

3
Lej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



**FORMACIÓN DE INJERTO DE DIMETILAMINAETILMETACRILATO
EN POLICARBONATO DE BISFENOL-A POR MEDIO DE
RADIACIÓN IONIZANTE**

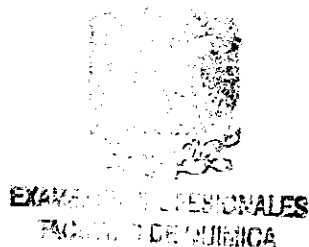
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A:

RAFAEL CAMACHO BONILLA



México, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

2741686 1999



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

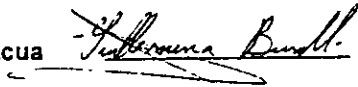
Presidente **Prof. S. Guillermina Burillo Amezcua**
Vocal **Prof. Luis Cabrera Mosqueda**
Secretario **Prof. Trinidad Martínez Castillo**
1er suplente **Prof. Ma. del Pilar Carreón Castro**
2do suplente **Prof. Emilio Bucio Carrillo**

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Ciencias Nucleares U.N.A.M.

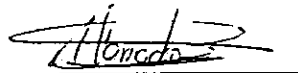
Asesora:

Dra. S. Guillermina Burillo Amezcua



Sustentante:

Rafael Camacho Bonilla



Agradezco

al Dr. Roustam Aliev

por brindarme su apoyo en la elaboración de mi tesis

Esta Tesis esta dedicada a quienes han estado conmigo desde mi nacimiento y me han apoyado toda mi vida.

A mis padres.

A una persona de la cual tengo muy gratos recuerdos y por escasos meses no esta presente

A mi abuelito
Rafael

Todavía en vida,
A mi abuelita
Sara

(por los grandes momentos que pase contigo en mi niñez)

A mis hermanos

VANIA Y RICARDO

También a mis cuñados

MEMO Y MARICRUZ

A mis sobrinos

Azyaltê, Diego y JuanCristobal.
(y a los que vengan después)

Y a mi tias

Gloria, Angélica, Graciela, Lourdes, Ma. Eugenia, Sara y
Ofelia

AGRADECIMIENTOS

A todas aquellas personas que intervinieron de manera directa, indirecta o que no tuvieron nada que ver pero me apoyaron con su amistad en la realización de mi tesis.

Sin lugar a dudas, esta tesis es, se llama y estoy a punto de titularme gracias a la **Dra. Guillermina Burillo**, quien me dirigió más que acertadamente en la realización de la presente.

Otras persona que me apoyaron experimentalmente son:

M. en C. Carmen Vázquez del Instituto de Materiales por su tiempo en la realización de los análisis térmicos al igual que a **Q.Jaqueline Cañetas** del Instituto de Física por su apoyo en Microscopía electrónica de Barrido.

Lo de "radiación ionizante" se logró gracias a **M. en C. Epifanio Cruz** del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN), a la **M. en C. Susana Castillo**, también del ICN por su apoyo en la organización de seminarios.

Sr. Salvador Ham, si no fuera por él, mis ampolletas hubieran sido ampolletas surrealistas.

Y a todos los miembros del laboratorio que alguna vez me brindaron su ayuda: **Pili, Saul, Emilio, Sergio, Gaby, Celso, Paty, Hilda, Paulina, Marta** y por supuesto la que me llevo ahí **Dulce**.

A mis amigos colegas

A **ESTERRITA, ESQUELITA** o para los cuates Estela. Juntos nos metimos a tenis, natación y al gimnasio; pero gracias a ti y a tu impuntualidad lo dejamos dos días después. Sin embargo, aunque no soy deportista, si soy casi Químico.

Dulce (la mismísima que me llevo al lab.) y **Raúl** mis compañeros en todas las materias, hicimos un gran equipo en clases, en tareas,... algunas veces en exámenes y también fuera de la escuela.

ANA, la **AMENA** o **ANITA LA PERVERSITA** la que siempre puso su depto. para las fiestas y enantiómero de **CARO**, tu hermana, hijas de Estela junto con **LILIANA** y mejor ahí le paro para que esto no parezca el Génesis. Pero al tratar con ésta singular familia, también conviví con **ACELY** (gracias por los momentos de experimental), **PONCHO, ANDRES, EMILIANO Y LUIS** (a ellos se les debe el cineclub de química).

Creo que todos los apodos se le deben a **Victor**, imprescindible si queríamos pasar un buen rato. Nunca he conocido a una persona tan despistada como **ANEL** una gran amiga. Junto contigo conocí a Marina y a **Greys**: buenas pláticas, buenas comidas, buenos momentos. *Kenia*, ¡que verano del 97!. **Irene** ya no te quemes los dedos.

A los defectuosos (no todos pueden ser químicos)

Grupo 4

CLAUDIA, siempre charlamos y nos la pasamos a gusto,

JIJJI HIROMI siempre dispuesta a platicar y a pasar un buen rato.

[Ingrid] la única no-colega sin el defecto de ser ingeniera, siempre nos desaugamos juntos de la escuela. A los que se arrepintieron a tiempo: **Jorge** el malo y **Omar** ambos muy buenos amigos]. Todos ellos del grupo cuatro.

Regresando a los defectuosos :

A **Jorge** (Riancho) y a **Gonzalo** por su amistad desde la prepa. **HILDA** y **Sandra**, junto con Jorge y Gonzalo pasamos cumpleaños, comidas muy padre.

Liz, ni colega, ni defectuosa, simplemente una gran amiga y vecina

Para finalizar quiero decir que todo trabajo escrito e impreso requiere un editor, diseño, redacción, imprenta, etc., todos ellos fue una sola persona: **Jonge** (Salazar). Gracias por tu apoyo en esto.

INDICE

⇒ Abreviaturas	/1
⇒ Antecedentes	/3
⇒ Objetivos	/6
⇒ Generalidades	/7
G.1 Química de Radiaciones	/7
G.1.1 Modificación de Polímeros por medio de Radiación	/7
G.1.2 Tipos de Radiaciones usadas para la Modificación	/10
G.1.3 Fuente de Radiación γ	/14
G.1.4 Interacción de los Rayos γ con Polímeros	/16
G.1.5 Unidades usadas en radiación	/18
G.1.6 Dosimetría	/19
G.1.5.1 Métodos Químicos	/20
G.1.5.2 Métodos Físicos	/23

G.2 Copolímeros /24

G.2.1 Formación de copolímeros de injerto o de bloque por métodos convencionales. /26

G.2.2 Injertos por Radiación. /28

G.2.3 Mecanismo de copolimerización por radicales libres /33

G.2.3.1 Iniciación /33

G.2.3.2 Propagación /33

G.2.3.3 Terminación /35

⇒ Diseño Experimental. /36

DE.1 Reactivos /37

DE.2 Pruebas de hinchamiento /38

DE.3 Formación de injerto /40

DE.3.1 Método de preirradiación oxidativa /40

DE.3.2 Método directo /41

DE.3.3 Método directo en presencia de vapor /42

DE.4 Purificación del copolímero de injerto. /43

DE.5 Caracterización. /44

DE.5.1 Porcentaje de injerto /44

DE.5.2 Infrarrojo /45

DE.5.3 Análisis térmicos /46

DE.5.3.1 Termogravimetría /46

DE.5.3.2 Calorimetría diferencial de barrido /46

DE.5.4 Microscopía /47

DE.5.5 Rayos X /47

⇒ Resultados /48

R.1 Pruebas de Hinchamiento /48

R.1.1 Hinchamiento directo /48

R.1.2 Hinchamiento fase vapor /50

R.2 COPOLÍMERO DE INJERTO /51

R.2.1 Método de Preirradiación /51

R.2.2 Método Directo /52

R.2.3 Método directo en presencia de vapor /52

R.3 Caracterización /56

R.3.1 Infrarrojo /56

R.3.2 Análisis Térmicos /57

R.3.2.1 Termogravimetría /57

R.3.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido /57

R.3.3 Microscopía /58

⇒ Conclusiones /74

⇒ Bibliografía /77

ABREVIATURAS

ATR	Reflexión total atenuada
Co	Concentración
D	Dosis
DMAEMA	Dimetilaminoetilmetacrilato
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
e	Electrón
h	Horas
J	Joul
I	Intensidad

Ir	Infrarrojo
kGy	Kilogray
M	Molar
P	Polímero
PC	Polibisfenolcarbonato-A
R	Radicales libres
Sol.	Solución
T	Temperatura
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Termogravimetría

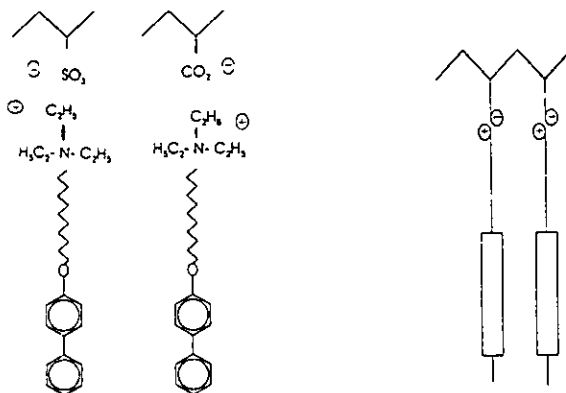
ANTECEDENTES

Ref. 1,2,3,4

EL PRESENTE SIGLO ha sido de grandes avances tecnológicos y científicos, siendo en estos últimos años donde se han dado de manera más acelerada. En la mayoría de los casos han sido consecuencia directa del descubrimiento de nuevos materiales como: aleaciones, fibras ópticas, superconductores, semiconductores, catalizadores, cristales líquidos, polímeros, etcétera. Los últimos tienen gran importancia debido a sus diversas aplicaciones, entre ellas: contenedores, aislantes eléctricos, autopartes, envolturas, protectores, etcétera.

Actualmente existe una nueva familia de cristales líquidos poliméricos. En algunos casos este material es posible gracias a una interacción no covalente entre un polimero y un cristal líquido, generalmente electrostática por puente de hidrógeno o por iones. De esta manera se logra una mejor dispersión y mayor concentración de las moléculas en la matriz polimérica.

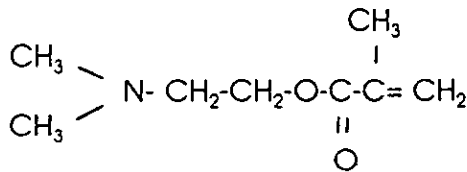
Se han logrado formar sales de cristales líquidos poliméricos entre aminas cuaternarias con sulfonatos y aminas terciarias con ácidos carboxílicos. En el primer caso la interacción es por iones mientras que en el segundo hay una transferencia de un protón del ácido a la amina terciaria.



(fig.A.1)

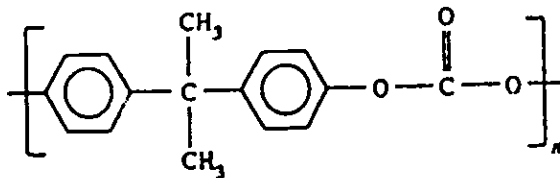
En los casos anteriores la carga negativa corresponde al polimero, sin embargo hay una gran cantidad de cristales líquidos que tienen un grupo carboxílico terminal que funcionaría como carga negativa en la formación de sales de cristales líquidos poliméricos.

Para ello se requieren polimeros con aminas terciarias como el Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA). El polimero de esta molécula es amorfo, incoloro, con una temperatura de transición vítrea (tg) de 25°C, higroscópico y con pocas propiedades mecánicas. Las sales formadas con este polimero y el cristal liquido tendría las mismas características que el homopolimero de DMAEMA



(fig.A.2)

Una manera de mejorar un polimero es formando copolímeros de injerto o de bloque ya que estos presentan las propiedades combinadas de los homopolimeros que los conforman. Si se logra injertar el DMAEMA en policarbonato de bisfenol-A (PC) que es un polimero amorfo, transparente, resistente a impactos y al calor, se obtendría un copolimero capaz de formar sales con cristales líquidos y con las propiedades mecánicas que tiene el policarbonato. \neq



(fig.A.3)

OBJETIVOS

LA OBTENCIÓN de una película de policarbonato de bisfenol-A injertada con un monómero vinílico, el dimetilaminaetilmetacrilato (DMAEMA) con un grupo funcional susceptible de formar sales.

ENCONTRAR las condiciones óptimas para formar el copolímero de injerto.

GENERALIDADES

REF.5, 6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20

R.1 Química de Radiaciones

R1.1 Modificación de Polímeros por medio de Radiación (REF.5, 6)

La modificación es un cambio deseable en las propiedades del polímero, se pueden introducir o eliminar ciertas cualidades. Existen dos tipos de modificación:

⇒ La estructural, que consiste en la modificación de la macromolécula reteniendo la estructura química de las cadenas.

⇨ La química, con la formación de enlaces covalentes entre las cadenas o con la introducción de moléculas que se enlazan con la cadena original.

La aplicación de radiaciones ionizantes en la química hace posible, por un lado la iniciación o la intensificación de algunos procesos, por otro lado la modificación de propiedades de los materiales irradiados. De la aplicación de este tipo de Radiaciones a los polímeros surge como una interdisciplina la Química de radiaciones en polímeros. Es importante no confundir esta disciplina con la radioquímica que estudia las propiedades fisicoquímicas de los isótopos radiactivos.

La absorción de radiación ionizante en polímeros produce la formación de radicales libres o de iones; después de esto, según la naturaleza del polímero se puede reticular (entrecruzamiento) o degradar. Para predecir más o menos si un polímero va por un camino u otro existe las siguientes reglas empíricas:

⇨ Los polímeros que contengan al menos un hidrógeno en cada carbón predominantemente se reticularán.

⇨ Los que contengan carbonos cuaternarios o halógenos se degradarán.

Existen algunas excepciones como por ejemplo al irradiar el teflón fundido.

Según el proceso que siga el polímero al ser irradiado es la modificación que se puede realizar. Las propiedades como la estabilidad térmica, resistencia a solventes, agentes químicos y la dureza aumentan cuando el polímero se entrecruza o disminuyen cuando se degrada, debido a que estas propiedades dependen del peso molecular. Si se lleva a cabo la polimerización por medio de radiación y el monómero se reticula, se obtiene un producto con mejores propiedades que si se hicieran por métodos convencionales.

