



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**FUNCIONALIZACIÓN DEL CR-39 CON NUEVOS  
COLORANTES TIPO AZO**

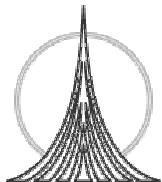
**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :  
INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A :**

**LUIS HERNÁNDEZ RAMÍREZ**

**DIRECTORA DE TESIS: DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO**  
**ASESOR TÉCNICO: DR. VÍCTOR MANUEL VELÁZQUEZ AGUILAR**



**MÉXICO, D.F.**

**2005**



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.

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

## FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

### DEDICATORIAS

A Dios

Por prestarme la vida y haberme dado la oportunidad de llegar hasta aquí, quien ha estado conmigo en todo momento para apoyarme cuando me he encontrado con dificultades, además de mostrarme que no hay límites para alcanzar lo que se desea con anhelo.

A mis padres

Porque gracias a su cariño, guía y apoyo he logrado realizar uno de los deseos más grandes de mi vida, fruto del apoyo, amor y confianza que en mi depositaron. Gracias mamá por enseñarme que todo lo que deseo lo puedo alcanzar sin importar cual lejos se vea o cuan difícil parezca, por el inmenso amor que me has demostrado, por el tiempo que me has dedicado y por los sabios consejos que me has dado.

A mis hermanos

Por estar hoy a mi lado, por apoyarme en el momento que los necesito y por demostrarme que ellos también han aprendido las lecciones de la vida y que cuentan con un afán de superación día con día.

A mis abuelitas

Por brindarme su cariño y apoyo cuando más lo he necesitado.

A mis tíos

Porque de alguna manera siempre me han apoyado.

A mis amigos: Gaby, Memo, Miss Mary, Dona, Laura, Alejandro, Norma, Edgar, Miss Cristina, Julio César, Anita, Ever, Laura Miranda, Cornelio.

Por su amistad, por su apoyo incondicional, por haber coincidido en tiempo y espacio con mi vida que la han llenado de felicidad y aprendizaje en el momento que mas los necesito y por compartir conmigo momentos gratos.

A mis profesores

Por haberme transmitido sus conocimientos y por enseñarme que la ciencia comparada con a realidad es pequeña y sin embargo es lo más preciado que tenemos.

# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

## **FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

### **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por haberme abierto las puertas, a su mundo de conocimientos dentro y fuera de las aulas.

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

Por haberme dado la oportunidad de adquirir el desarrollo profesional que ahora tengo y por sus enseñanzas académicas.

A mis sinodales: M en C. Lourdes Castillo Granada, Quím. Miki Otani Imura, Biol. Guillermo González Martínez y al Q.F.B. Juan Jaime Nava Martínez

Por su colaboración en la revisión de la presente tesis y por sus observaciones que lograron enriquecer este trabajo.

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

Por haberme dado la oportunidad de desarrollar este trabajo de tesis y por el apoyo para la obtención de recursos académicos y económicos.

Al Dr. Alejandro Frank, director del Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M

Por el apoyo para la realización de esta tesis.

A la DGAPA-UNAM

Por el apoyo económico para realizar esta tesis (Proyecto Num. IN-102905).

A la Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro

Por integrarme a su equipo de trabajo, por su apoyo incondicional, por darme la oportunidad de encontrar la actividad que me gusta dentro de sus proyectos y por brindarme su amistad.

Al Dr. Víctor Manuel Velázquez Aguilar

Por compartir sus conocimientos conmigo y por su asesoría.

Al Sr. Saúl Trujillo Arias

Por su apoyo para la desgasificación de las muestras, por su constante ayuda en el laboratorio de macromoléculas, por contar con el material limpio en el laboratorio y por su amistad.

# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

## **FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

Al Sr. Salvador Ham

Por su apoyo en la elaboración de las ampollitas y dispositivos de vidrio para la irradiación de las muestras.

Al Fís. Francisco García y al Dr. Epifanio Cruz

Por su ayuda y apoyo para la irradiación de las muestras en el Gamma-Beam 651PT del Instituto de Ciencias Nucleares. U.N.A.M

Al Sr. José Rangel Gutiérrez

Por su apoyo técnico.

A Martín Cruz (Unidad de cómputo)

Por su ayuda en la instalación de software necesario para la realización de esta tesis.

A la Lic. Magdalena Sierra Flores, coordinadora de la biblioteca y a la Pasante en Bib. María de la Luz Escamilla

Por su ayuda en la búsqueda bibliográfica.

Al Dr. Miguel Alcubierre coordinador de la Unidad de Docencia y Formación de Recursos Humanos

Por el apoyo económico brindado para que participará en dos congresos nacionales.

A la Quím. Carmen Vázquez Ramos, del Instituto de investigaciones en Materiales, U.N.A.M

Por su asesoría y ayuda técnica en el análisis térmico de las muestras.

A la Dra. Margarita Rivera del instituto de Física, U.N.A.M

Por su ayuda y apoyo en la obtención de de Microscopía de Fuerza Atómica

A la Srita. Berta Milla Elizarrarás, secretaria del Departamento de Química

Por toda su ayuda y apoyo en el área administrativa.

A mis amigos del Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M: Alejandro, Paty, Baldemar, Violeta, Ignacio, Selene, Jorge, Jazmín, Ever, Gina y Raúl.

Por los momentos de convivencia y ayuda durante mi estancia en el Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M.

### **Triunfar**

Triunfar no es pisotear a los demás, y situarte sobre ellos... Triunfar es sentirte auténticamente humano y tener la capacidad de sentir la humanidad de todas las personas. Triunfar es aprender a ver en los ojos de los otros la grandeza que te rodea. El triunfo no se encuentra en el fin del camino, sino durante la jornada, y no es producto de la casualidad, sino del trabajo, del esfuerzo, la dedicación, la disciplina y la perseverancia. Triunfar es agradecer a quienes en los momentos más difíciles han estado contigo, y no solamente en los buenos momentos. Triunfar es ayudar a los demás a ser mejores.

### **Una ilusión**

Es una alimentación para el alma. Es un pedazo de vida que estoy forjando. Es una tarea más en la carrera de mi existencia. La vida sin ilusiones es triste, es opaca, no tiene sentido. Al despertar todos los días y después de agradecerle a Dios mi existencia, recreo en mi una nueva ilusión por la que comenzaré a luchar incansablemente para lograr las ya establecidas. Esto le dará motivos importantes a mi vida para empezar un nuevo día lleno de ganas, deseos de superación y sobre todo de alegría. Si la vida me pone de rodillas y de seguro lo hará algún día, me levantare en seguida. Si mi mente y mi corazón están preparados no podré doblegarme fácilmente.

**Un ángel y un amigo**

Un ángel no nos escoge, Dios nos lo asigna. Un amigo nos toma de la mano y nos acerca a Dios.

Un ángel tiene la obligación de cuidarnos. Un amigo nos cuida por amor.

Un ángel te ayuda evitando que tengas problemas. Un amigo te ayuda a resolverlos.

Un ángel te ve sufrir, sin poderte abrazar. Un amigo te abraza, porque no quiere verte sufrir.

Un ángel te ve sonreír y observa tus alegrías. Un amigo te hace sonreír y te hace parte de sus alegrías.

Un ángel sabe cuando necesitas que alguien te escuche. Un amigo te escucha, sin decirle que lo necesitas.

Un ángel en realidad es parte de tus sueños. Un amigo comparte y lucha porque tus sueños sean realidad.

Un ángel siempre está contigo ahí, no sabe extrañarnos. Un amigo, cuando no está contigo, no solo te extraña, sino también piensa en ti.

Un ángel vela tus sueños, un amigo sueña contigo.

Un ángel aplaude tus triunfos, un amigo te ayuda para que triunfes.

Un ángel se preocupa cuando estas mal, un amigo se desvive porque estés bien.

Un ángel recibe una oración tuya, un amigo hace una oración por ti.

Un ángel te ayuda a sobrevivir, un amigo vive por ti.

Para un ángel eres una misión que cumplir, para un amigo un tesoro que defender.

Un ángel es algo celestial, un amigo es la oportunidad de conocer lo más hermoso que hay en la vida: "El amor y la amistad".

Un ángel quisiera ser tu amigo, un amigo sin proponérselo también es tu ángel.

En tu vida siempre cultiva amistades.





