.fdsc.com/.../caappli.htm

GLOSARIO

Viscosidad relativa: Relación entre viscosidades de una solución y el disolvente.

Viscosidad específica: Viscosidad relativa menos 1

Pellets: Perdigón, bolita, esferilla.

Electrón volt (eV): Unidad de energía. Es la energía cinética que adquiere un electrón al ser atraído por una diferencia de potencial de un voltio.

Campo electrostático: Relativo a las cargas eléctricas en reposo y a los campos producidos por ellas.

Campo electromagnético: Es un campo alternativo de alta frecuencia engendrado por la oscilaciones eléctricas de un circuito y en el cual se combinan un campo eléctrico y otro magnético.

Depolimerización: Transformación de un polímero en un compuesto más simple, o sea operación inversa de la polimerización.

Temperatura de transición vítrea: Temperatura característica de polímeros amorfos, la cual cambia su comportamiento cuando un polímero se está enfriando y pasa de sólido flexible a rígido.

Isomería geométrica: se refiere a las moléculas que difieren en la disposición relativa de uno o más grupos en torno a un doble enlace.

Isomería estructural: difiere la posición del doble enlace en una molécula; también conocida como isomería constitucional.