En polímeros de moléculas elásticas, como los elastómeros saturados se puede llevar a cabo la vulcanización más fácilmente con radiación, que por métodos tradicionales y sin la adición de otros compuestos. Este proceso es un entrecruzamiento intermolecular, pero cuando existe una insaturación en la macromolécula también se puede producir un entrecruzamiento intramolecular con la formación de un ciclo.

Con la formación de los radicales libre y una atmósfera apropiada se pueden hacer inserciones en las cadenas por ejemplo; en presencia de aire se oxida, inicialmente formándose peróxidos e hidroperóxidos y posteriormente un grupo carbonilo. Para halogenar la cadena, por ejemplo con cloro es necesario una atmósfera de SO_2 y Cl_2 .

Uno de los métodos de modificación de polímeros es la formación de copolímeros de injerto por medio de radiación ionizante, que es la adición de un monómero distinto a una cadena polimérica. Las ventajas que presenta este método sobre los convencionales son:

- a) Es posible injertar todo tipo de monómeros en cualquier polímero, aún en aquellos que presentan dificultad para polimerizarse por métodos convencionales.
- b) La obtención de copolímeros de injerto con alto grado de pureza ya que en su preparación no se requieren catalizadores.
- c) No son necesarias condiciones extremas para llevar a cabo el injerto.
- d) Es posible efectuar injertos de polímeros sólidos.

G.1.2 Tipos de Radiaciones usadas para la Modificación (REF.5,6,8,9,10)

Las radiaciones ionizantes se dividen en dos grupos: corpusculares y fotónicas.

Las radiaciones corpusculares son expulsiones de partículas del núcleo extremadamente rápidas, se presenta en núcleos de átomos con masas muy altas, con exceso de protones o de neutrones.

Partículas α . Lo emiten núcleos con No. atómico superior de 79 y un peso atómico medio como el ${}_{60}^{144}\text{Nd}$ o ${}_{62}^{147}\text{Sm}$, donde existe gran cantidad de carga confinada en un espacio pequeño. La repulsión de cargas ocasiona una expulsión espontánea de partículas en forma de núcleo de helio, 2 protones y 2 neutrones.

Partículas β . Se presenta con mayor frecuencia que las partículas α ya que no esta restringido a núcleos con alta densidad de carga. Existen dos tipos de partículas beta. Una de ellas es negativa (β^-) que es la emisión de un electrón que se produce durante el decaimiento en el núcleo, formándose un protón con el aumentó de su número atómico en una unidad. Ambas partículas se producen a partir de un neutrón y se presenta cuando hay un exceso de este en el núcleo. Por el contrario si existe un exceso de protones se emiten partículas positivas (β^+) que es la emisión de un electrón positivo o positrón del núcleo con la producción de un neutrón y la disminución en una unidad del número atómico a partir de un protón. Este tipo de decaimiento no se presenta en los isótopos radioactivos naturales, es más común en los artificiales.

La radiación corpuscular no se utiliza frecuentemente en la química de radiación de polimeros debido a que su rango (espesor de materia que pueden atravesar las partículas antes de perder su energía) no es muy grande por ejemplo las partículas α tienen un rango de 1.6 cm en aire.

Dentro de las radiaciones fotónicas o electromagnéticas están los rayos X que son emitidos por un átomo cuando un electrón pasa de una órbita a otra reduciendo su energía.

Otro tipo de radiación, pero ésta emitida por el núcleo son los rayos γ que son resultado del paso de un núcleo excitado a su estado basal. La energía del rayo es igual a diferencia entre los dos niveles de energía. El núcleo se puede excitar de manera externa o como resultado de una emisión de partículas α o β . Como el rayo γ no tiene carga ni masa no hay cambio de número o masa atómica en el átomo que lo emite.

Según la energía de la radiación electromagnética es el efecto que produce al interaccionar con la materia

a) Efecto Fotoeléctrico: Se lleva a cabo cuando la radiación electromagnética es de baja energía y ésta es totalmente absorbida por la materia. Como resultado un electrón es lanzado fuera del átomo (fotoelectrón) desde una órbita exterior al núcleo, con una energía dada por la siguiente expresión:

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

donde:

E_{e^-} = Energía de fotoelectrón

E_{γ} = Energía del rayo γ absorbido

$E_{e.a.}$ = Energía de amarre del electrón lanzado.

El fotón pierde energía causando la producción de pares iónicos y la vacante del orbital es ocupada por un electrón proveniente de órbitas exteriores, se pueden emitir rayos X o transferir la energía a un electrón cercano al núcleo que es expulsado y se conoce como electrón Auger.

b) Efecto Compton: Cuando la radiación no es absorbida totalmente al chocar con un electrón el rayo se desvía ampliando su longitud de onda y aumentando su probabilidad de choque con otros electrones a los cuales se puede transmitir su energía, el rayo dispersado puede sufrir varias colisiones debido a su efecto fotoeléctrico, aquí también puede haber emisión de rayos X o la producción de un electrón Auger si un electrón cercano al núcleo es lanzado.

La energía del rayo dispersado se obtiene por la siguiente ecuación:

$$E_{g_2} = E_{g_1} - E_{e.a}$$

donde:

E_{g_2} = Energía del rayo dispersado

E_{g_1} = Energía del rayo incidente

$E_{e.a}$ = Energía del amarre del electrón lanzado.

c) Producción de pares: Cuando la energía del rayo es muy alta, al ser absorbido por la materia se transforma en masa produciendo dos partículas β , una positiva y otra negativa. Como dos masas de electrón son producidas, es necesaria al menos una energía equivalente a ellas ($2 \times 0.51 = 1.02 \text{ MeV}$). Si la energía del rayo y inicial es mayor a este valor del umbral el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. La partícula negativa causa ionizaciones y la positiva existe hasta que interacciona con otro electrón aniquilándose y emitiendo dos rayos γ de 0.51 MeV cada uno.

G.1.3 Fuente de Radiación γ (REF.5,10)

Existen diversos radioisótopos que emiten radiación γ que a continuación se presentan algunos en la tabla siguiente:

Radioisótopo	tiempo de vida media ($t_{1/2}$)
^{24}Na	15 horas
^{56}Mn	2.5 horas
^{76}As	26.4 horas
^{82}Br	36 horas
^{124}Sb	60.4 días
^{210}Po	138 días
^{60}Co	5.2 años
^{137}Cs	30 años

Tabla G.1

Los seis primeros radioisótopos no se utilizan en la química de radiaciones de polímeros debido a que su vida media es muy pequeña y resultaría difícil mantener las mismas condiciones de radiación. Por el contrario el ^{137}Cs , y ^{60}Co cuyas vidas medias son más grandes, son los que se usan en esta interdisciplina.

En el ^{137}Cs el 92% de los átomos decaen por emisión de partículas β^- con una energía de 0.514 MeV a $^{137\text{m}}\text{Ba}$, cuyo núcleo excitado emite un rayo γ de 0.66 MeV.

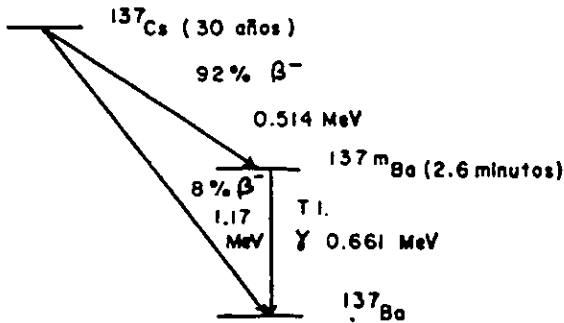


Fig. G.1

El 99 % de los átomos de ^{60}Co emiten partículas β^- con una energía de 0.314 MeV, transformándose en ^{60}Ni . Este núcleo pasa a su estado basal emitiendo dos rayos γ uno de 1.173 MeV y otro de 1.332 MeV.

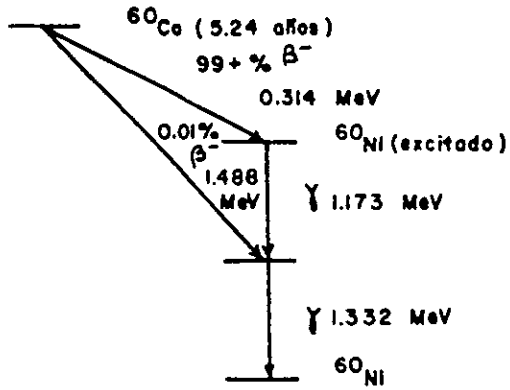
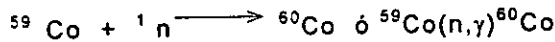


Fig. G.2

De estos dos radioisótopos se utiliza más el ^{60}Co debido a que emite dos rayos gamma y ambos de mayor energía que el emitido por el ^{137}Cs y su producción es más sencilla. El ^{137}Cs es un producto de fisión mientras que el ^{60}Co se obtiene por la siguiente reacción



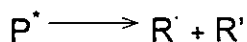
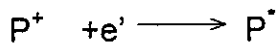
G.1.4 Interacción de los Rayos γ con Polímeros(REF.5,7)

Al pasar los rayos γ por los polímeros forman iones por el efecto Compton.



El electrón formado induce ionizaciones secundarias generando gran cantidad de iones y electrones, perdiendo a la vez energía convirtiéndose en electrones

térmicos llamados así porque mantienen un equilibrio térmico con el medio. Este electrón puede ser atrapado por uno de los iones formados generando una molécula excitada con una energía de 8-15 eV, superior a la de los enlaces covalentes del polímero (aprox. de 3 eV) formando radicales libres.



Si el electrón térmico no es capturado por los iones formados, entonces es solvatado por el disolvente, esta partícula es la de menor vida media generada durante la interacción.

Si la energía que recibe una molécula no es suficiente para formar un ion, entonces se forma una molécula excitada, generando los radicales libres directamente.



La probabilidad de formación de la molécula P^* y P^{**} es más o menos la misma.

Debido al tiempo de vida media de las partículas formadas se considera que la copolimerización se lleva a cabo vía radicales libres. La velocidad de formación de iones en orden de magnitud es de una a dos veces más baja que la de los radicales libres. En cambio, la velocidad de recombinación de los iones es dos veces más rápida que la de los radicales libres. En estado estacionario la concentración de los iones es 100 veces menor que la de los radicales libres.

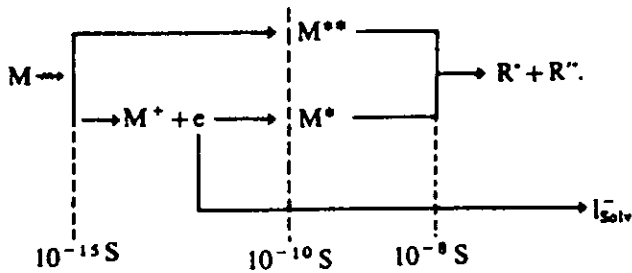


Fig. G.3

G.1.5 Unidades usadas en radiación (REF.5,10)

La dosis absorbida de radiación ionizante es la relación de la energía transferida de la radiación ionizante a la masa en un volumen característico.

$$D = d E / d m$$

De acuerdo al sistema internacional de unidades, la unidad de medida de radiación absorbida es el Gray (Gy) que se define como la cantidad de radiación absorbida que transfiere 1 Joule (J) de energía a 1 kg de masa

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

El rad es la unidad para medir la dosis absorbida que resulta de la absorción de 100 ergios de energía por gramo de materia, su equivalencia con el Gy se menciona a continuación:

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

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

G.1.6 Dosimetría (REF.5,6,11,12)

La dosimetría nos permite saber la intensidad de dosis que recibe un material y se basa en el hecho de que una misma cantidad de energía del mismo tipo de radiación produce los mismos cambios en un sistema bajo las mismas condiciones.

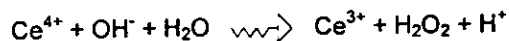
Existen diversos métodos químicos y físicos para hacer dosimetría, cada uno de ellos sirve para medir un intervalo de dosis.

Para que sea válido un método es necesario que la reacción que produzca la radiación sea proporcional a la energía recibida y que sea o pueda ser irreversible.

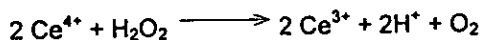
G.1.5.1 Métodos Químicos (REF.5,6,11,12)

Algunas de las reacciones que se utilizan para la dosimetría:

⇒ La reducción de Ce^{4+}

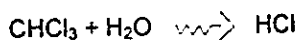


La formación de peróxido de hidrógeno es la base para la formación simultánea de oxígeno

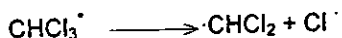
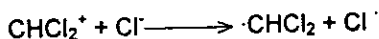
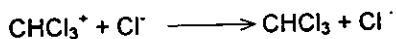
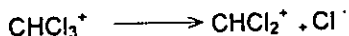
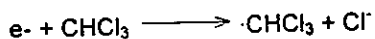


El rendimiento de esta reacción no es muy alto ($G \approx 2.7$) lo que impide la medición de radiaciones pequeñas (10^3 - 10^6 Gy)

⇒ Al irradiar una solución saturada de cloroformo se forma ácido clorhídrico.



las reacciones que probablemente ocurren son las siguientes



En dosis pequeñas la reacción no es totalmente proporcional y se puede determinar dosis con un 100% de error. Este método sirve para mediciones superiores a 100Gy

⇒ El método más usado para dosimetría es el de Fricke, se basa en la oxidación del hierro de una solución de sulfato ferroso.



$G=15.5$ iones /100 Ev, para radiación γ de ^{60}Co .

Para que las mediciones sean precisas es necesario controlar el pH (H_2SO_4 8N), y en presencia de oxígeno. La solución no debe contenerse en envases de plástico. Este método es útil en un rango de dosis de 50 a 400 Gy

La dosis absorbida se determina por un espectrofotómetro con la siguiente ecuación

$$D = \Delta A_v / \epsilon \rho d G$$

para $D = \text{rad/min}$

donde

A= absorvancia

ϵ = coef. absorción

ρ = densidad

l= longitud de la celda

G= rendimiento

$$D (\text{rad/min}) = 28016 \Delta A / t (\text{min})$$

:

A= absorvancia

t= tiempo

⇒ Emulsión fotográfica. Consiste en medir la cantidad de dosis por medio del ennegrecimiento de emulsiones fotográficas. Dada la sensibilidad este método funciona solo para dosis muy pequeñas, en dosis muy altas la proporcionalidad del ennegrecimiento se pierde.

G.1.5.2 Métodos Físicos (REF.5,6,11,12)

⇒ Método de ionización.