# ÍNDICE

---

	Pág.
<b>CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b>	
1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos.....	2
<b>CAPITULO 2 GENERALIDADES</b>	
2.1. Polímeros y copolímeros.....	3
2.1.1. Polímeros.....	4
2.1.2. Copolímeros.....	5
2.1.2.1. Clasificación de los Copolímeros.....	5
2.1.2.2. Formación de copolímeros de injerto por radiación ionizante .....	7
2.1.2.3. Mecanismo de copolimerización por radicales libres.....	8
2.2. Química de radiaciones en polímeros.....	11
2.2.1. Interacción de la radiación ionizante con la materia.....	11
2.2.1.1. Interacción de los rayos gamma con polímeros..	12
2.2.2. Interacción de la radiación gamma con la materia.....	12
2.2.2.1. Tipos de interacciones.....	13
2.2.2.2. Absorción de rayos gamma.....	15
2.2.2.3. Espectro gamma.....	18
2.3. Caracterización de polímeros.....	19
2.3.1. Métodos Espectroscópicos.....	19

# ÍNDICE

---

2.3.1.1. Espectroscopía de Absorción ultravioleta y visible.....	20
2.3.1.2. Espectroscopía de Absorción en el Infrarrojo con Transformadas de Fourier.....	22
2.3.2. Métodos Térmicos.....	23
2.3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	23
2.3.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	24
2.3.3. Métodos de Microscopía.....	24
2.3.3.1. Microscopio de luz polarizada .....	25
2.3.3.2. Microscopio de fuerza atómica .....	26
 <b>CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
3.1. Materiales.....	27
3.2. Pruebas de hinchamiento.....	29
3.3. Preparación de los copolímeros de injerto de AC-g-PC por el método directo.....	30
3.4. Esterificación con metanol.....	33
3.5. Esterificación con RED-PEG2OH.....	33
3.6. Caracterización de las películas de PC (CR-39), injertadas con Cloruro de Acriloilo y Funcionalizadas con RED-PEG2OH .....	35
 <b>CAPITULO 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	
4.1. Pruebas de Hinchamiento.....	36

## ÍNDICE

---

4.2. Formación del copolímero de injerto AC-g-PC.....	37
4.3. Funcionalización del copolímero de injerto AC-g-PC con RED-PEG2OH.....	39
4.4. Caracterización de los copolímeros de injerto .....	43
4.4.1. Espectroscopia de Infrarrojo.....	43
4.4.2. Análisis Térmico.....	46
4.4.3. Espectroscopía UV-Visible.....	49
4.4.4. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	51
4.4.5. Microscopía de Luz Polarizada (MLP).....	54

### **CAPITULO 5 CONCLUSIONES**

5.1. Conclusiones.....	56
------------------------	----

### **APÉNDICE**

Apéndice A. Propiedades del policarbonato (CR-39).....	58
Apéndice B La luz como fenómeno ondulatorio .....	60
Apéndice C Irradiadores. ....	63
Apéndice D Cromóforos tipo Azo.....	65
Apéndice E Dosimetría de Fricke. ....	70

### **BIBLIOGRAFÍA**

Bibliografía.....	77
-------------------	----

# Introducción y Objetivos

## 1.1 Introducción

Actualmente existe un gran interés en la obtención de nuevos materiales poliméricos, así como en la modificación de los ya existentes, esto se puede llevar a cabo por diferentes métodos de injerto, tales como: la exposición a la radiación ionizante, por luz ultravioleta, o usando iniciadores químicos.

El injerto por radiación, es un método que puede lograr un gran alcance tecnológico para obtener materiales con nuevas propiedades, debido a su poder de penetración en la matriz polimérica, éste método consiste en la formación de centros activos (radicales libres), tanto en la matriz polimérica como en el monómero adicionado por medio de radiación ionizante (rayos gamma), lo cual provoca la unión de la matriz polimérica y el monómero, con ésta unión se pueden mejorar las propiedades físicas y químicas iniciales de ambos, posteriormente se inmovilizan compuestos como cristales líquidos, cromóforos, o bien compuestos para óptica no lineal.

En el presente trabajo se realizó la funcionalización del policarbonato CR-39 mediante el injerto por radiación ionizante, con cloruro de acrilóilo, lo cual permitió modificar únicamente la superficie de la matriz polimérica; con el fin de que el polímero conservara sus propiedades mecánicas y térmicas para posteriormente inmovilizar con colorantes tipo azo. Para funcionalizar el copolímero de injerto, se utilizó un nuevo cristal líquido a base de azobenceno amino-etinil sustituido que contiene una cadena lateral de polietilenglicol.

El motivo de obtener éste tipo de copolímeros es para aplicación en propiedades de óptica no lineal (ONL) de segundo orden.

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

---

### 1.2 Objetivos

Determinar las condiciones óptimas para obtener copolímeros de injerto por radiación ionizante de Cloruro de Acriloilo (AC) en Policarbonato ( CR-39 ).

Determinar las condiciones óptimas para la funcionalización del AC-g-CR-39, con nuevos cromóforos tipo azo, los cuales poseen propiedades de óptica no lineal.

Caracterizar las películas funcionalizadas por medio de métodos térmicos (Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido), métodos espectroscópicos (Infrarrojo y Ultravioleta ) y métodos de microscopía (Microscopía de Luz Polarizada y Microscopía de Fuerza Atómica).

# Generalidades

### 2.1. Polímeros y copolímeros

La copolimerización por injertos consiste en polimerizar el monómero-B, en presencia del polímero-A, de manera tal que los centros iniciadores de las reacciones de la segunda polimerización estén situados todos en el polímero original. Una forma particularmente efectiva de conseguir este resultado es someter el polímero-A a la degradación mecánica en presencia del monómero-B <sup>2</sup>.

Si las cadenas del polímero se rompen por la acción mecánica, se forman dos radicales libres en el punto de ruptura de la cadena. Estos dos radicales pueden utilizarse si se evita que se recombinen o desproporcionen uno con el otro o que sean consumidos por alguna otra impureza reactiva, como oxígeno y en presencia de un monómero vinílico. Muchos tipos de agitación mecánica, particularmente el prensado en calandria, la molienda, la compresión en estado plástico y la agitación y sacudimiento en solución, conducen a la unión química del segundo monómero y el primer polímero. Para que la degradación mecánica sea efectiva, conviene que el polímero-A tenga un peso molecular relativamente alto. Se han hecho grandes progresos en el injerto del estireno, esterres acrílicos y acrilonitrilo al caucho y a muchos elastómeros sintéticos; los monómeros vinílicos también se han injertado a la celulosa y derivados de esta, poliésteres, poliamidas, poliéteres y proteínas. Los productos resultantes combinan en forma muy interesante las propiedades de los dos compuestos.

Los trabajos sobre la radiación de injertos han progresado considerablemente, sobre todo mediante el empleo de mejores fuentes de radiación penetrante (acelerador lineal de Van de Graaff, <sup>60</sup>Co y <sup>137</sup>Cs) y por el descubrimiento de que la luz ultravioleta es capaz también de producir enlaces transversales e injertos en presencia de sensibilizadores. En muchos casos se ha reducido substancialmente la degradación indeseable del polímero-A producida por la acción de la radiación penetrante, mediante la aplicación de estabilizadores del tipo amina aromática, disulfuro aromático.

Pueden obtenerse injertos muy efectivos de todos los tipos de polímeros vinílicos si la cadena del polímero-A lleva un grupo amino aromático primario.

### 2.1.1. Polímeros

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de moléculas pequeñas llamadas monómeros, la reacción por la cual se sintetiza un polímero a partir de sus monómeros se denomina polimerización. Según el mecanismo por el cual se produce la reacción de polimerización para dar lugar al polímero, se clasifica como polimerización por pasos o en cadena. En cualquier caso, las moléculas obtenidas en la síntesis artificial de polímeros son de distinto tamaño entre sí, y por tanto de distinto peso molecular.

Por otra parte, los polímeros pueden ser lineales, formados por una única cadena de monómeros, o bien ésta cadena puede presentar ramificaciones de mayor o menor tamaño. También se pueden formar entrecruzamientos provocados por el enlace entre átomos de distintas cadenas.

La naturaleza química de los monómeros, su peso molecular y otras propiedades físicas, así como la estructura que presentan determinan diferentes características para cada polímero. Por ejemplo, si un polímero presenta un alto grado de entrecruzamientos, el material será mucho más difícil de fundir que si no presentara ninguno <sup>2</sup>.

En el caso de que el polímero provenga de un único tipo de monómero se denomina homopolímero y si proviene de varios monómeros se llama copolímero. Por ejemplo, el poliestireno es un homopolímero pues proviene de un único tipo de monómero, el estireno, mientras que si se parte de estireno y acrilonitrilo se puede obtener un copolímero de estos dos monómeros.

Finalmente, los extremos de los polímeros son distintos a los del resto de la cadena polimérica, sin embargo es mucho más importante el resto de la cadena que estos extremos debido a que la cadena es de una gran extensión comparada con los extremos.

## GENERALIDADES

---

### 2.1.2. Copolímeros

Los copolímeros son polímeros con dos tipos diferentes de monómeros de estructura química distinta, que están unidos a la misma cadena polimérica <sup>2</sup>.

En un copolímero los monómeros se sitúan en diferentes posiciones. Pueden estar alternándose, con una disposición aleatoria, partes de la cadena son formadas por monómeros de un único tipo.

La naturaleza de los copolímeros depende de la concentración relativa de los monómeros presentes, de la naturaleza de los monómeros y de la forma en la que se unan los monómeros durante el proceso de polimerización.

El proceso de copolimerización se representa de la siguiente forma:



#### 2.1.2.1. Clasificación de los Copolímeros

##### Copolímero alternado

Cuando los dos monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado, el polímero es denominado copolímero alternado.



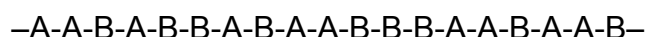
##### Copolímero en bloque

En un copolímero en bloque, todos los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el otro tipo de monómeros. Se forma a partir de dos homopolímeros unidos por sus extremos.



##### Copolímero aleatorio

En un copolímero aleatorio o al azar, los dos monómeros pueden seguir cualquier orden.





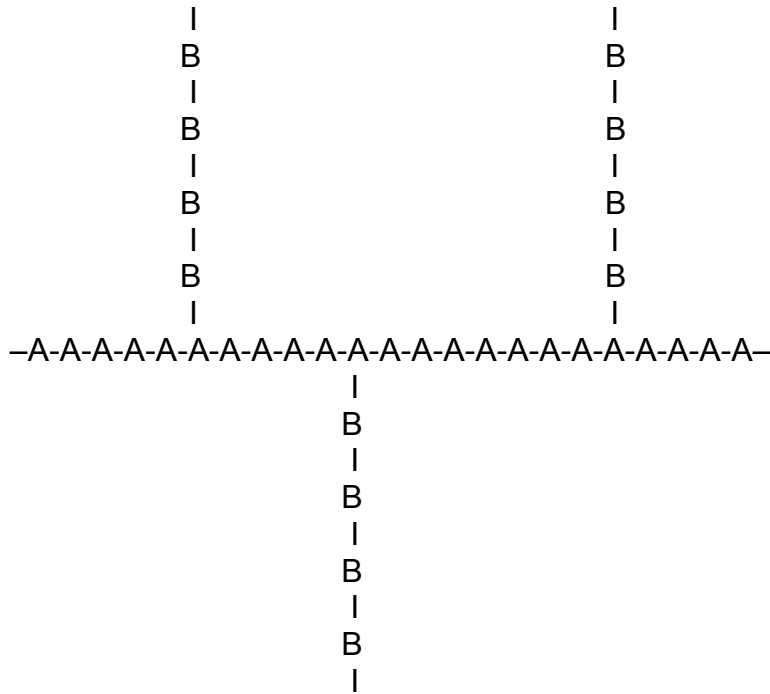
## GENERALIDADES

---

### Copolímero de injerto

Cuando las cadenas de un polímero formado a partir del monómero B se encuentran injertadas en una cadena polimérica del monómero A, tenemos un copolímero de injerto.

Los copolímeros de injerto son especialmente diseñados para productos acabados que ofrezcan una alta resistencia al impacto <sup>8</sup>.



### 2.1.2.2. Formación de Copolímeros de Injerto por radiación ionizante

#### **Método directo:**

Este método es el más simple de radiación química para producir copolímeros de injerto, en el cual se mezcla un monómero con el polímero y se irradia en presencia de aire, o mejor aún en una atmósfera inerte o al vacío. El polímero es generalmente irradiado conjuntamente con el monómero en exceso. En la polimerización de injerto vía radicales libres, la irradiación produce macroradicales PA; en el polímero PA, estos inician la polimerización del monómero B para dar un polímero injertado PA-PB. La irradiación puede generar también radicales B del monómero, iniciando la polimerización que da lugar al homopolímero –BBBBB–.

Los radicales de bajo peso molecular formados por radiólisis del polímero también pueden iniciar la homopolimerización. Está es una de las principales desventajas del método directo y como el homopolímero generalmente es un producto indeseable varias técnicas son usadas para reducir o eliminar su formación.

El injerto puede favorecerse si el polímero se trata antes de la irradiación, hinchándolo con una solución de monómero, haciendo su estructura mas libre y favoreciendo así la penetración del monómero a los centros activos de las macromoléculas en la parte interna del polímero.

La formación del homopolímero durante el injerto se puede disminuir agregando un inhibidor para el monómero, escogiendo un compuesto que es soluble en el monómero pero que no puede penetrar en el polímero.

#### **Método de preirradiación al vacío:**

En esta técnica el polímero se irradia en ausencia de aire, es decir al vacío o bajo una atmósfera de gas inerte, y el monómero desgasificado se pone en contacto con el polímero irradiado. El injerto se lleva a cabo vía macroradicales atrapados en el polímero irradiado y la homopolimerización casi no ocurre. Aunque la ausencia de homopolimerización es una ventaja, las desventajas de este método son la posible degradación del polímero y un bajo grado de injerto.

#### **Método de preirradiación en presencia de aire:**

Esta técnica también involucra la preirradiación del polímero, pero en presencia de aire u oxígeno, convirtiéndose de esa manera los macroradicales en peróxidos e hidroperóxidos. Cuando el polímero irradiado se calienta posteriormente en presencia de monómero, los peróxidos (POOP) e hidroperóxidos (POOH) se descomponen para dar macroradicales (PO) que sirven de sitios activos para la polimerización de injerto. Los peróxidos e hidroperóxidos pueden iniciar el injerto cuando se descomponen por exposición a la luz UV.

## GENERALIDADES

---

Una ventaja de este método es la posibilidad de almacenar el polímero irradiado antes de injertarlo. La desventaja de esta técnica es que los hidroxiradicales (OH) inducen la homopolimerización del monómero.

### **Injerto en fase gaseosa**

El injerto en fase gaseosa se puede llevar a cabo tanto por el método directo como por el de preirradiación. En este caso, la alta selectividad de injerto está asegurada y la formación de homopolímero se reduce al mínimo ya que la masa del monómero gaseoso es pequeña, y la energía se absorbe principalmente por el sustrato sólido. Una de las ventajas del injerto en fase gaseosa es la posibilidad de retención de la estructura morfológica del sustrato ya que el proceso se desarrolla principalmente en la superficie. La eficiencia del injerto se determina por la existencia de enlaces químicos entre el sustrato y las cadenas injertadas.

#### **2.1.2.4. Mecanismo de copolimerización por radicales libres**

En la polimerización de injerto por radicales libres, la irradiación por rayos gamma produce macroradicales PX, en el polímero PX y ambos inician la polimerización del monómero Y, para dar un polímero injertado PX - PY. La irradiación puede formar radicales Y del monómero, iniciando la polimerización que da lugar al homopolímero -YYYYY-<sup>7</sup>.