La formación de iones es uno de los efectos de la interacción de la radiación con la materia, por lo que si se detectan todos los iones formados por medio de un electrodo en un ionizador se puede determinar la dosis absorbida.

⇒ Calorimetría .

Detecta la radiación absorbida por medio del calentamiento del cuerpo que es irradiado. Es necesario que el material sea químicamente estable y que no presente procesos endo- o exotérmicos. En algunos casos el calentamiento es muy pequeño por lo que se requieren aparatos de medida altamente precisos. Este método es preciso en un rango de dosis de 1 a 10^6 Gy.

La radiación produce efectos que pueden medirse: como fluorescencia, cambio de cualquier propiedad mecánica y variación de color de algunas sustancias sólidas como vidrios y polímeros. La precisión de este método depende de la calidad de los materiales utilizados. //

G.2 Copolímeros (REF.5,8,13,14,15,16,17,18)

Es un polímero con dos o más unidades diferentes repetitivas. Se obtienen por la formación de enlaces entre dos o más monómeros diferentes durante el proceso de polimerización.

Según la secuencia de las unidades los copolímeros se clasifican en:

ALEATORIOS

No existe una secuencia definida entre los monómeros que lo conforman. Se pueden formar cuando en proceso de copolimerización se lleva a cabo vía radicales libres. Las propiedades de estos copolímeros son muy diferentes a las de sus homopolímeros .

ABBABBABAAABABAA

ALTERNANTES O REGULARES

Presentan una secuencia alternante regular de los dos monómeros constituyentes. Los monómeros que se polimerizan por iones son factibles de formar este tipo de copolímero. Al igual que los aleatorios el copolímero resultante no tiene las mismas propiedades que las de sus homopolímeros.

ABABABABABABABAB

BLOQUE

Se forman con la unión de dos bloques de monómeros diferentes. A diferencia de los anteriores el copolímero si presenta las mismas propiedades de los homopolímeros que lo constituyen.

AAAAAAAABBBBBBBB

INJERTO

Un copolímero de injerto se obtiene por la modificación de un polímero agregando cadenas de un monómero diferente. Presentan todas las propiedades de los homopolímeros que los conforman. El polímero al que se le realiza el injerto se le conoce como sustrato o soporte.

AAAAAAAAAAAAAAAA

|

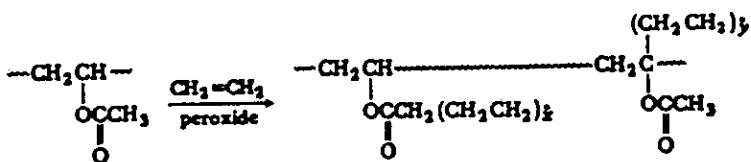
BBBBB

G.2.1 Formación de copolímeros de injerto o de bloque por métodos convencionales. (REF. 13,14,15,16,17,18,19,20)

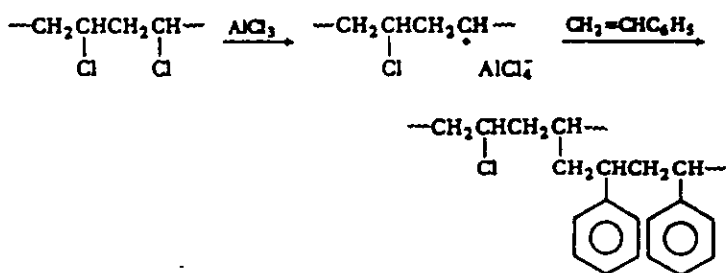
Para la formación de copolímeros es necesario tener tres componentes: un polímero, un monómero y el iniciador o catalizador. El monómero o el polímero deben tener sitios susceptibles para llevar a cabo una reacción de transferencia como carbonos adyacentes a un doble enlace o a un carbonilo.

La función del iniciador es formar iones o radicales ya sea en el polímero o en el monómero para iniciar la polimerización. Es el que determina el mecanismo por el cual se llevará a cabo la copolimerización. Los iniciadores pueden ser compuestos azo, peróxidos, ácidos o bases.

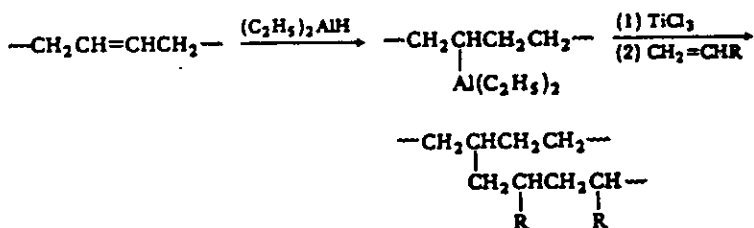
Un peróxido como iniciador en presencia de un doble enlace o carbón adyacente a un carbonilo en alguno de los compuestos, formará radicales libres e iniciará la copolimerización. El mecanismo de terminación es por combinación o por desproporción.



El uso de ácidos de Lewis como BF_3 y el AlCl_3 en presencia de un doble enlace o de compuestos halogenados forman cationes que pueden atacar a un polímero. Si por el contrario se usan bases como compuestos de Grignard o cualquier otro compuesto organometálico la copolimerización será catiónica. Los mecanismos de terminación pueden ser por la combinación de contraiones o la formación de un doble enlace. En ambos casos se regenera el catalizador.



El uso de metales de transición en la copolimerización se le conoce como copolimerización por coordinación. Un ejemplo es el proceso Ziegler-Natta con un polidieno y un monómero vinílico.



Las desventajas que presentan estos métodos son: no poder realizar injertos en cualquier polímero, solo en aquellos que tienen en su estructura química las características ya mencionadas.

El no poder usar estos métodos cuando se requieren copolímeros muy puros, como los usados en medicina, debido al uso forzoso del iniciador que aunque se utilice en pequeñas cantidades es una impureza.

G.2.2 Injertos por Radiación (REF. 5,8,)

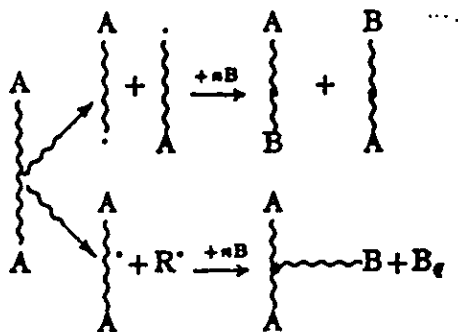
La obtención de copolímeros por radiación es un método que permite realizar injertos en cualquier tipo de polímeros, en un amplio rango de temperaturas y se puede controlar el porcentaje de injerto por medio de la dosis de radiación.

Por radiación se pueden obtener dos tipos de copolímeros: los de bloque y de injerto, dependiendo del resultado de la interacción de la radiación con el polímero de soporte. Si un polímero se reticula al ser irradiado entonces se producirá un copolímero de injerto, pero si por el contrario se degrada se formará un copolímero de bloque.

Existen varios métodos para formar copolímeros por radiación

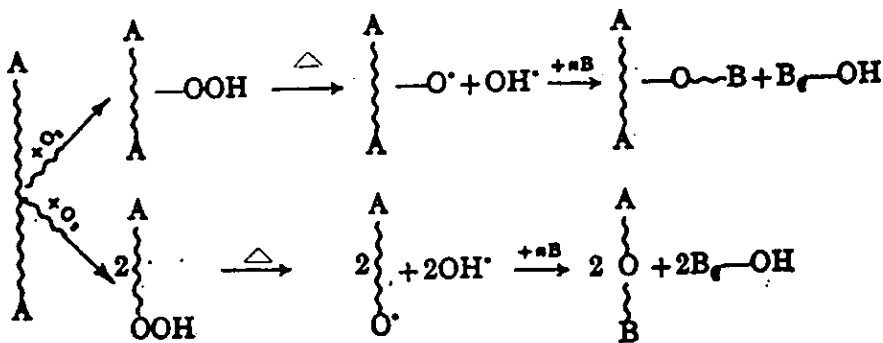
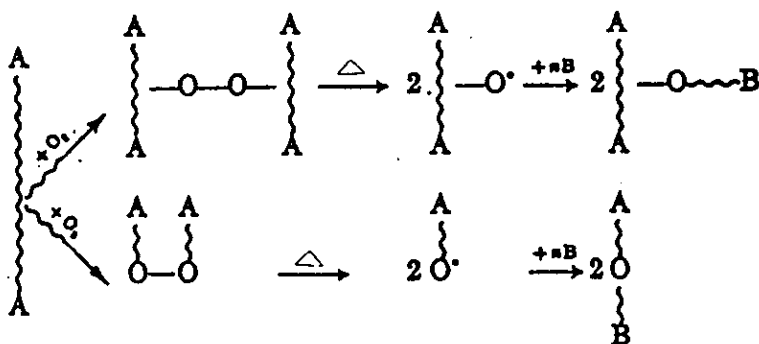
Método directo

Es la irradiación simultánea polímero-monómero en una ampollita de vidrio sellada al vacío. Ambos pueden estar en solución, algunas veces el monómero sirve de solvente del polímero. También el sustrato puede ser un sólido suspendido en un monómero líquido o en fase vapor. Por este método se obtienen rendimientos muy altos de copolimerización. Sin embargo las radiaciones al no ser selectivas, generan radicales libres tanto en el polímero como en el monómero facilitando la formación de homopolímero y dificultando la purificación del copolímero. Para suprimir la formación de homopolímero es necesario agregar un inhibidor, generalmente FeSO_4 .



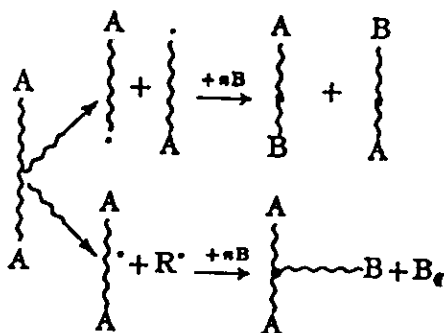
Preirradiación Oxidativa

Si se quiere evitar el uso de inhibidor y la formación de homopolímero es necesario que la radiación no interactúe con el monómero. Esto se logra irradiando primero el polímero, al existir oxígeno en el medio se forman peróxidos o hidroperóxidos. Posteriormente se pone en contacto con el monómero en fase líquida o vapor y con calentamiento se rompen estas moléculas formando radicales libres que atacan al monómero. Este método es menos efectivo que el método directo, pero se obtiene un copolímero más puro.



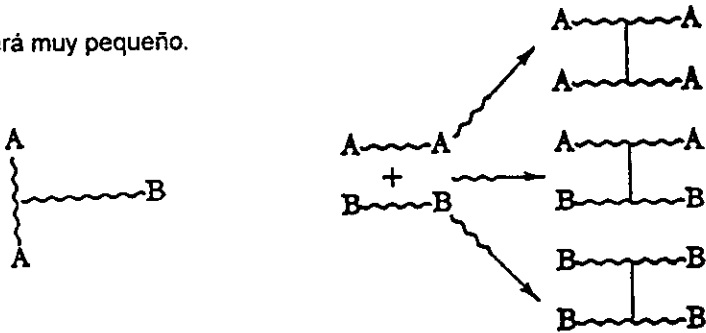
Preirradiación

En un polímero irradiado pueden quedar atrapados radicales libres, con el uso de un monómero que difunda a través del polímero para alcanzar a los radicales libres se forma un copolímero de injerto. Para que ésto suceda es necesario trabajar en ciertas condiciones, para evitar que los radicales formen peróxidos o hidroperóxidos deben estar siempre en atmósfera inerte, la vida media de los radicales libres aumenta un poco si se encuentran en bajas temperaturas. Al igual que en el método anterior el monómero se puede encontrar en fase líquida o vapor. Por la temperatura de trabajo y que el monómero no es irradiado, disminuye mucho la formación de homopolímero obteniendo un copolímero muy puro.

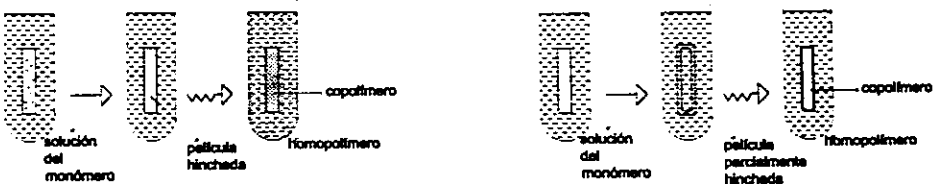


Reticulación entre dos polímeros

Consiste en irradiar dos polímeros en solución. Si los dos polímeros reticulan se obtendrá un copolímero de bloque, pero si uno degrada entonces se producirá un copolímero de injerto. En el caso de que ambos se degraden el rendimiento de injerto será muy pequeño.



El hinchamiento y la difusión del monómero en el polímero nos dan dos tipos de copolímeros de injerto. Si se tiene un hinchamiento alto y el monómero difunde bien en el polímero, se obtiene un injerto de volumen, en cambio si se obtiene un hinchamiento parcial, el monómero solo podrá difundir en esta parte y se obtendrá un copolímero de injerto de superficie.



G.2.3 Mecanismo de copolimerización por radicales libres (REF. 13, 16)

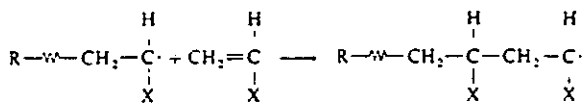
El mecanismo por esta vía tiene tres etapas: Iniciación, propagación y terminación.

G.2.3.1 Iniciación

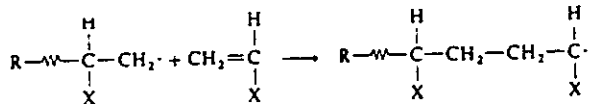
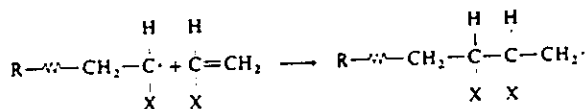
Los radicales libres se producen de dos formas: una por métodos químicos utilizando peróxidos o compuestos azo y otra por radiación utilizando rayos γ , ultravioleta, X algunas veces partículas α o β . El mecanismo de formación de radicales libres por radiación, esta explicada en la sección G .1.4

G.2.3.2 Propagación

La propagación de la cadena consiste en la adición de los radicales libres a una doble ligadura del monómero. La adición más común es llamada cabeza a cola. La cabeza es el carbono más sustituido o con el sustituyente de mayor peso atómico y la cola es el carbono con menos sutituyentes o con el sustituyente de menor peso atómico.