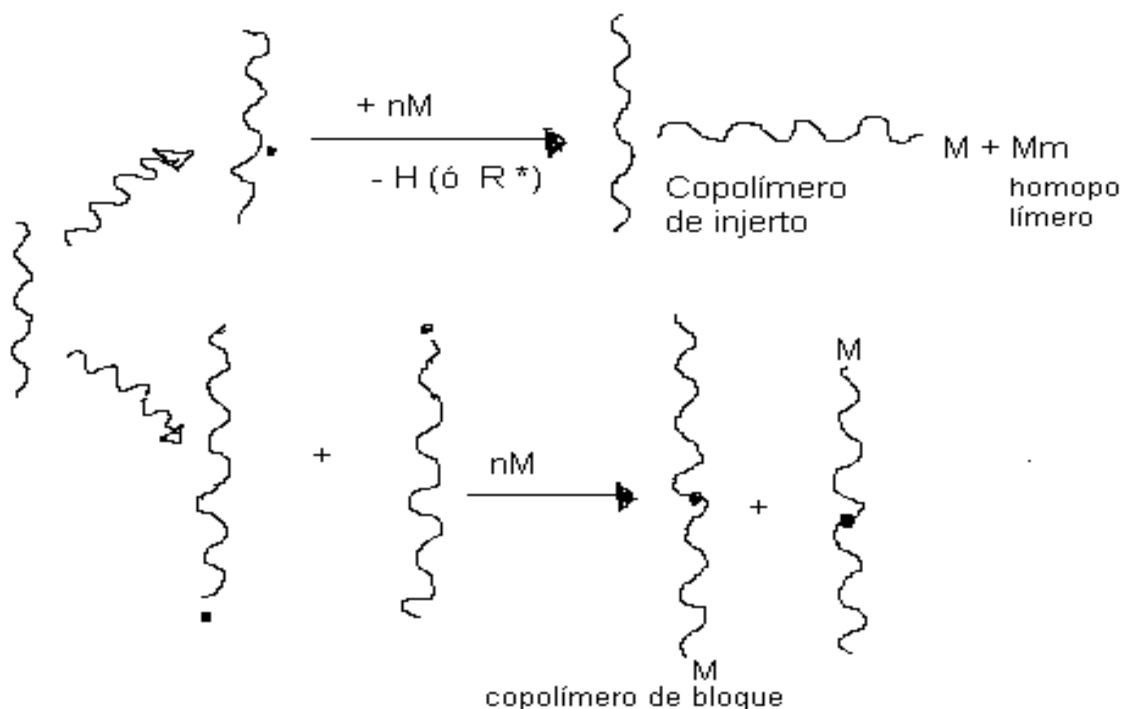
La formación del homopolímero se puede disminuir durante el injerto agregando un inhibidor para el monómero, escogiendo un compuesto que es soluble en el monómero, pero que no puede penetrar en el polímero<sup>1</sup>.

El injerto se puede favorecer si el polímero se trata antes de la irradiación, hinchándolo con una solución de monómero, haciendo su estructura más libre y favoreciendo así la penetración del monómero a los centros activos de las macromoléculas en la parte interna del polímero.

La copolimerización de injerto puede proceder por el mecanismo de radicales libres e iónico, bajo las condiciones adecuadas para el injerto, el mecanismo que opera comúnmente es el de radicales libres, cuyo mecanismo se describe a continuación.

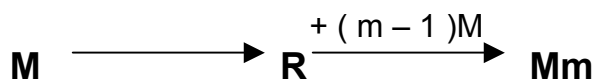
En el caso del método directo, el injerto procede de acuerdo a la siguiente secuencia:

## GENERALIDADES



Generalmente es fácil evitar que la reacción conduzca a copolímeros de bloque, porque se necesitan dosis más altas de radiación para la degradación, que para la extracción de hidrógenos de la cadena principal, por lo tanto se emplean pequeñas dosis de absorción en la obtención de un injerto<sup>3</sup>.

De manera simultánea, el monómero M sufre radiólisis y se forma el homopolímero Mm:



Si el injerto es llevado a cabo por el método de preirradiación en un medio inerte o al vacío, los radicales del polímero son estabilizados e injertados. El monómero se debe adicionar al sustrato polimérico tan pronto como sea posible después del proceso de irradiación para garantizar un máximo de retención de radicales acumulados en el curso de la irradiación.

Si el sustrato sufre irradiación previa en presencia de aire, el injerto procede sobre los radicales generados durante la irradiación del polímero. En este caso, la homopolimerización virtualmente no ocurre, excepto en el caso de transferencia de cadena al monómero o iniciación térmica.

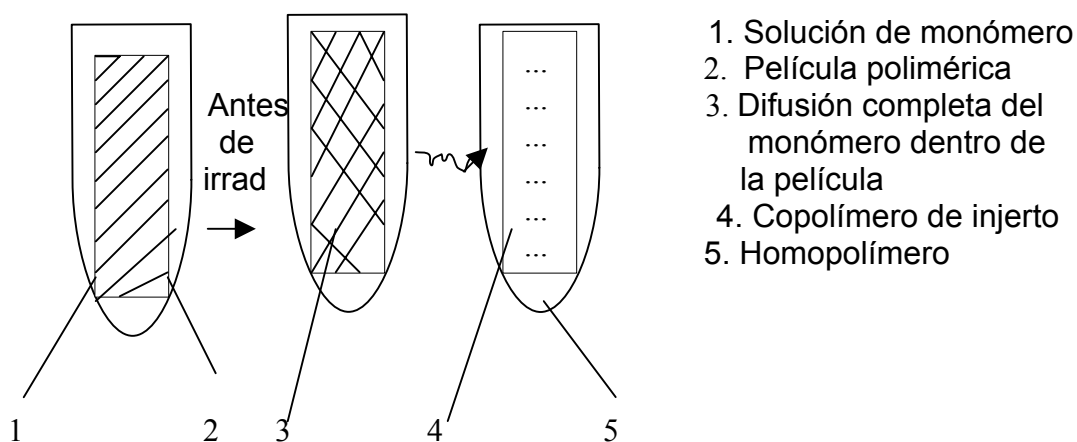
Dependiendo de la solubilidad del polímero, la difusión del monómero dentro del polímero, y la intensidad de dosis de radiación absorbida, el injerto puede ocurrir en la superficie del polímero o en toda la parte interna de éste. De aquí que el injerto en la superficie y en el volumen del polímero se pueden distinguir.

## GENERALIDADES

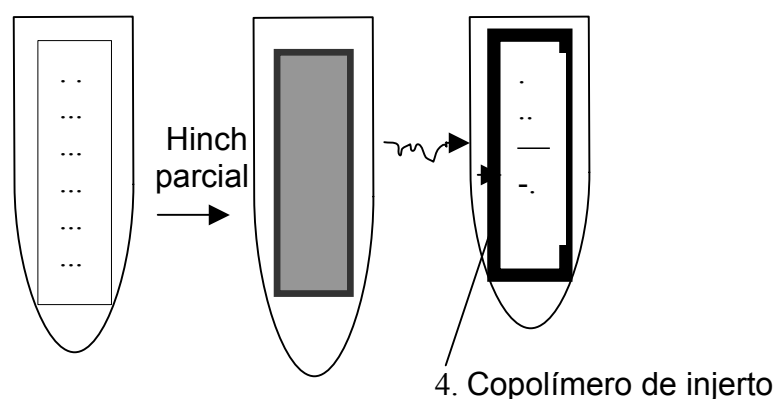
Como se muestra en la (figura 2.1 a) la película de polímero se hincha en una solución de monómero. Después de la difusión completa del monómero y su distribución uniforme en todo volumen de la película, el sistema se expone al proceso de radiación. Las cadenas se injertan del monómero al polímero, formando el copolímero de injerto y simultáneamente se forma el homopolímero en la solución.

La (figura 2.1 b) muestra el injerto en la superficie, para lo cual la película del polímero se coloca en el monómero o una solución de este y se hincha parcialmente antes de ser irradiado. El copolímero de injerto se forma sólo en la capa superficial, mientras que la parte inferior pertenece intacta.

El espesor de la capa injertada se puede controlar mediante el tiempo de hinchamiento preliminar o la intensidad de dosis <sup>21</sup>.



**Figura 2.1a** Injerto en el volumen de un monómero en una película polimérica



**Figura 2.1 b** Injerto en la superficie de un monómero en una película polimérica

## GENERALIDADES

---

Se debe evitar la formación de enlaces puente entre los homopolímeros por entrecruzamiento directo o vía unidades de cadenas de monómero, porque forma un polímero reticulado y las propiedades de este son muy distintas a las de un polímero injertado; esto se puede lograr utilizando bajas intensidades de irradiación, lo cual favorece la polimerización <sup>22</sup>.

### 2.2. Química de radiaciones en polímeros

La radiación es el proceso de transmisión de ondas o partículas a través del espacio o de algún medio; el término también se emplea para las propias ondas o partículas. Las ondas y las partículas tienen muchas características comunes; no obstante, la radiación suele producirse predominantemente en una de las dos formas: La radiación mecánica corresponde a ondas que sólo se transmiten a través de la materia, en particular sobre los polímeros. La radiación electromagnética es independiente de la materia para su propagación; sin embargo, la velocidad, intensidad y dirección de su flujo de energía se ven influidos por la presencia de materia <sup>1</sup>.

La radiación abarca una gran variedad de energías. La radiación electromagnética con energía suficiente para provocar cambios en los átomos sobre los que incide se denomina radiación ionizante. La radiación de partículas también puede ser ionizante si tiene suficiente energía <sup>10</sup>.

#### 2.2.1. Interacción de la radiación ionizante con la materia

La radiación ionizante es capaz de producir iones, de manera directa o indirecta, a su paso a través de la materia. Tiene propiedades penetrantes, que son importantes en el estudio y utilización de materiales radiactivos. Los rayos alfa de origen natural son frenados por un par de hojas de papel o unos guantes de goma. Los rayos beta son detenidos por unos pocos centímetros de madera. Los rayos gamma y los rayos X, según sus energías, exigen un blindaje grueso de material pesado como hierro, plomo u hormigón.

La radiación también puede provocar ciertas reacciones químicas y producir cambios estructurales en los materiales por donde pasa, por ejemplo, decolorar al vidrio. Las radiaciones ionizantes como los protones, deuterones, partículas alfa y neutrones, pueden producirse simultáneamente cuando una partícula de energía alta choca y rompe un átomo <sup>1</sup>.

En el siguiente cuadro se indican los efectos inmediatos sobre la materia, destacando de mayor a menor energía, lo que responde a la cuestión que le ocurre a la materia cuando es sometida a una determinada radiación, lo cual dependerá de la energía de dicha radiación.

## GENERALIDADES

RADIACION	EFEECTO
Rayos $\gamma$ y rayos c3smicos	Ionizaciones de las mol3culas
UV-Visible	Transiciones electr3nicas entre los orbitales at3micos y moleculares
Infrarrojo	Deformaci3n de los enlaces qu3micos
Microondas	Rotaciones de los enlaces qu3micos
Radiofrecuencias	Transiciones de sp3n electr3nico o nuclear en los 3tomos de la mol3cula.

Cuando la radiaci3n incide sobre una sustancia no toda ella se ve afectada; al 3tomo o conjunto de 3tomos que absorben radiaci3n se le denomina crom3foro y en cada t3cnica espectrosc3pica ser3 distinto dentro de una misma mol3cula. En las mol3culas existen tambi3n 3tomos o grupos de 3tomos que no absorben radiaci3n, pero hacen que se modifique alguna de las caracter3sticas, a tales grupos se les denomina auxocromos.

### 2.2.1.1. Interacci3n de los rayos gamma con pol3meros

Los efectos m3s comunes de radiaci3n gamma en los pol3meros son la ionizaci3n y la excitaci3n at3mica del material; menos numerosos son los cambios estructurales.

A final de cuentas, el dep3sito de energ3a en el material da lugar a una elevaci3n de temperatura.

### 2.2.2. Interacci3n de la radiaci3n gamma con la materia

Los rayos gamma son radiaciones electromagn3ticas (fotones) de longitud de onda peque1a (de  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  cm) y por lo tanto de alta energ3a, son penetrantes, capaces de atravesar l3minas de hierro o plomo de varios cent3metros de espesor. Se producen durante las transformaciones nucleares. Su longitud de onda oscila, seg3n sea el elemento de origen, de 0,05 a 4 unidades 3ngstrom. Las sustancias radioactivas emiten tres tipos de radiaciones: alfa, beta y gamma. Mientras que los rayos alfa y beta son part3culas con carga y masa que se desv3an bajo la influencia de los campos el3ctricos y magn3ticos, los rayos gamma no tienen ni carga ni masa, son radiaci3n electromagn3tica de muy corta longitud de onda, no desvi3ndose bajo la acci3n de los campos el3ctricos y magn3ticos.

### 2.2.2.1. Tipos de interacciones

Las aplicaciones de la radiación se basan en las siguientes propiedades: penetración de la materia y depósito de energía. Las radiografías, son posibles gracias a que los rayos X penetran de manera distinta los diferentes materiales. En la radioterapia se busca depositar energía en los tejidos malignos para eliminarlos <sup>10</sup>.

El origen de la radiación es atómico o nuclear, a nivel microscópico cuando la radiación penetra en un material encuentra a su paso electrones y núcleos atómicos, en términos generales las interacciones con los electrones serán mucho más abundantes que con los núcleos <sup>10</sup>.

La energía promedio necesaria para producir ionización en un elemento depende de su número atómico. En los elementos ligeros es del orden de decenas de eV; para aire se acepta el valor de 34 eV. Aunque no toda la energía se va a ionizar, esto significa que una sola radiación de energía de varios MeV es capaz de producir un total de unos 100 000 pares ión-electrón en aire.

La forma detallada en que se produce esta ionización es distinta para cada tipo de radiación y su energía. Conviene separar los tipos de radiación en cuatro grupos según su interacción con la materia: 1) las partículas pesadas cargadas positivamente, que incluyen partículas alfa, protones e iones pesados energéticos; 2) las partículas ligeras cargadas, como electrones, betas y positrones; 3) las radiaciones electromagnéticas, incluyendo rayos X y gamma; 4) los neutrones. La figura 2.2 esquematiza los rasgos principales de estos procesos.

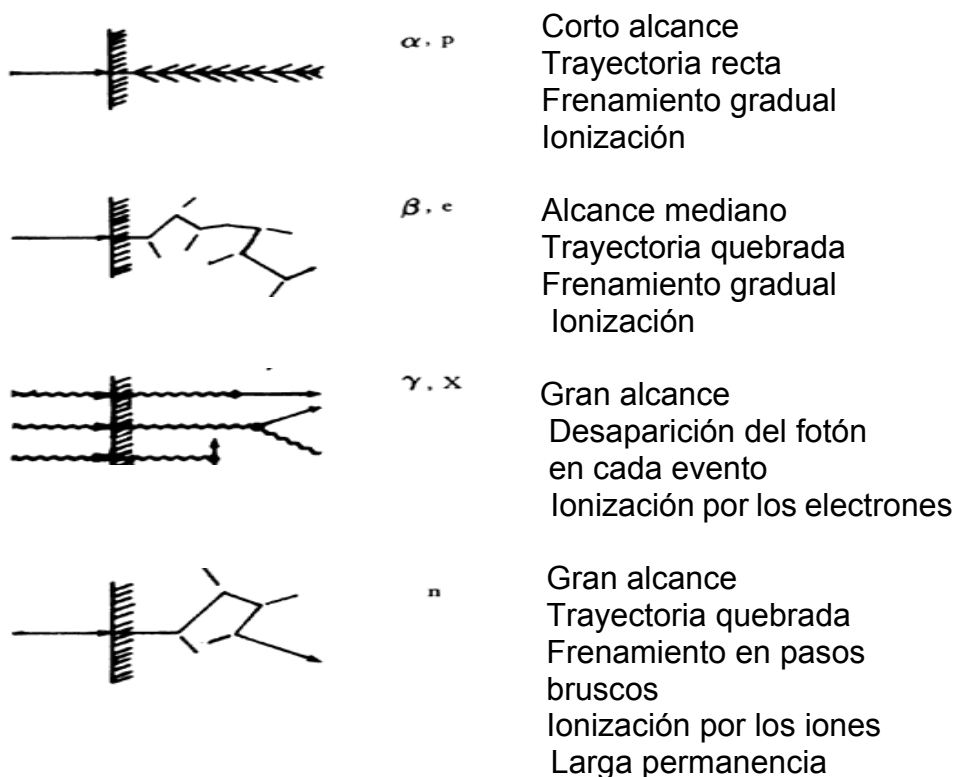


Figura 2.2. Tipos de radiación que interactúan con la materia



## GENERALIDADES

Los tres mecanismos de interacción con la materia son: efecto fotoeléctrico, efecto Compton y la producción de pares.

En el efecto fotoeléctrico el fotón se encuentra con un electrón del material y le transfiere toda su energía, desapareciendo el fotón original. El electrón secundario adquiere toda la energía del fotón en forma de energía cinética, y es suficiente para desligarlo de su átomo y convertirlo en proyectil. Se frena éste por ionización y excitación del material.

En el efecto Compton el fotón choca con un electrón como si fuera un choque entre dos esferas elásticas. El electrón secundario adquiere sólo parte de la energía del fotón y el resto se la lleva otro fotón de menor energía y desviado.

Cuando un fotón energético se acerca al campo eléctrico intenso de un núcleo puede suceder la *producción de pares*. En este caso el fotón se transforma en un par electrón- positrón. Como la suma de las masas del par es 1.02 MeV, no puede suceder si la energía del fotón es menor que esta cantidad. Si la energía del fotón original es mayor que 1.02 MeV, el excedente se lo reparten el electrón y el positrón como energía cinética, pudiendo ionizar el material. El positrón al final de su trayecto forma un positronio y luego se aniquila produciéndose dos fotones de aniquilación, de 0.51 MeV cada uno.