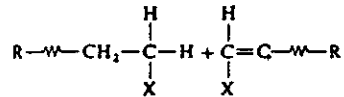
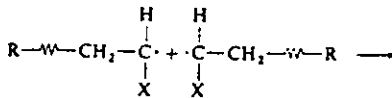
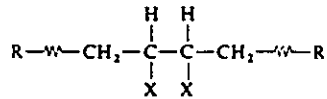
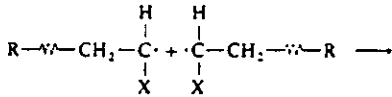


También se pueden encontrar adiciones de otro tipo más inestables como la adición cabeza a cabeza y cola a cola. En el primer caso se da un impedimento estérico entre los sustituyentes, además el radical libre que se genera es inestable. En el segundo caso se parte de un radical libre inestable por lo que es poco probable que se encuentre en el medio de reacción.



G.2.3.3 Terminación

Existen dos tipos: la combinación de radicales, donde dos radicales poliméricos se encuentran y forman un enlace. El otro es de desproporción donde hay una transferencia de un átomo, generalmente hidrogeno y la formación de un doble enlace en la molécula que cede el átomo. //



DISEÑO EXPERIMENTAL

PRIMERO SE TUVO QUE ENCONTRAR el disolvente adecuado para el monómero y que además hinchara lo más posible la película de policarbonato sin dañarla, ni disolverla. Las pruebas de hinchamiento se hicieron en vapor y al aire. Una vez encontrado el disolvente se prepararon los injertos por los métodos: directo, directo en presencia de vapor y preirradiación oxidativa. Las películas obtenidas se purificaron y se caracterizaron.

La parte experimental se realizó en el Instituto de Ciencias Nucleares, las muestras se irradiaron en un Gammabeam 651 PT con una fuente de Cobalto 60. La microscopía de luz polarizada, el análisis termogravimétrico y la calorimetría diferencial de barrido se llevaron a cabo en el Instituto de Materiales y la microscopía electrónica de barrido en el Instituto de Física todos dentro de la Universidad Nacional Autónoma de México en Ciudad Universitaria, México, D.F.

DE. I R e a c t i v o s

Policarbonato

Se utilizó policarbonato de bisfenol-A de Goodfellow Cambridge Ltd. Inglaterra con un espesor de 250 μm , cortadas en tiras de 2.5 x 1.3 cm.

DMAEMA

Por medio de una destilación simple al vacío se destiló el monómero para su purificación como se ilustra. //

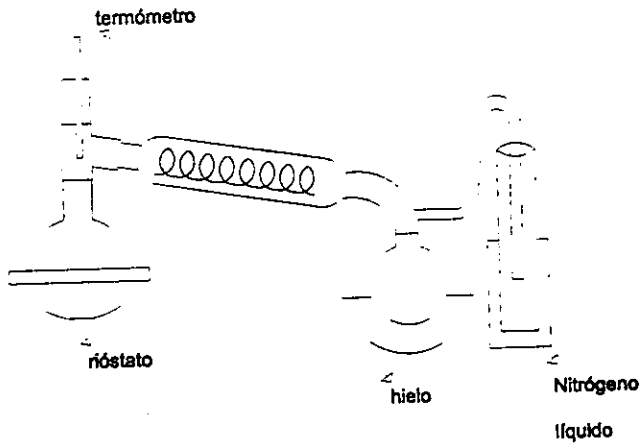


Fig. DE 1

DE.2 Pruebas de Hinchamiento.

Las pruebas de hinchamiento se hicieron en dos formas: directa y otra en fase vapor.

En forma directa consistió en poner la película de PC previamente pesada en un disolvente, cada determinado tiempo se sacó el PC, se le quitó el exceso de disolvente y se pesó. El porcentaje de hinchamiento se determinó por la fórmula:

$$\%H = [(m_f - m_i) / m_i] \times 100$$

m_f = masa final

m_i = masa inicial

Como disolventes se usaron tetracloruro de carbono, DMAEMA y una solución de DMAEMA y CCl_4 al 50/50 por ciento en volumen.

En fase vapor se usaron varios tubos de ensaye con dos segmentos, en la parte superior se colocó la película de PC previamente pesada, en la parte inferior el disolvente se selló al vacío. Los tubos se abrieron uno por uno en tiempos distintos y se calculó el porcentaje de hinchamiento de la misma forma que en el método directo. Únicamente se realizó la prueba de hinchamiento con una solución de DMAEMA y CCl_4 al 50/50 en volumen. \neq

DE.3 Formación de Injerto

DE.3.1 Método de preirradiación oxidativa.

En un tubo de ensaye abierto se colocaron películas de PC de dimensiones ya establecidas. Se irradiaron con radiación gamma. Una vez irradiadas se colocaron en ampolletas de vidrio con la solución del monómero, se sellaron al vacío y se colocaron en un baño térmico para romper los enlaces O-O de los peróxidos o hidroperóxidos formados durante la irradiación. Las películas se extrajeron de las ampolletas en diferentes tiempos.

Por este método se hicieron dos series con las siguientes condiciones:

	Serie I	Serie II
Intensidad (kGy/h)	6.8	6.8
Dosis (kGy)	50	150
Temperatura (C°)	45	30
% DMAEMA	30	30
% CCl ₄	60	60
% acetona	10	10
CuCl ₂ (M)	5.3 x 10 ⁻³	5.3 x 10 ⁻³
tiempos (h)	1,2,3,4	4,6,8,12

Tabla DE.1

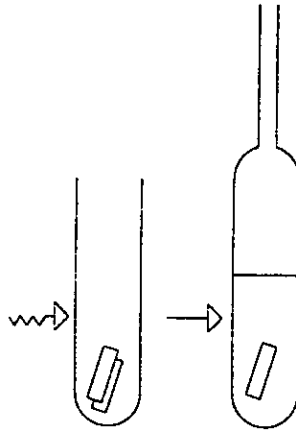


Fig. DE.2

DE.3.2 Método directo.

En unas ampolletas selladas al vacío se irradiaron películas de PC con 5 ml de solución del monómero. En este método no se utilizó inhibidor. Los parámetros que se variaron fueron la concentración del monómero y la dosis.

	Serie I	Serie II
Intensidad (kGy/h)	6.8	6.8
Dosis (kGy.)	0.8, 1.5, 2.5, 5, 7.5, 10,	0.8, 1.5, 2.5, 5, 7.5, 10,15
% DMAEMA	50	20
%CCl ₄	50	80

Tabla DE.2

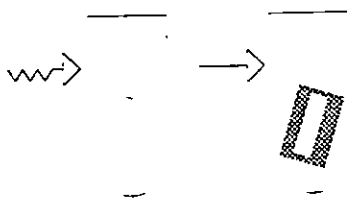


Fig. DE.3

DE.3.3 Método directo en presencia de vapor.

Las ampollitas que se usaron en este método tienen dos segmentos, en el superior se colocó la película de PC, en el inferior la solución del monómero. Selladas al vacío se irradiaron con el segmento inferior colocado en un soporte de plomo para evitar lo más posible que la radiación afecte la solución.

Por éste método se obtuvieron los resultados con mayor éxito y se variaron todos los parámetros. //

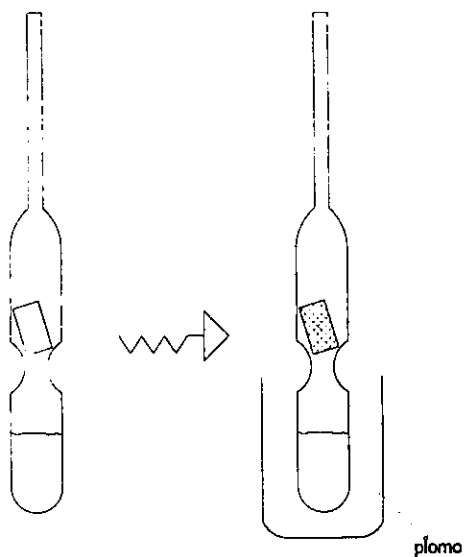


Fig. DE.4

DE.4 Purificación del copolímero de Injerto

Durante la copolimerización es posible que se forme un poco de homopolímero en el producto, para eliminarlo se lavaron las películas durante 5 min. en metanol, otros 40 min. en CCl_4 con agitación y se dejaron secar al vacío. //

DE.5 Caracterización (Ref.21)

DE.5.1 Porcentaje de Injerto

Se determinó dividiendo la diferencia de masas del polímero puro e injertado entre la masa polímero puro y esta relación se multiplicó por cien.

$$\%I = [(m_f - m_i) / m_i] \times 100$$

m_f = masa final

m_i = masa inicial

Por los siguientes métodos se caracterizaron: una película de PC pura, una Película de PC con 19% de injerto de DMAEMA y otra con 37%.

DE.5.2 Infrarrojo

Al pasar luz infrarroja a través de una sustancia química, algunas frecuencias son absorbidas por el material ocasionando la vibración de los enlaces químicos. Las frecuencias absorbidas son características de cada tipo de enlace. Si se detectan las frecuencias absorbidas se pueden determinar los grupos funcionales como metilos, metilenos, alcoholes, carboxilos, aminas, etc. Al espectro entre $650-4000\text{cm}^{-1}$ se le conoce como infrarrojo lejano y al intervalo de frecuencias de $4000-12500\text{cm}^{-1}$ se les conoce como infrarrojo cercano. Según el estado de agregación de la muestra es la técnica que se utilizará para hacer la espectroscopia Infrarroja, pero siempre la muestra debe ser lo más traslúcida posible. En el caso de muestras opacas, como las que se analizaron en este proyecto, se le agrega un dispositivo al espectrofotómetro llamado de reflexión atenuada (ATR) donde no se detecta el espectro absorbido sino el reflectado.

Se utilizó un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Perkin-Elmer 1600 Series, usando una celda de reflectancia total atenuada en el Instituto de Ciencias nucleares.

DE 5.3 Análisis Térmicos

DE 5.3.1 Termogravimetría (TGA)

Consiste en detectar la pérdida de materia de la muestra en función de la temperatura, de esta forma se puede saber la temperatura de descomposición de la muestra. El DMAEMA y el PC tienen distintas temperaturas de descomposición, esto permite que en el TGA se observe la pérdida del injerto.

Se usó un analizador termogravimétrico 951 de Dupond Instruments controlado por un analizador térmico 990 en el Instituto de Materiales.

DE 5.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con el calentamiento de la muestra y una referencia se logra observar los procesos endotérmicos y exotérmicos que se llevan a cabo en la muestra durante el calentamiento. Con esto se logra conocer el punto de fusión de la muestra y la temperatura de transición vítrea, se procura no llegar a la temperatura de descomposición porque puede afectar el equipo. Los polímeros amorfos no tienen punto de fusión, pero sí temperatura de transición vítrea. En el DSC del copolímero se deben observar dos tg, la del injerto y la del polímero inicial. Los DSC se realizaron en un calorímetro Perkin-elmer DSC-7 en el Instituto de Materiales.

DE 5.4 Microscopía

Tanto la microscopía electrónica de barrido como la de luz polarizada permiten observar la estructura microscópica del injerto.

Para microscopía electrónica de barrido se usó un microscopio Jeol. JSM-5200 en el Instituto de Física.

Para microscopía de luz polarizada se utilizó un microscopio Olympus BH-2, Bo71, con un controlador de temperatura Linkam TP92 acoplado a un monitor Sony HR trinitron y una impresora de video a color Hitachi VY-200 A en el instituto de Materiales.

DE 5.5 Rayos X

Los rayos X al chocar con las moléculas de una muestra se difractan. Con la irradiación de una muestra con distintos ángulos de incidencia y detectando los rayos difractados se puede determinar la estructura de la muestra, si es cristalina y el grado de cristalinidad. En el caso de copolímeros de injerto si un polímero es amorfo y el otro cristalino se puede ver el aumento o disminución de la cristalinidad según la cantidad de injerto. En este caso, los dos polímeros son amorfos por lo que no sirve este método para caracterizar el copolímero. //

RESULTADOS

R.1 Pruebas de Hinchamiento

R.1.1 Hinchamiento directo

Por el método directo se obtuvieron los siguientes hinchamientos del policarbonato.

Tiempo (horas)	% de Hinchamiento		
	DMAEMA	CCl ₄	CCl ₄ /DMAEMA 50/50
0	0	0	0
0,25	58,5	1,5	16
0,5	73,	3,5	28
0,75	75,5	5,5	44,5
1	78,5	7,5	51,5
1,66	78	9,5	65
2,66	76,5	19,5	78
23	83,5	70	85,5

Tabla R.1

El DMAEMA hinchó muy bien al PC, obteniéndose desde los primeros minutos un hinchamiento bastante alto, (gráf. R.1) pero atacó a la película haciéndola opaca y quebradiza. En cambio el tetracloruro puro no hinchó muy bien al PC, conservando por mas tiempo su transparencia y no se volvió tan quebradiza. La mezcla de compuestos, hinchó mejor al PC que el tetracloruro de carbono pero no tanto como el DMAEMA puro, las propiedades del polímero se conservaron por un tiempo más prolongado que con el DMAEMA puro. El hinchamiento límite permaneció constante, excepto en el hinchamiento con CCl₄ el cual continuó subiendo en el rango de tiempo estudiado.

R.1.2 Hinchamiento fase vapor

Tiempo (horas)	% hinchamiento
	CCl ₄ /DMAEMA 50/50
3	9,2
7	9,7
22	9,3
25	9,8

Tabla R.2

La película no tuvo contacto directo con la solución, conservando muy bien sus propiedades aunque el hinchamiento es muy bajo (gráf. R.1). Como no hay gran diferencia entre el hinchamiento de 3 horas y de 25 horas se puede considerar que se alcanza el máximo hinchamiento a las 3 horas.

Con estos resultados se puede esperar que el copolímero de injerto obtenido por el método directo en presencia de vapor será de mejor calidad que los obtenidos por los métodos de preirradiación oxidativa y directo, también se espera que a menor concentración de monómero se ataque menos al PC. //

R.2 COPOLÍMERO DE INJERTO

R.2.1 Método de Preirradiación

Serie I	
D= 50 kGy, T= 45 °C, I=6,8 kGy/h 60% CCl ₄ 30% DMAEMA 10%acetona	
tiempo (horas)	Injerto %
1	-0,5
2	-3
3	-2,5

Tabla R.3

Estas condiciones resultaron demasiado extremas para el PC, obteniendo películas blancas, demasiado quebradizas y hubo pérdida de material.