Cada uno de los efectos predomina a diferentes energías de los fotones. A baja energía predomina el fotoeléctrico; a energía mediana (alrededor de 1MeV) , el Compton; a energía mayor, la producción de pares <sup>9</sup>.

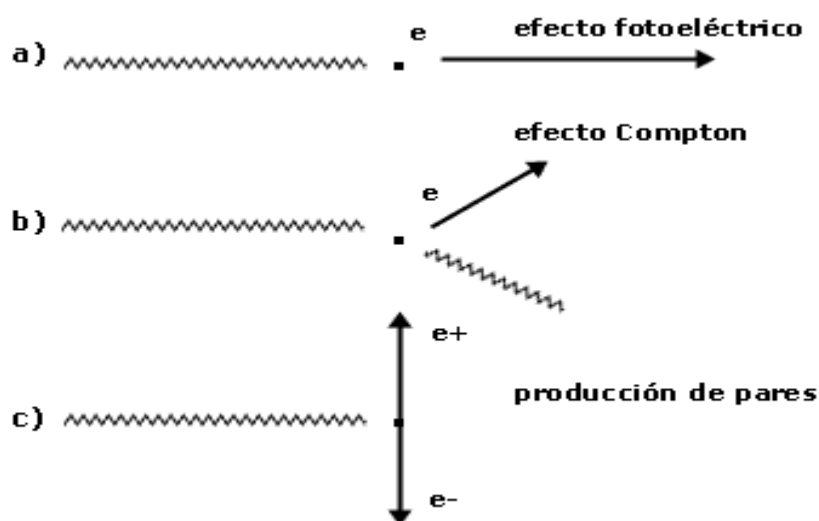


Figura 2.3 Mecanismos de interacción con la materia

### 2.2.2.2. Absorción de rayos gamma

Los rayos gamma, al no tener carga, no pueden ser frenados lentamente por ionización al atravesar un material. Sufren otros mecanismos que al final los hacen desaparecer, transfiriendo su energía, pueden atravesar varios centímetros de un sólido, o cientos de metros de aire, sin sufrir ningún proceso ni afectar la materia que cruzan. Luego sufren uno de los tres efectos y depositan allí gran parte de su energía.

Cuando se envía un haz delgado de intensidad  $I_0$  (número de fotones) de rayos gamma monoenergéticos sobre un material de espesor  $x$ , y se coloca detrás de éste un detector, como lo muestra la figura 2.4.

En el material, el haz será atenuado por las tres interacciones ya mencionadas, llegando al detector sólo la cantidad  $I$ , menor que  $I_0$ .

La atenuación obedece la ley exponencial:

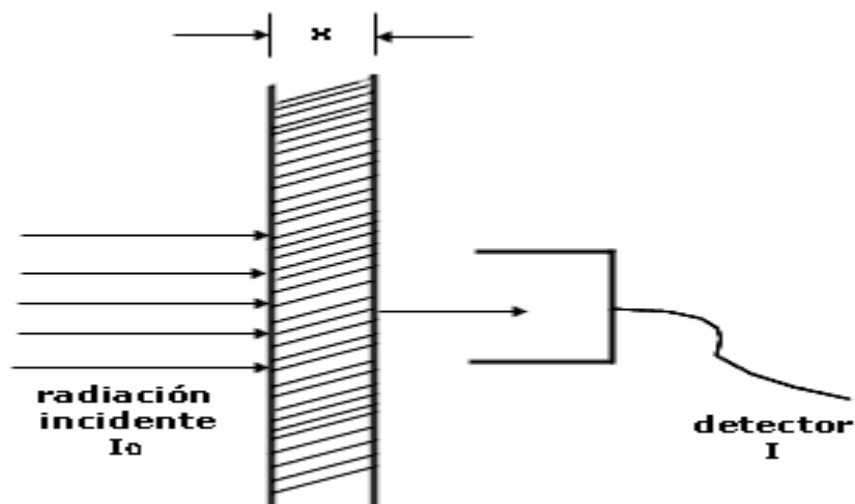
$$I = I_0 e^{-\mu x},$$

Donde:

$e$  es la base de los logaritmos naturales.

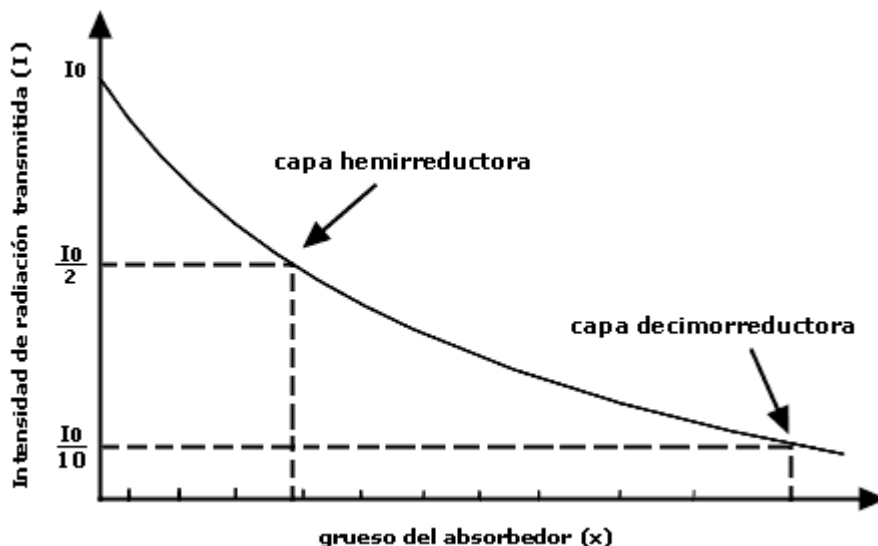
$\mu$  se llama coeficiente lineal de atenuación, se expresa en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .

$x$  es el grosor del absorbedor dado en cm.



**Figura 2.4** Experimento de transmisión de radiación. El número de radiación absorbida es  $I_0 - I$ , y depende del espesor  $x$  del absorbedor.

## GENERALIDADES



**Figura 2.5** Curva exponencial de atenuación de rayos X o gamma.  
Se indican las capas hemirreductora y decimorreductora.

La ecuación tiene la misma forma que la ley de decaimiento radiactivo. La figura 2.5 muestra una curva de atenuación típica. Cuando  $x=0$ , o sea sin absorbedor, la intensidad medida  $I = I_0$ . El valor del coeficiente lineal de atenuación  $\mu$  determina qué tan rápidamente cae la curva de atenuación. En analogía con la vida media, se puede definir la capa hemirreductora  $x_{1/2}$  como el grueso de absorbedor que reduce la intensidad inicial a la mitad. Dos capas hemirreductoras la reducen a una cuarta parte, y así sucesivamente,  $n$  capas hemirreductoras la reducen por un factor  $1/2^n$ . La capa hemirreductora está relacionada con el coeficiente lineal de atenuación según la ecuación:

$$x_{1/2} = 0.693/\mu$$

También se define la capa decimorreductora  $x_{1/10}$  como el espesor que reduce la intensidad a una décima parte. Dos de éstas la reducen a un centésimo, y  $n$  capas decimorreductoras la reducen a un factor  $1/10^n$ . La capa decimorreductora se relaciona con  $\mu$  según la ecuación:

$$x_{1/10} = 2.203/\mu$$

Una cantidad que se usa normalmente es el coeficiente másico de atenuación ( $\mu_m$ ), que se obtiene al dividir el coeficiente lineal ( $\mu$ ) entre la densidad ( $\rho$ ) del material

$$\mu_m = \mu/\rho$$

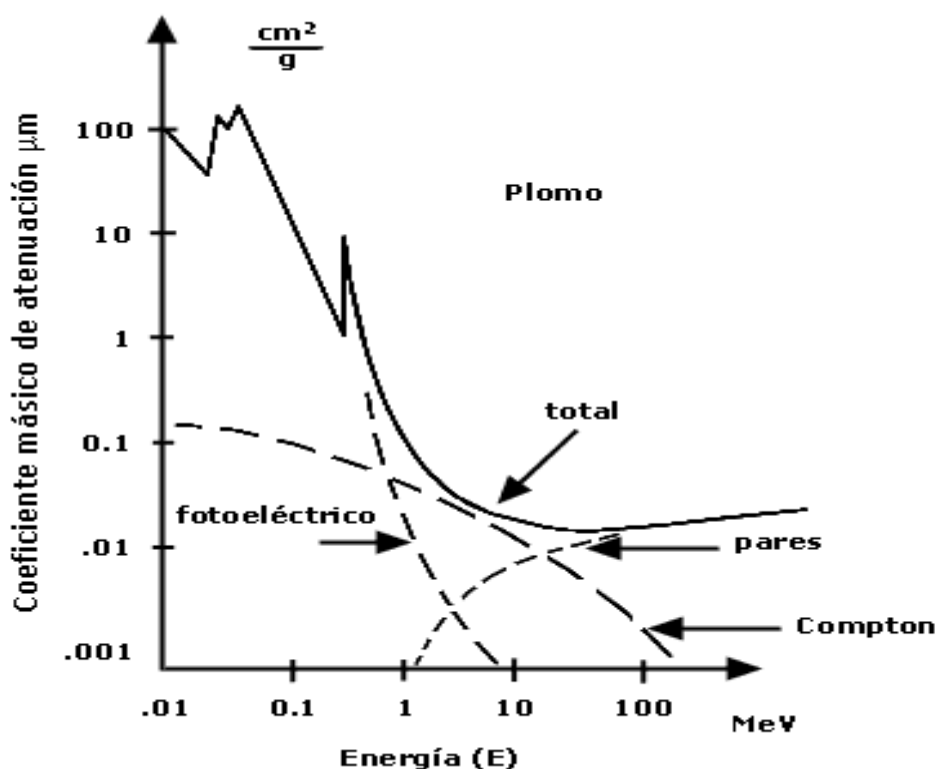
## GENERALIDADES

Las unidades de  $\rho$  son  $\text{g/cm}^3$ , las de  $\mu_m$  son  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Si se emplea el coeficiente másico de atenuación, la ley de atenuación queda en la forma:

$$I = I_0 e^{-\mu_m (px)}$$

Los coeficientes lineal y másico de atenuación difieren de un material a otro, según sean buenos o malos absorbentes de rayos gamma. También sus valores dependen de la energía de la radiación.

La figura 2.6 muestra un ejemplo de la variación del coeficiente másico de atenuación para un buen absorbente, el plomo, según la energía. Allí se puede ver también la contribución relativa que ofrecen cada uno de los tres efectos de atenuación.



**Figura 2.6** Coeficiente másico de atenuación de rayos X y gamma en plomo, según la energía del fotón.

La atenuación en un experimento implica absorción de energía sólo si se trata de efecto fotoeléctrico; en los otros dos efectos, la atenuación del haz inicial implica la absorción de sólo una parte de la energía de los fotones.

### 2.2.2.3. Espectro gamma

Cuando los rayos gamma ( $\gamma$ ) son absorbidos por la materia, su energía es transferida al absorbedor y se llevan a cabo los efectos fotoeléctrico, Compton y producción de pares. Si los rayos  $\gamma$  son absorbidos por el detector adecuado, esta energía se transforma en pulsos de corriente, cuya altura es proporcional a la energía del rayo absorbido.

Las diversas formas de radiación electromagnéticas se resumen en el llamado espectro electromagnético, dividido a su vez en diferentes bandas caracterizadas por sus frecuencias o sus longitudes de onda.

Dentro del espectro electromagnético los rayos gamma forman una parte que comprenden longitudes de onda de  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  cm, como se muestra en seguida la figura 2.7.

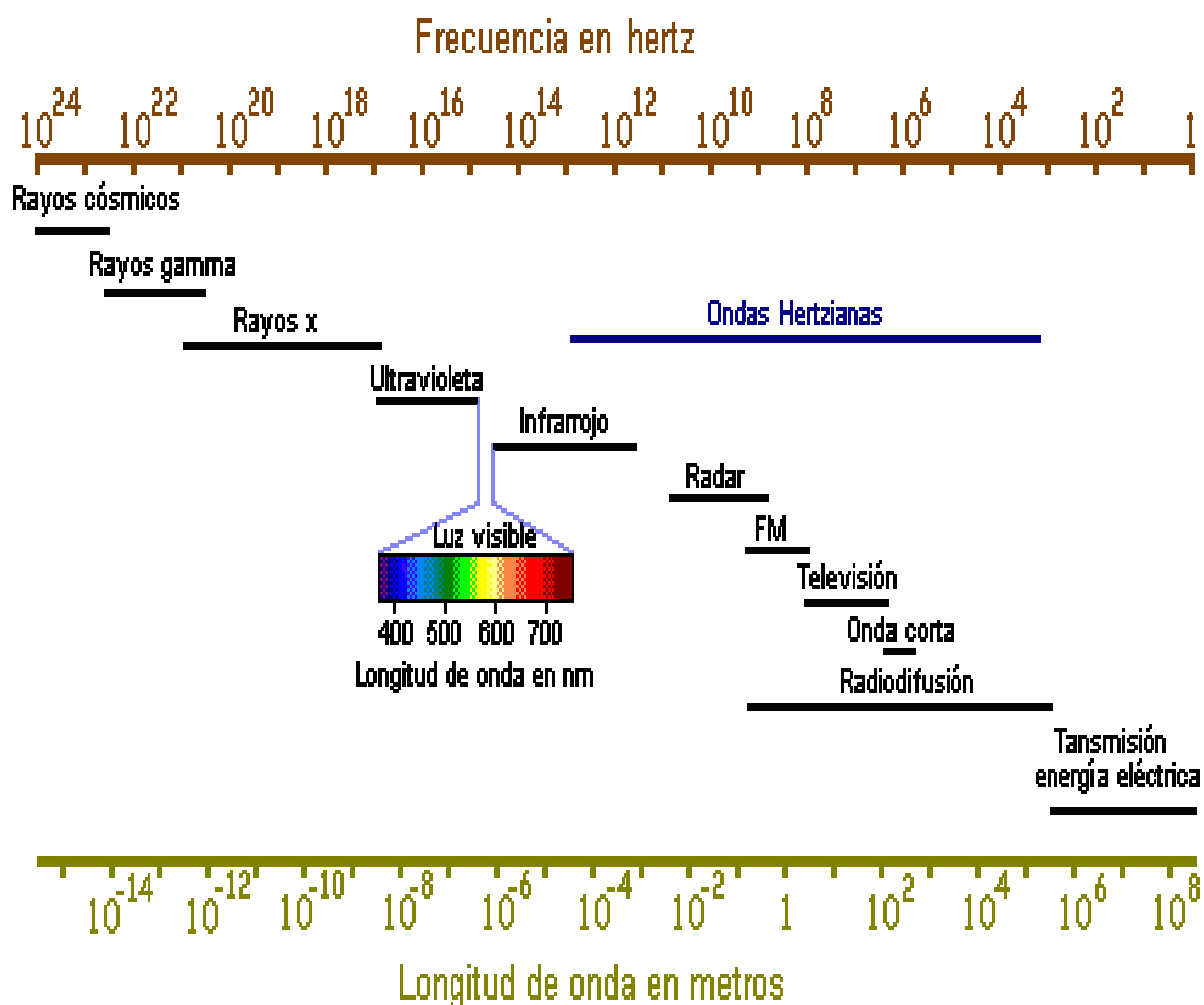


Figura 2.7 Espectro electromagnético

### 2.3. Caracterización de polímeros

La caracterización se utiliza para conocer la estructura, propiedades físicas y químicas de un polímero, permite seleccionar las condiciones más adecuadas de proceso y uso, además en cuanto a la investigación se refiere, nos permite verificar y explicar resultados obtenidos en la experimentación.

#### 2.2.1. Métodos Espectroscópicos

De una manera muy esquemática se pueden indicar como características más importantes de los métodos espectroscópicos las siguientes:

TÉCNICA ESPECTROSCÓPICA	INFORMACIÓN OBTENIDA
Rayos X	Estructura total de la molécula incluida, la estereoquímica de la misma.
Ultravioleta-Visible	Existencia de cromóforos y/o conjugación de enlace en la molécula.
Infrarrojo	Identificación de grupos funcionales.
Espectrometría de masas	Formula molecular y subestructuras a partir de los iones observados.
Resonancia magnética nuclear $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$	Comprobación de la estructura química a partir del desplazamiento químico, conectividad de carbono e hidrógeno.

El orden de estudio de las diferentes técnicas para una completa determinación estructural de una sustancia dependerá en gran medida de los objetivos perseguidos.