Serie II	
D= 150 kGy, T= 30 °C, I=6,8 kGy/h 60% CCl ₄ 30% DMAEMA 10%acetona	
tiempo (horas)	Injerto %
4	8
6	9,5
12	14
18	13,5

Tabla R.4

Aunque estas condiciones no fueron tan severas con el PC, tampoco se logró un alto porcentaje de injerto, ni se obtuvieron películas de buena calidad.

R.2.2 Método Directo

I=6,8 kGy/h, sin inhibidor		
Dosis (kGy)	%de injerto	
	DMAEMA/CCI4	
	20/80	50/50
0,8	44	46
1,5	33,5	
2,5	34	
5	34,5	42,5
7.5	26,5	51
10	36	41
15	41	

Tabla R.5

Con este método se lograron altos porcentajes de injerto. Se obtuvo un copolímero opaco de color blanco y quebradizo. La calidad de las películas mejoró cuando la concentración del monómero fue menor. En la gráfica R.2 se observa que los resultados de porcentaje de injerto están muy dispersos y no puede trazarse una tendencia, esto se debe a que la formación de homopolímero es muy alta y los radicales libres atrapados en éste, no pueden reaccionar con los radicales en crecimiento del injerto.

R.2.3 Método directo en presencia de vapor

En éste método fue donde se obtuvieron mejores resultados. Se hicieron diversas series variando todos los parámetros.

Primero, conservando la intensidad de dosis se hicieron series modificando la concentración del monómero a distintas dosis de radiación (gráf R.3).

I=5,1 kGy/h Co. CuCl ₂ = 5,3 x 10 ⁻³ M				
Dosis (kGy)	% de injerto			
	%DMAEMA / %CCl ₄ / % acetona			
	50/40/10	30/60/10	20/70/10	10/80/10
2,5			16,5	
5			28	
10	9,5	3	26,5	33
20	27,5	25,5	33	37
40	28,5	35	35	30,5
60	30,5	33,5	34,5	32
80	26,5	26,5	33	33,5
150	34	31	43,5	31

Tabla R.6

En la tabla R.6 y Gráfica R.3 se tiene el porcentaje de injerto obtenido a diferentes concentraciones de monómero en la solución. Según estos datos se aprecia que en la solución más diluida, se encuentra el máximo porcentaje de injerto a menor dosis. Debido a que en soluciones diluidas, la polimerización es más lenta dando tiempo a una mejor difusión. Además, se sabe que en soluciones concentradas, la velocidad de polimerización aumenta, pero también la probabilidad de terminación, por lo que las cadenas son más cortas.

En la serie realizada con una concentración del 50% de monómero las películas obtenidas fueron amarillas, opacas y muy quebradizas. En una concentración del 10%, el copolímero es casi transparente, ligeramente amarillo y tiene cierta flexibilidad. Lo anterior hace pensar que aún por este método el DMAEMA logra atacar a las películas, de manera que también a menor concentración, la calidad del copolímero mejora.

En la realización de estas series se observó que la acetona y el cloruro de cobre dan cierta coloración amarillenta al copolímero, se decidió comparar el porcentaje de injerto y la calidad del copolímero sin el uso de inhibidor (gráf. R.4).

I= 5,1kGy/ h		20% DMAEMA	
Dosis (kGy)	% de injerto		
	10%ac. 70% CCl ₄ CuCl ₂ 5.3 x 10 ⁻³ M	80 % CCl ₄	
2,5	16,5	34	
5	28	34,5	
7,5		26,5	
10	26,5	36	
15		41	
20	33		
40	35	36,5	
60	34,5	30	
80	33	37,5	
150	43,5	37,5	

Tabla R 7

Sin el uso del inhibidor el copolímero es blanco y muy flexible, se mejora notablemente su calidad. Sin embargo la polimerización del monómero en la solución trae como consecuencia un comportamiento irregular en el porcentaje de injerto.

El tiempo que las muestras permanecen expuestas a la radiación es determinado por la intensidad de dosis (tabla R.8, gráf.R.5). Esto hace que la intensidad pueda influir en la calidad y en el porcentaje de injerto, por lo que es necesario variar este parámetro.

20 % DMAEMA, 60% CCl4, 10% acetona 5,28 x10 ⁻³ M CuCL2			
Dosis (Kgy)	% de injerto		
	Intensidad (kGy)		
	5,2	2,5	1,5
2,5	16,5	28	26
4			32,5
5	28	28,5	
7,5		30	27,5
10	26,5	28	29,5
20	33		28
40	35		27,5
60	34,5		29
80	33		28

Tabla R.8

No existe gran diferencia en el porcentaje de injerto con las intensidades de dosis trabajadas ya que sus valores están muy cercanos, sin embargo si hay diferencias notables en la calidad de las películas. Se observa que en los tres casos alrededor de 50 kGy se llega a un injerto cercano al límite, en el caso de una intensidad de 5.2 kGy/h hay un ligero incremento en el porcentaje de injerto en dosis mayores. Con la intensidad más grande, se obtuvieron películas ligeramente amarillas y poco quebradizas. Con la más baja, al permanecer mucho tiempo en el irradiador permite que los vapores del DMAEMA lleguen al PC degradándolo y obteniendo películas muy quebradizas.

En cambio, con la intensidad intermedia el copolímero resultante es flexible y ligeramente opaco. //

R.3 C A R A C T E R I Z A C I Ó N

R.3.1 Infrarrojo

Las bandas que nos ayudan a corroborar la formación del injerto son las de los carbonilos (alrededor de 1750 cm^{-1}) y de forma menos clara las de los metilos y metilenos (alrededor de 3000 cm^{-1}). Se corrieron tres espectros, una del PC puro, otro con 19 % de injerto y el último con 37 % de injerto.

En el espectro de IR del PC puro (fig.R.1) aparece en 1759 cm^{-1} una banda que corresponde al carbonilo. Las señales que corresponden a los metilos (2967.1 y 1364 cm^{-1}) son pequeñas y bien definidas. Con la película con 17% de injerto la banda del carbonilo del PC se recorre ligeramente a 1764 cm^{-1} y aparece el carbonilo del DMAEMA del lado izquierdo con un porcentaje de transmitancia mayor que el del PC, lo que indica que se encuentra a menor concentración. Las bandas alrededor de 3000 cm^{-1} aumentan en número y son más anchas, indicando mayor concentración de grupos metilos y metilenos. En el caso de 37% de injerto las bandas del espectro ya no son finas, las bandas de los carbonilos se traslapan formando una banda ancha y las señales de los metilos y metilenos son más grandes que en los dos casos anteriores.

R.3.2 Análisis térmicos

R.3.2.1 Termogravimetría

La temperatura de descomposición del PC puro (fig. R.2) es de 466.62 °C. En las películas injertadas (figs. R.3 y R.4) el injerto se descompone en un intervalo de temperatura de 110°C a 200°C. El porcentaje de pérdida de masa en este rango aumenta conforme al porcentaje de injerto.

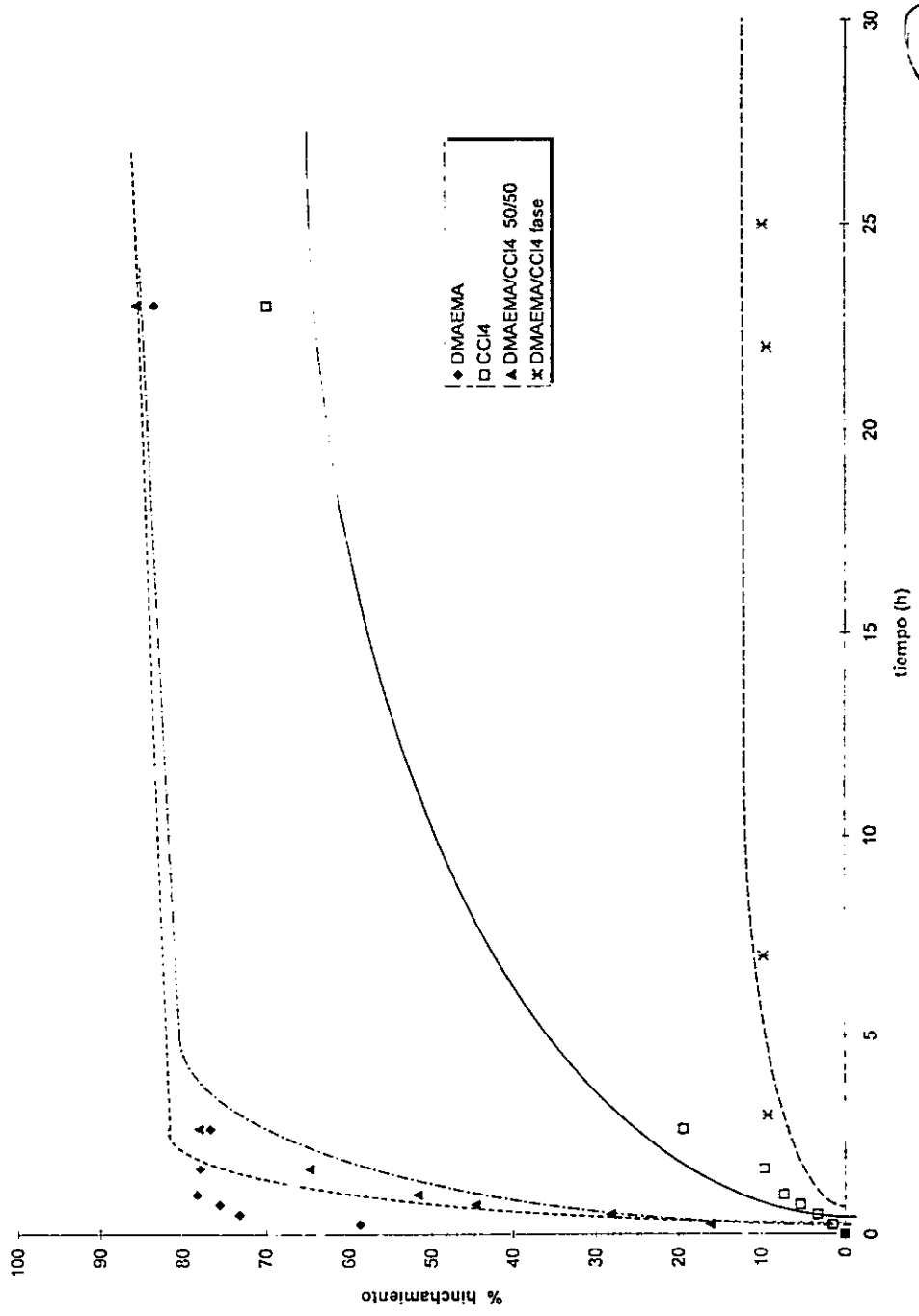
R.3.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

Tanto el policarbonato como el DMAEMA son polímeros amorfos por lo que no tienen punto de fusión. La temperatura de transición vítrea del policarbonato puro es de 152.19 °C (fig R.5). Los DSC de las películas injertadas no se realizaron debido a que la temperatura de descomposición del injerto es menor a la T_g del policarbonato.

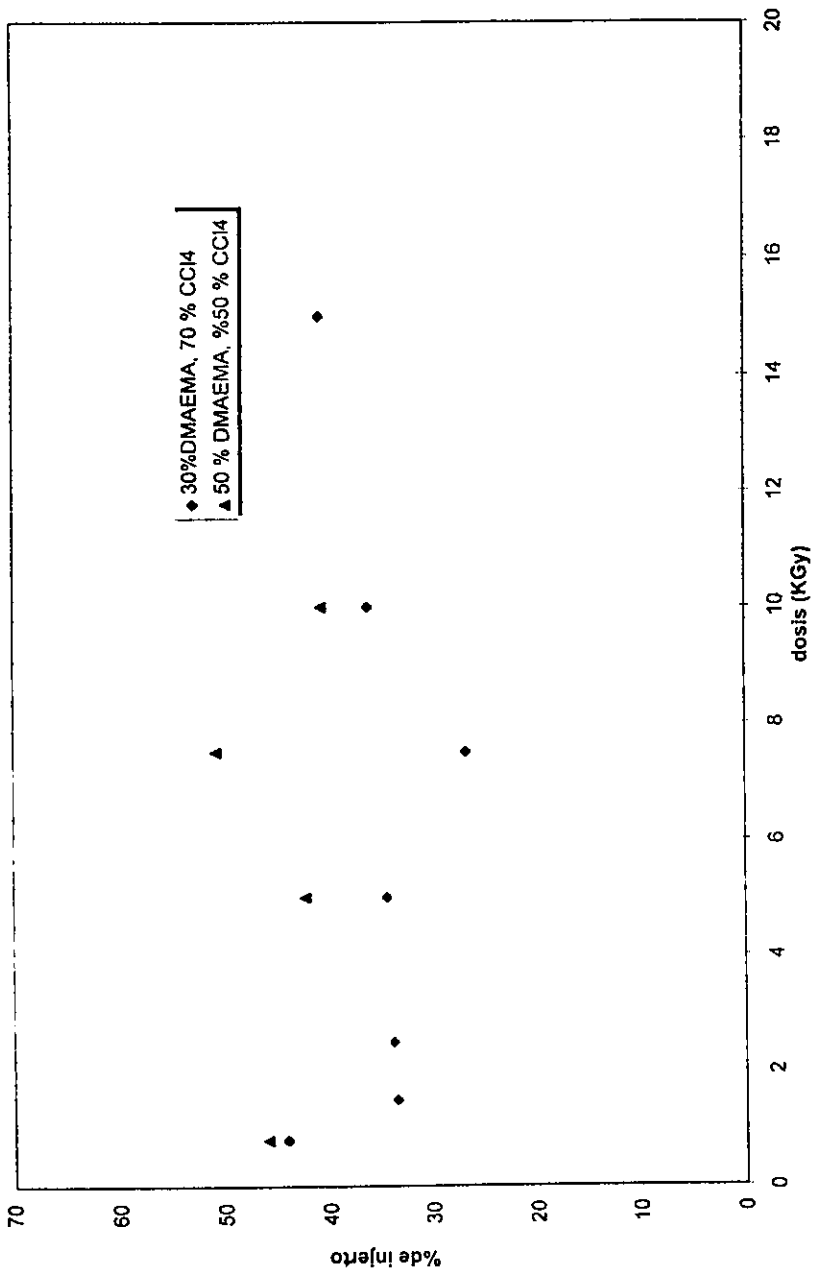
R.3.3 Microscopía.

En la figura R.6 se observa una superficie homogénea característica del PC. En La figura R.7 y R.8 la estructura del injerto del DMAEMA en PC presenta cierto ordenamiento en bandas con ondas con estructura fina del injerto. En el caso del 37% de injerto (fig. R.9) se obtiene una estructura mas definida, lo mismo puede observarse en el microscopio de luz polarizada (fig. R.10 y R.11). //

Pruebas de Hinchamiento a temp. ambiente
(graf. R.1)



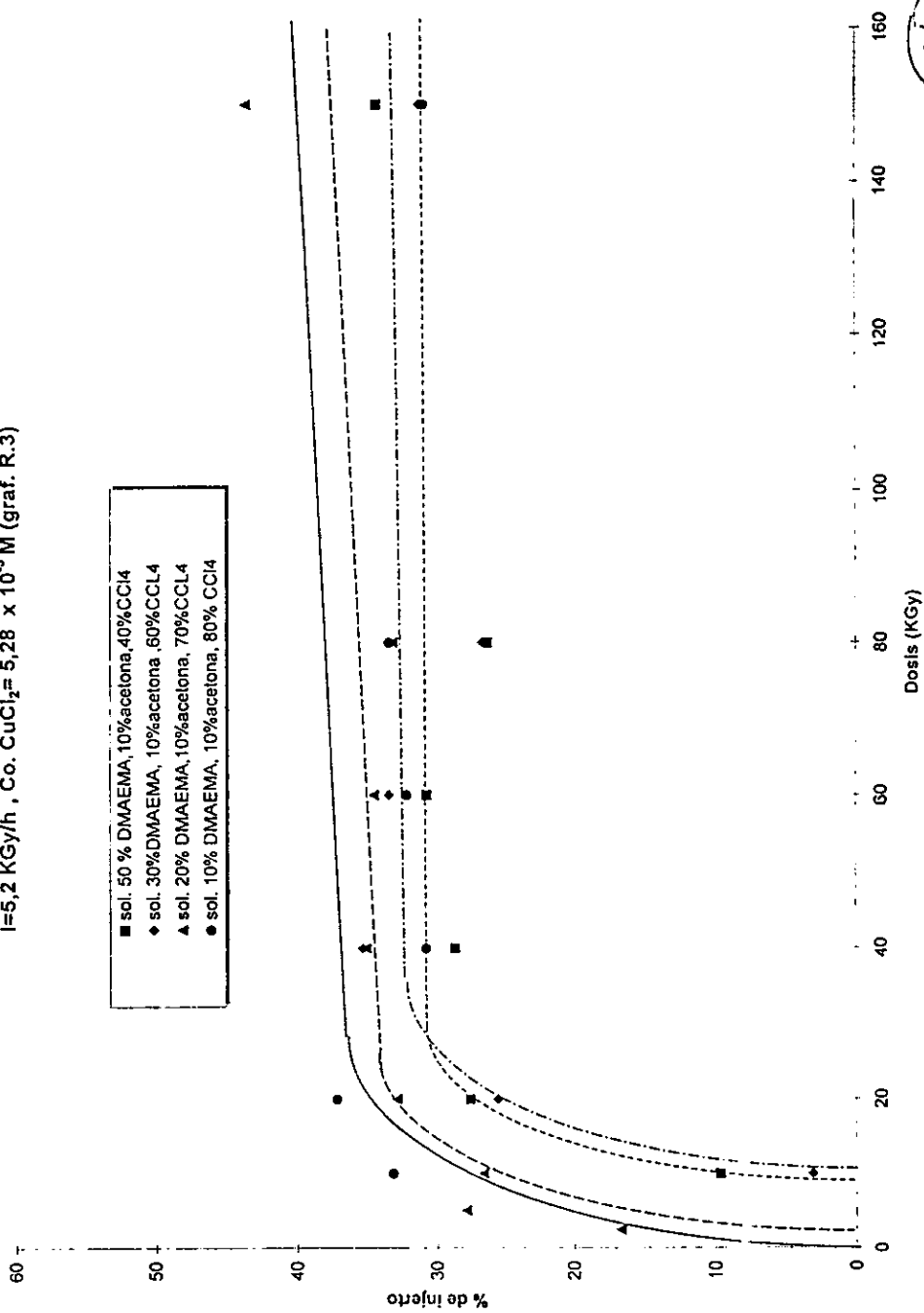
Injerto de DMAEMA en policarbonato de bisfenol -A por el método directo en presencia de vapor I=5.2 KGy/h, sin inhibidor (graf. R.2)



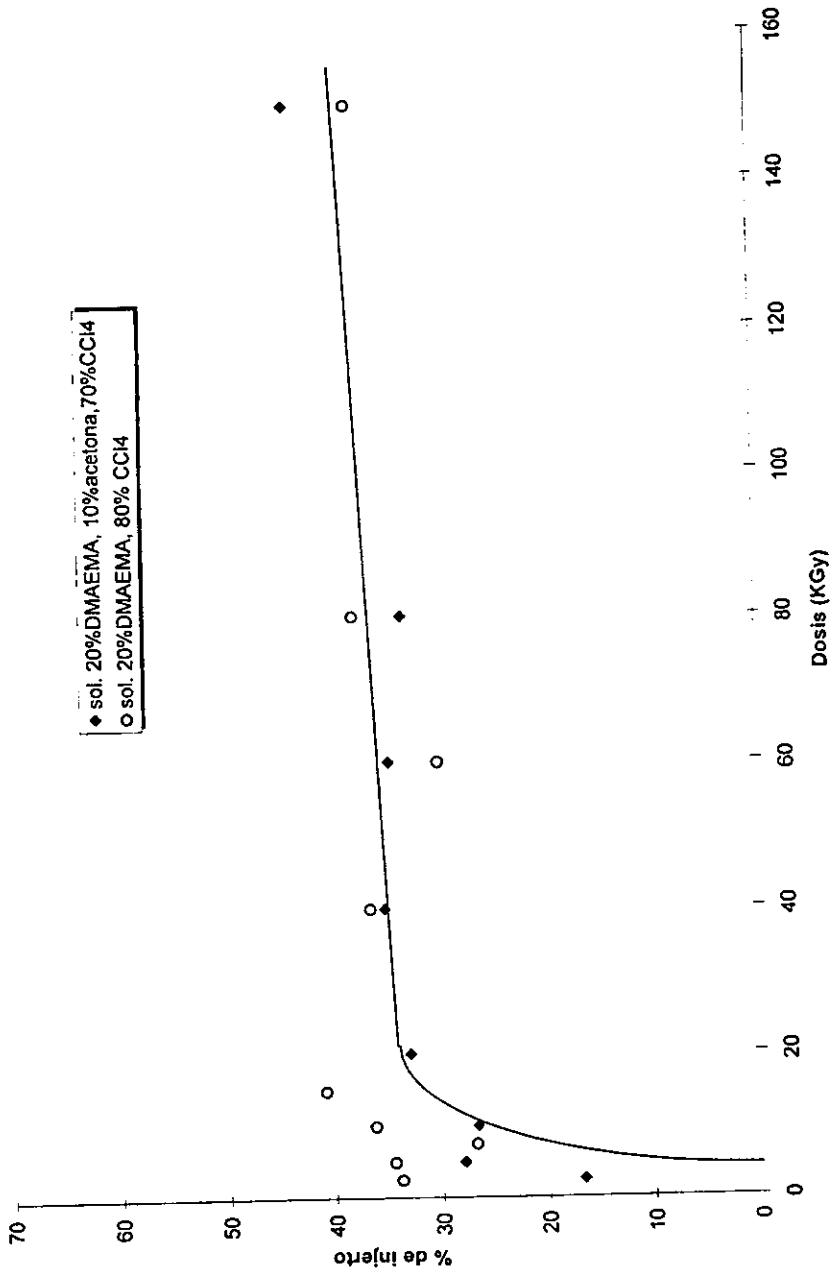
60

injerto de DMAEMA en PC por el método directo en presencia de vapor

$I=5,2 \text{ KGy/h}$, $\text{Co. CuCl}_2=5,28 \times 10^{-3} \text{ M}$ (graf. R.3)

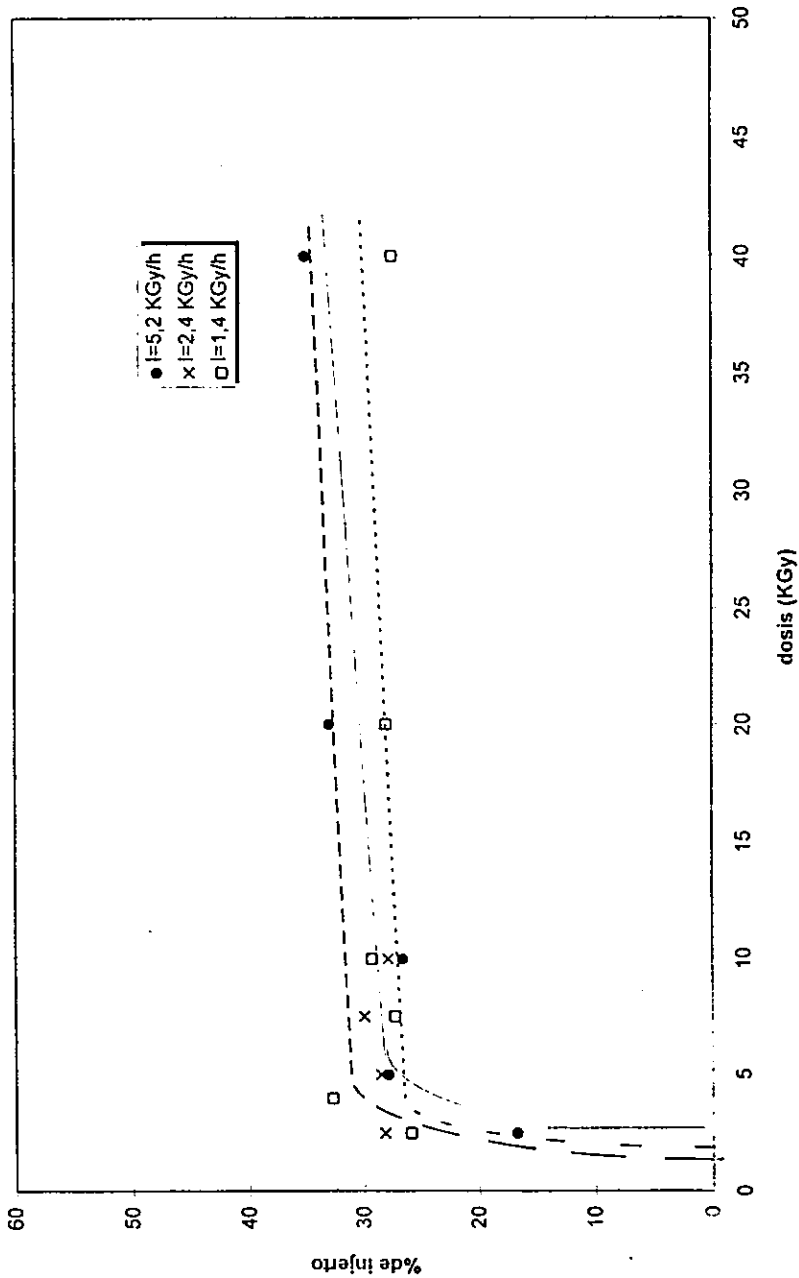


Injerto de DMAEMA en PC en presencia y ausencia de CuCl_2
 $I=5,2 \text{ KGy/h}$ (graf. R.4)



Injerto de DMAEMA en policarbonato de bisfenol-A por el método directo en presencia de vapor

70% CCl₄, 20 % DMAEMA, 10 % acetona, 5,28 x 10⁻³M CuCl₂ (graf- R.5)



En la películas obtenidas se observa que a menor intensidad de radiación la calidad de las películas es mejor. En dosis bajas también se observa mejor calidad de películas.

63

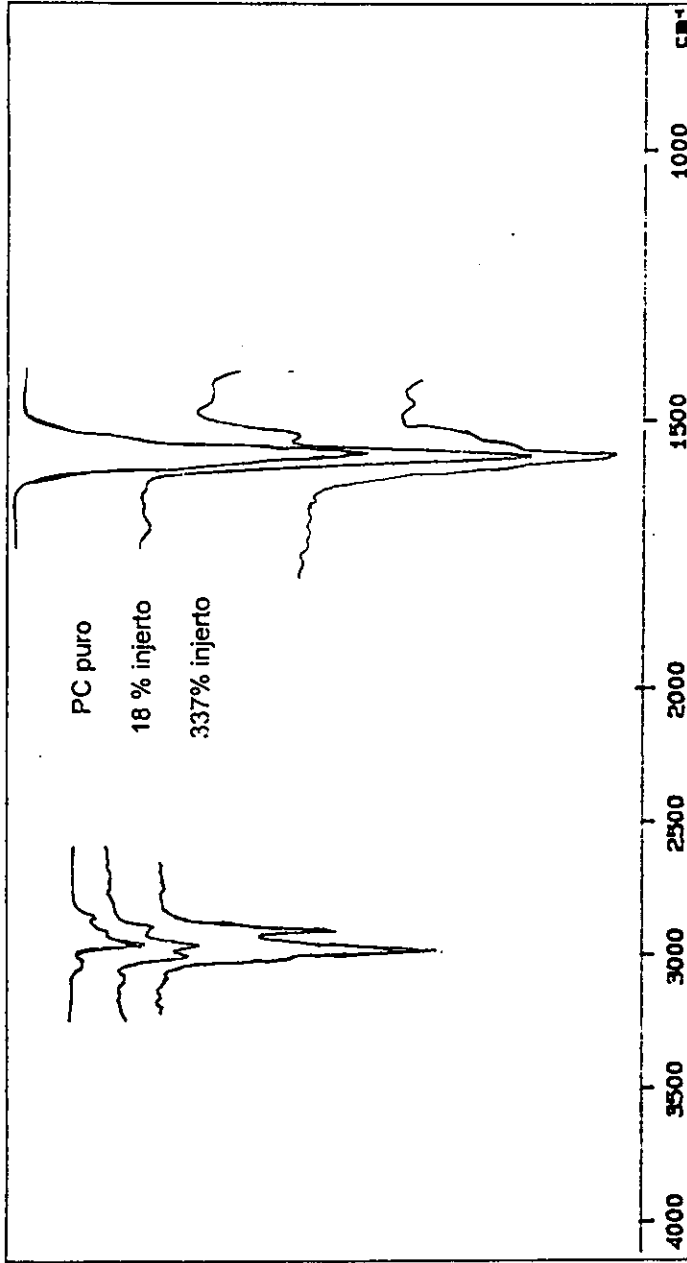


FIG R.1

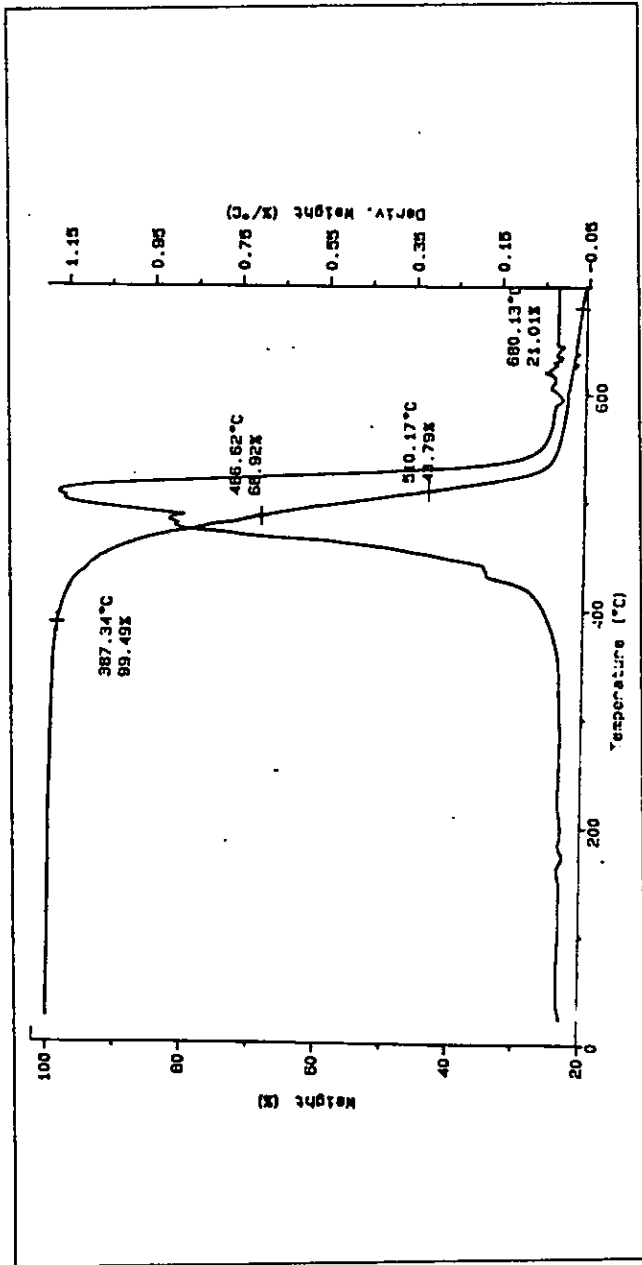


Fig R.2

Polycarbonato puro

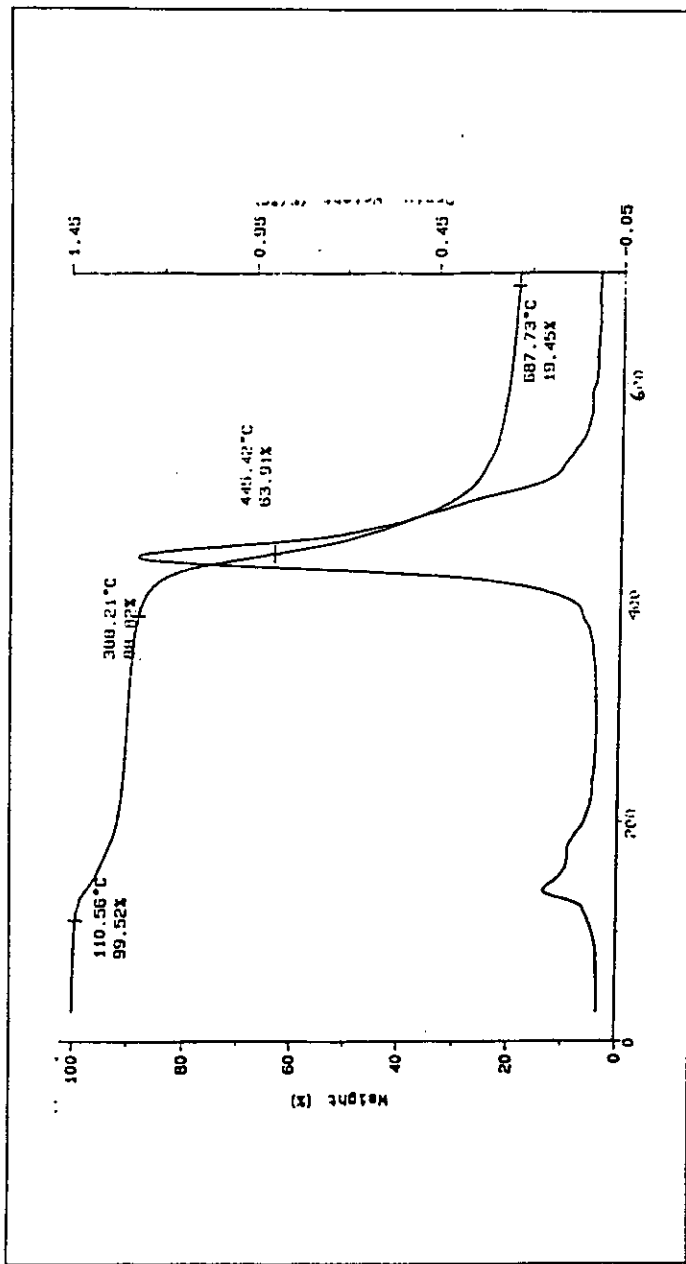


Fig. R.3

Injerto de DMAEMA en PC
18 % de Injerto

Termogravimetría (TGA)

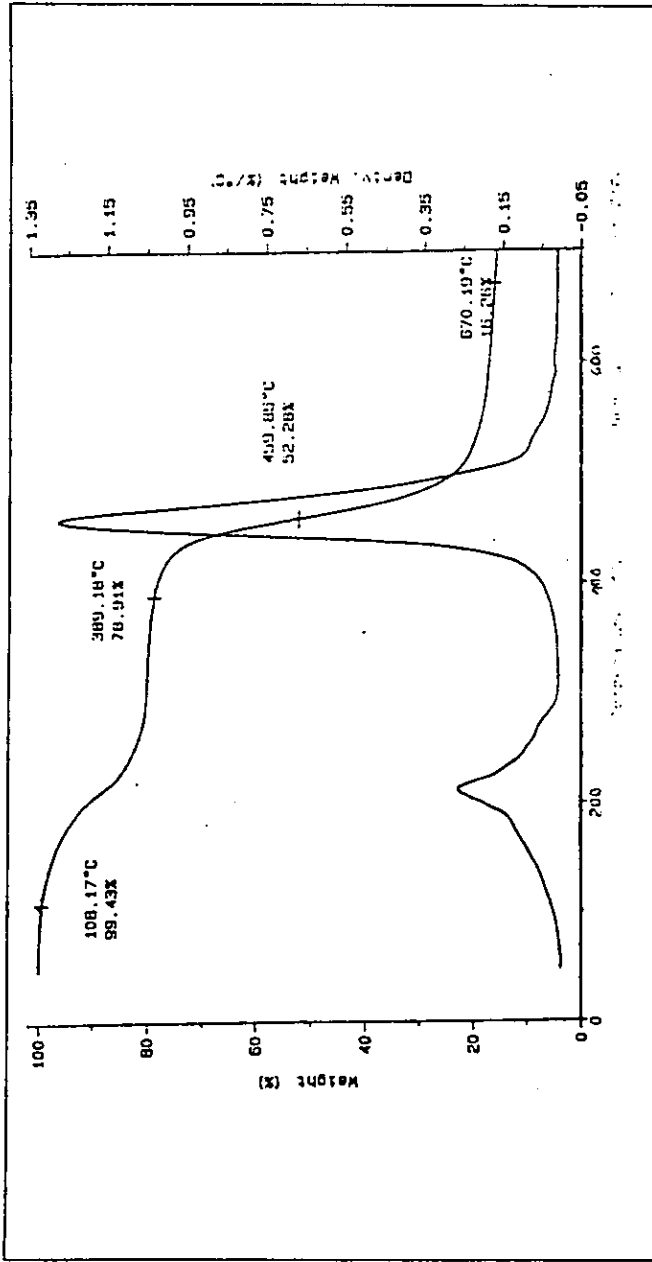


Fig. R4

Injerto de DMAEMA en PC
37 % de injerto

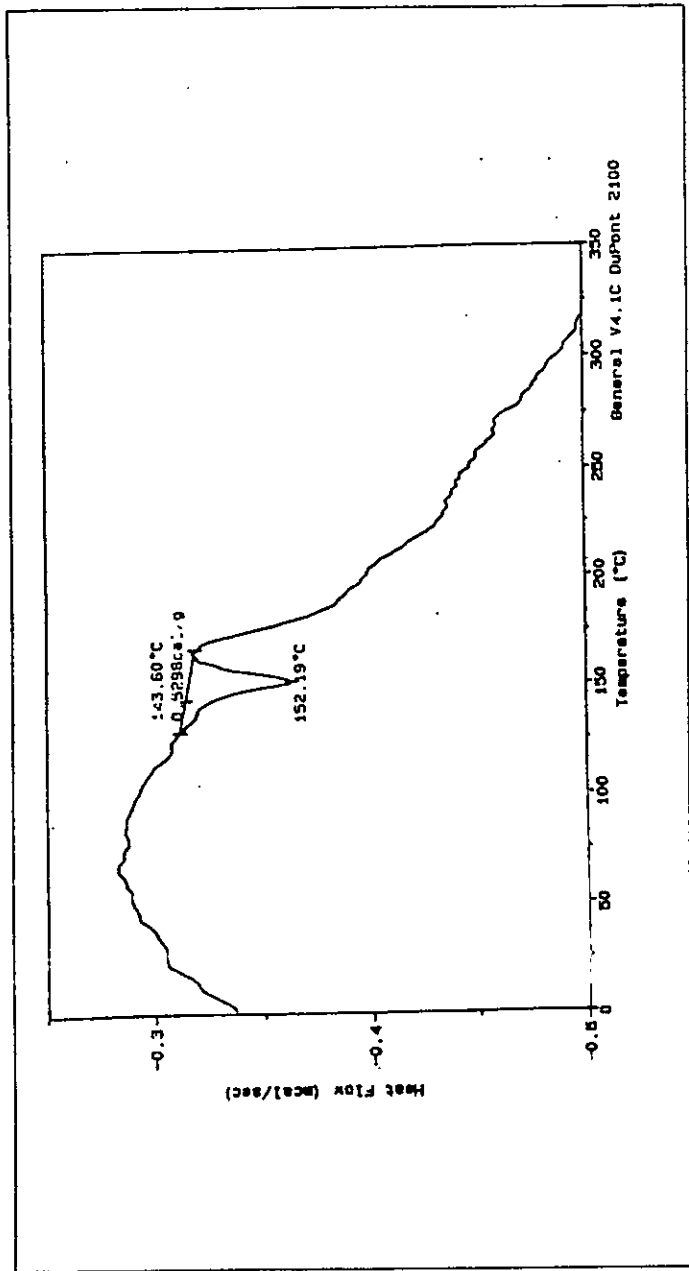


Fig. R.5

Polycarbonato puro

Microscopía electrónica de barrido

Policarbonato de bisfenol-A

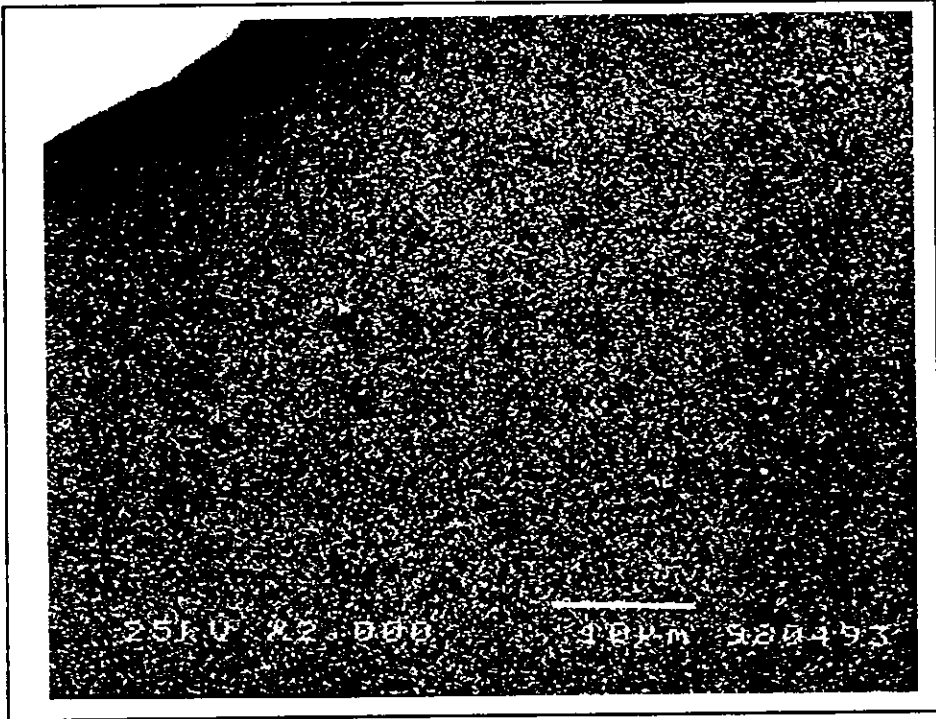


Fig. R.6

25kV x 2000

Microscopía electrónica de barrido

Injerto de DMAEMA en PC

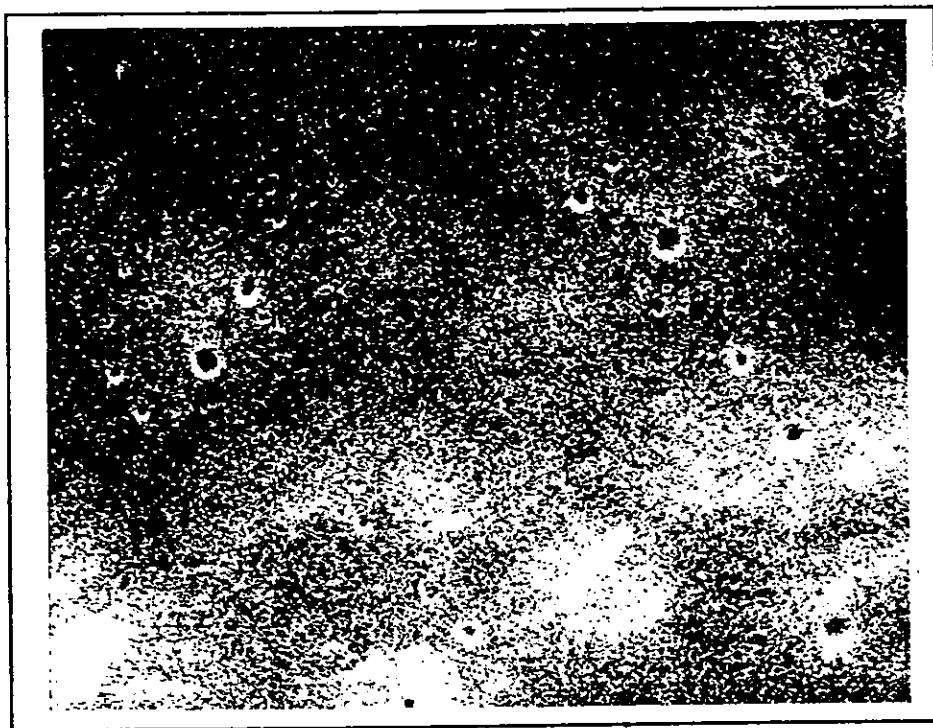


Fig. R.7

18% de injerto

25kVx100

Microscopía electrónica de barrido

Injerto de DMAEMA en PC

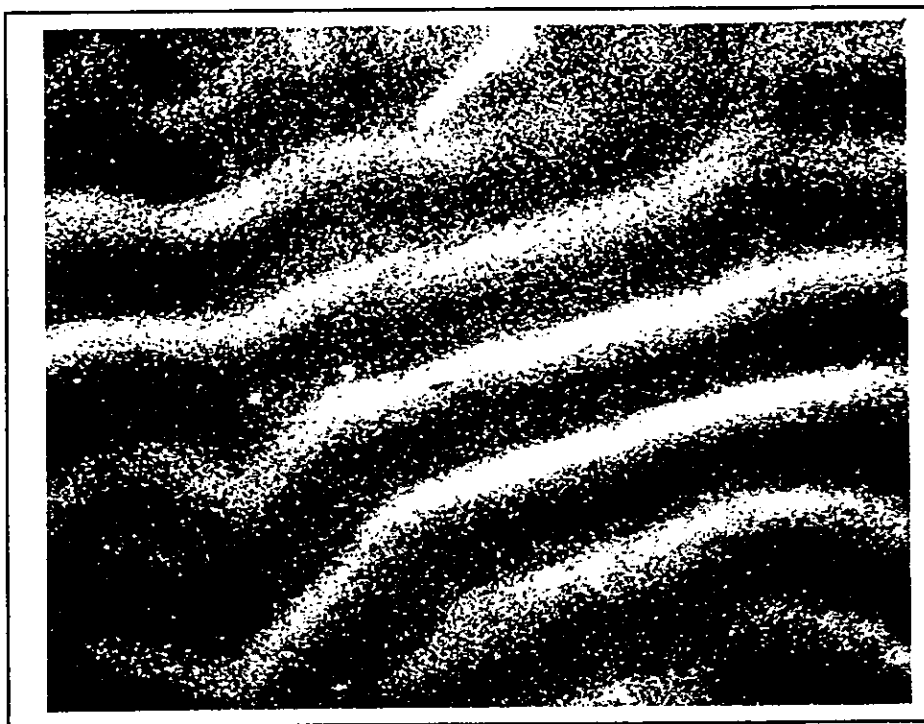


Fig. R.8

18 % de injerto

25 kV x 2000

Microscopía electrónica de barrido

Injerto de DMAEMA en PC

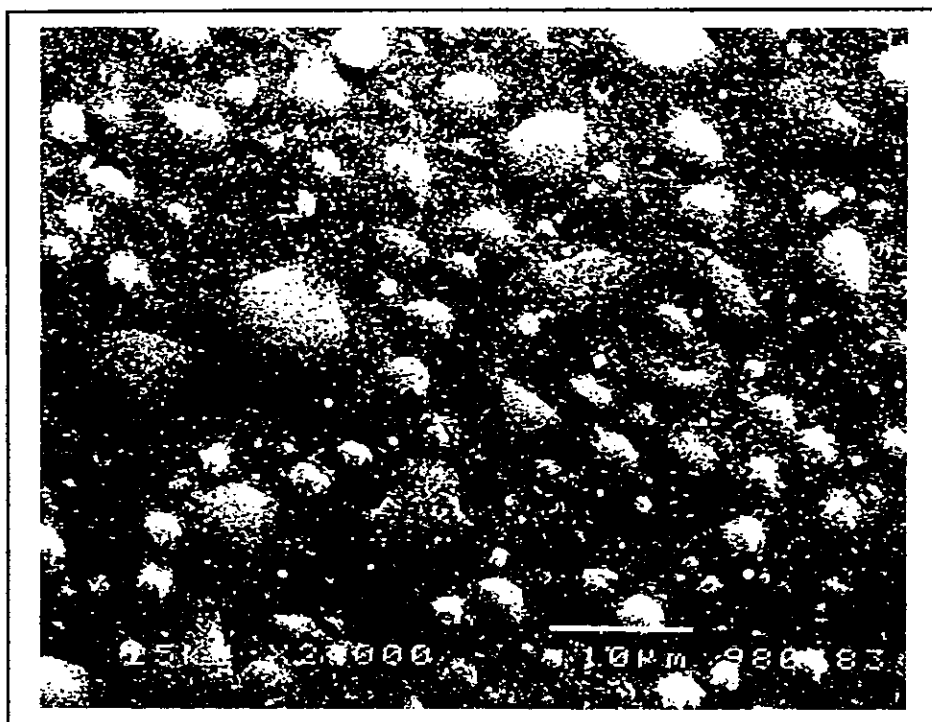


Fig. R.9

37% de injerto

25kVx2000

Microscopía de luz polarizada

Injerto de DMAEMA en PC

I=5.1kGy/h Co. $\text{CuCl}_2=5,28 \times 10^{-3}$ M sol. 20% DMAEMA, 10% acetona, 80% CCl_4

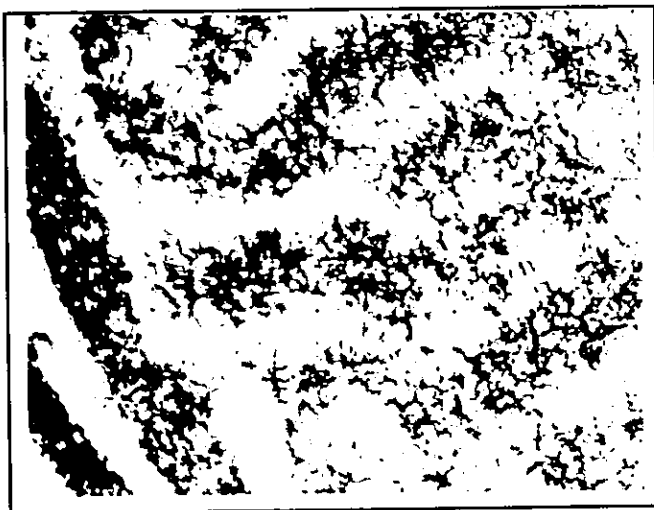


Fig. R.10

17 % de injerto



Fig. R.11

37 % de injerto

CONCLUSIONES

EL DMAEMA es una molécula susceptible de formar sales con cristales líquidos, el inconveniente que presenta el polímero de esta molécula es que es higroscópico con una temperatura de transición vítrea menor a la temperatura ambiente y con propiedades mecánicas limitadas.

Para mejorar las propiedades del DMAEMA se injertó en policarbonato ya que los copolímeros de injerto o de bloque presentan las propiedades combinadas de los monómeros que lo conforman.

La formación de injertos se puede realizar por medio de métodos químicos o por radiación, se prefiere éste último ya que es posible injertar en cualquier polímero.

Se usa radiación γ por su poder de penetración y como fuente de esta radiación se utiliza ^{60}Co porque emite dos rayos γ , uno de 1.173 MeV y otro de 1.332 MeV, comparado con el ^{137}Cs que solo emite un rayo de 0.661 MeV.

El policarbonato es un polímero rígido, transparente, de alto impacto, sin embargo, es atacado por la gran mayoría de los solventes orgánicos, dificultando la formación de copolímeros de injerto. Este polímero se degrada al interactuar con la radiación por lo que formará un copolímero de bloque.

El método directo en presencia de vapor es el más conveniente para la formación del injerto ya que no existe contacto directo con el solvente, aunque también por éste, el monómero degrada las películas.

Los más altos porcentajes de injerto se obtuvieron al usar soluciones diluidas del monómero ya que se evita la formación de homopolímeros y las películas son menos atacadas por el monómero.

En todas las series realizadas por el método directo en presencia de vapor se alcanza el máximo de injerto, aproximadamente del 30%, con una dosis de radiación de 80 kGy.

El sulfato cuproso inhibe la formación de homopolímero, para diluirlo es necesario agregar acetona a la solución. Ambos compuestos hacen que el copolímero sea amarillento y quebradizo, pero sin el uso de inhibidor, la formación del injerto en función de la dosis de radiación es irregular.

El copolímero se caracterizó con infrarrojo de reflexión total atenuada, donde se observa que a mayor cantidad de injerto las bandas de los metilos y metilenos tienen mayor absorbancia al igual que se observa la banda del carbonilo del metacrilato.

En la termogravimetría se observa la descomposición del injerto que ocurre entre 110 y 200°C el porcentaje de materia que se descompone en este intervalo de temperatura aumenta al incrementar el porcentaje de injerto.

La calorimetría diferencial de barrido no se realizó debido a que el injerto descompone entre 110 y 200°C, en este mismo rango se encuentra la tg de policarbonato.

La microscopía electrónica de barrido y de luz polarizada nos permitió observar el injerto formado en el policarbonato. //

BIBLIOGRAFÍA

1. BRANDYS F.A., BAZUIN C.G. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr* 1993, 34, 186

2. BRANDYS F. – BAZUIN GERALDINE, *Mixtures of an Acid-Functionalized Mesogen with poly (4-vinylpyridine)* *Chem. Mater* Vol.8 No. 1, pp.83-92, 1996.

3. BURILLO G.-BUCIO E., *Radiation-grafting of N,N-dimethylaminoethylmetacrylate onto polyethylene film by preirradiation method.* *Polymer Bulletin* 38, pp.587-594, 1997

4.KALKAR A.K, Y OTROS. *Effect of Gamma-Irradiation on structural and electrical properties of poly(Bisphenol-A carbonate) Films* Radiat. Phys. Chem. Vol.39 No. 5 pp. 435-442,1992

5.IVANOV v.s. *Radiation chemistry of polymers*. 1º ed. en Inglés Ed . VSP BV, Holanda 1992.

6.EDITADO POR ELSA REICHMAN, CURTIS W. O' DONELL J. *Irradiation of polymeric materials*. American Chemical Society, Washington, D.C 1993.

7.CHAPIRO A. *Radiation Chemistry and Polymer Systems*, Ed .Interscience, New York 1962.

8.HAISSINSKY M. *Nuclear chemistry and it applications*, 1º ed. Ed. Prentice Hall U.S.A., 1990.

9.BRODA E. – SCHONFELD T. *The technical applications of radioactivity*, 1º ed. Ed .Press Ltd, Londres 1966.

10.NAVARRETE M.- CABRERA LUIS, *Introducción al estudio de los Radioisótopos*, 2º ed. Ed. Universidad Nacional Autónoma de México ,1993.

11. MOHLER, HERMANN. *Reacciones Químicas bajo Irradiación- Enciclopedia de la Tecnología química Técnica de procesos en las Industrias químicas y derivadas Tomo II*, Ed .Hermann Mohler 1970

12. OLDŘICH NAVRÁTIL, *Nuclear chemistry*, Ed. Prentice Hal, Checoslovaquia 1992

13. ALLCOOK HARRY. *Contemporary Polymer chemistry*, 3º ed. Ed .Adisson-Wesley publishing company, 1964.

14. FRIED JOEL, *Polymer Science and Technology*, Ed. Prentice Hall ,U.S.A., 1995

15. MOAD G.-SOLOMON D-H. *The chemistry of free radicalspollmerization*, 1º ed. Ed Pergamon, 1998.

16. MORRISON R. & Boyd, *Química Orgánica*, 5º ed. Ed Adisson-Wesley Iberoamericana, E.U.A., 1990

17. MALCOM P. STEVEN, *Polymer chemistry an introduction*, 1º ed. Ed Adisson-Wesley Publishing company, U.S.A., 1975

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

18. HUGLIN M.B. Y OTROS, *Eur. Polym.J.*, 1981, 17, 389

19. NASR H.I Y OTROS, *Polyamides with improved moisture regain via γ -Rays*. *Radiat. Phys. Chem.* 1980, 16, 447.

20. CHAPIRO A. *A worldwide view of radiation radiation* *Radiat. Phys. Chem.* 1983, 22, 7.

21. RABEL J, *Experimental methods in polymers chemistry*, 1^o ed. Ed. John Wiley & Sons, U.S.A., 1988

Los siguientes artículos no se usaron como referencia pero fueron consultados:

MATVEEV, V.K- SURNIN V.A, SMIRNOVA N.A., *Radiation-Induced changes in the dielectric relaxation in polycarbonates of different physical structure*. *Science and Technology*, Vol.22 No. 9, 1995 pp.36,37.

VILENSKII A.I. Y OTROS , *Changes in a Polycarbonate Film upon Formation of Track Membranes*. *High Energy Chemistry*, Vol.31 No. 1, 1997 pp.10,15.

SHAMSHAD A., RASHID M.Y HUSAIN A. *High Gamma Dose Dosimetry by Polycarbonates*. *Radiat. Phys. Chem.* Vol.50 No. 3, pp.307-311, 1997.