## GENERALIDADES

---

De una manera general podemos indicar la siguiente secuencia de estudio:

- Fórmula molecular.
- Identidad de los grupos funcionales.
- Conectividades de carbonos e hidrógenos.
- Posicionamiento de los sustituyentes y/o los grupos funcionales sobre el esqueleto carbonado (obtención de subestructuras).
- Propiedades estereoquímicas incluyendo tanto los aspectos estáticos como dinámicos.

La determinación estructura de la molécula implica el conocimiento de:

**Composición:** Átomos presentes y su proporción en la molécula, lo que se traduce en la obtención de una fórmula molecular.

**Constitución:** Uniones existentes entre los átomos, lo que se traduce en la determinación de los grupos funcionales y subestructuras presentes en la misma.

**Configuración:** Disposición espacial de los átomos en la molécula.

**Conformación:** La conformación consiste en los diferentes arreglos obtenidos por rotaciones de un enlace sencillo, se presenta en compuestos cíclicos y acíclicos<sup>23</sup>.

En compuestos acíclicos consiste en la disposición espacial de la molécula que surge debido a la posibilidad de rotación o giro de los enlaces simples en la misma.

Para compuestos cíclicos mayores de 4 carbonos, surge debido a la posibilidad de doblez en el ciclo.

### 2.3.1.1. Espectroscopia de Absorción ultravioleta y visible

La radiación ultravioleta es la radiación electromagnética cuyas longitudes de onda van aproximadamente desde los 400 nm, el límite de la luz violeta, hasta los 15 nm, donde empiezan los rayos X. La radiación ultravioleta puede producirse artificialmente mediante lámparas de arco; la de origen natural proviene principalmente del Sol.

La longitud de onda de la luz ultravioleta es menor a 0.00004 centímetros, en consecuencia su frecuencia y energía son altas; sin embargo, no traspasa los vidrios naturales.

## GENERALIDADES

---

La radiación ultravioleta puede ser dañina para los seres vivos, sobre todo cuando su longitud de onda es baja. La radiación ultravioleta con longitudes de onda inferiores a 300 nm se emplea para esterilizar superficies porque mata a las bacterias y los virus.

En los seres humanos, la exposición a radiación ultravioleta de longitudes de onda inferiores a los 310 nm puede producir quemaduras; la exposición prolongada durante varios años puede provocar cáncer de piel.

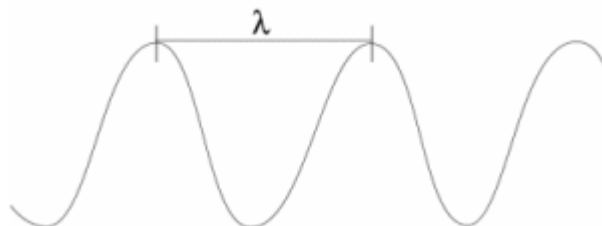
La atmósfera terrestre protege a los organismos vivos de la radiación ultravioleta del Sol. Si toda la radiación ultravioleta procedente del Sol llegara a la superficie de la Tierra, acabaría probablemente con la mayor parte de la vida en el planeta.

Afortunadamente, la capa de ozono de la atmósfera absorbe casi toda la radiación ultravioleta de baja longitud de onda y gran parte de la de alta longitud de onda.

Sin embargo, la radiación ultravioleta no sólo tiene efectos perniciosos; gran parte de la vitamina D que las personas y los animales necesitan para mantenerse sanos se produce cuando la piel es irradiada por rayos ultravioleta.

Muchas sustancias se comportan de forma distinta cuando se las expone a luz ultravioleta que cuando se las expone a luz visible. Por ejemplo, algunos minerales, colorantes, vitaminas, aceites naturales y otros productos se vuelven fluorescentes en presencia de luz ultravioleta, es decir, parecen brillar. Las moléculas de esas sustancias absorben la radiación ultravioleta invisible, adquieren energía, y se desprenden del exceso de energía emitiendo luz visible.

Toda radiación viene caracterizada por una longitud de onda ( $\lambda$ ), una frecuencia ( $\nu$ ), la constante de Planck ( $h$ ), la constante de la velocidad de la luz ( $c$ ) y la energía ( $E$ ), siendo la relación existente entre ellas:  $E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$ . Como se muestra en la figura 2.8.



**Figura 2.8** Longitud de onda ( $\lambda$ )



## GENERALIDADES

### 2.3.1.2. Espectroscopía de Absorción en el Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR)

La Espectroscopía de Absorción en el Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR) es una técnica que se emplea para investigar la estructura de los compuestos a través de sus grupos funcionales. Se basa en la interacción de la radiación electromagnética infrarroja (IR) con la materia, donde ciertas longitudes de onda corresponden a la energía de transición entre varios estados vibracional-rotacionales, siendo la intensidad de absorción una función del número de onda ( $\nu$ ) o la longitud de onda ( $\lambda$ ).

Cuando se hace pasar en forma continua un haz de radiación infrarroja a través de una muestra, algunas frecuencias se absorben, mientras otras se transmiten. Los efectos provocados por la absorción de luz infrarroja, se asocian con cambios moleculares en el movimiento vibracional de la molécula.

En el espectro producido, grupos específicos de átomos en la molécula dan señales características de absorción, lo que permite su identificación. La intensidad de absorción depende del momento dipolar de los enlaces <sup>4</sup>. La espectroscopía de infrarrojo se divide en tres regiones:

Infrarrojo cercano	14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$
Infrarrojo medio	4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$
Infrarrojo lejano	400 a 10 $\text{cm}^{-1}$

Para la caracterización de polímeros se emplea la región del infrarrojo medio, ya que en esta zona se obtienen las señales fundamentales de los grupos funcionales. Para comprender cabalmente la espectroscopía IR, primeramente es necesario entender los principios del movimiento armónico simple. Por ejemplo dos esferas, o masas, conectadas por medio de un resorte.



Los enlaces químicos se pueden comparar con el modelo de un oscilador armónico simple y su movimiento se basa en el armónico simple. Una vez puestas en movimiento las esferas comenzarán a oscilar, o vibrar de aquí para allá a lo largo del resorte, a una cierta frecuencia que dependerá de las masas de las esferas y de la rigidez del resorte.

Una esfera de masa pequeña se moverá con mayor facilidad que otra de masa mayor. Por lo tanto, las masas más pequeñas oscilan a mayor frecuencia que las masas más grandes. Cuando un objeto vibra a una cierta frecuencia y encuentra otra vibración de exactamente la misma frecuencia, la cual corresponde a la radiación infrarroja, el oscilador absorberá esa energía.

## GENERALIDADES

---

A cualquier temperatura por encima del cero absoluto, todos los pequeños osciladores armónicos simples que constituyen una molécula se encuentran en vigorosa vibración. La luz infrarroja está en el mismo rango de frecuencia que la molécula en vibración, de modo que si irradiamos una molécula en vibración con luz infrarroja, absorberá aquellas frecuencias de la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de los distintos osciladores armónicos que constituyen dicha molécula.

Cuando la luz es absorbida, los pequeños osciladores de la molécula seguirán vibrando a la misma frecuencia, pero dado que han absorbido la energía de la luz, tendrán una amplitud de vibración más grande. Esto significa que los "resortes" se estirarán más que antes de absorber la luz. La luz que no fue absorbida por ninguno de los osciladores de la molécula, es transmitida desde la muestra a un detector y una computadora analizará y determinará las frecuencias que fueron absorbidas.

Antes, sólo era posible obtener buena información irradiando la molécula con una sola frecuencia de luz IR por vez. Esto llevaba mucho tiempo porque existe una gran cantidad de frecuencias y debían realizarse muchos barridos para obtener un buen espectro. Pero ahora, gracias al sorprendente Algoritmo de la Transformada de Fourier, puede irradiarse una molécula con cada frecuencia de luz IR a la vez y obtener un espectro perfecto en sólo cuestión de segundos.

### **2.3.2. Métodos Térmicos**

Estos métodos se emplean para detectar los cambios que sufren los polímeros en función de la temperatura o el tiempo.

#### **2.3.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica en donde a la diferencia en el flujo de calor de una muestra y una referencia se le hace seguimiento en función del tiempo o la temperatura, programándose la temperatura de la muestra en una atmósfera específica.

La corriente eléctrica utilizada es medida en forma precisa, así puede obtenerse la capacidad calorífica de la muestra y los cambios que ocurren en función del tiempo o temperatura.

En la figura 2.9 se observa la curva característica correspondiente a este tipo de análisis para un polímero.

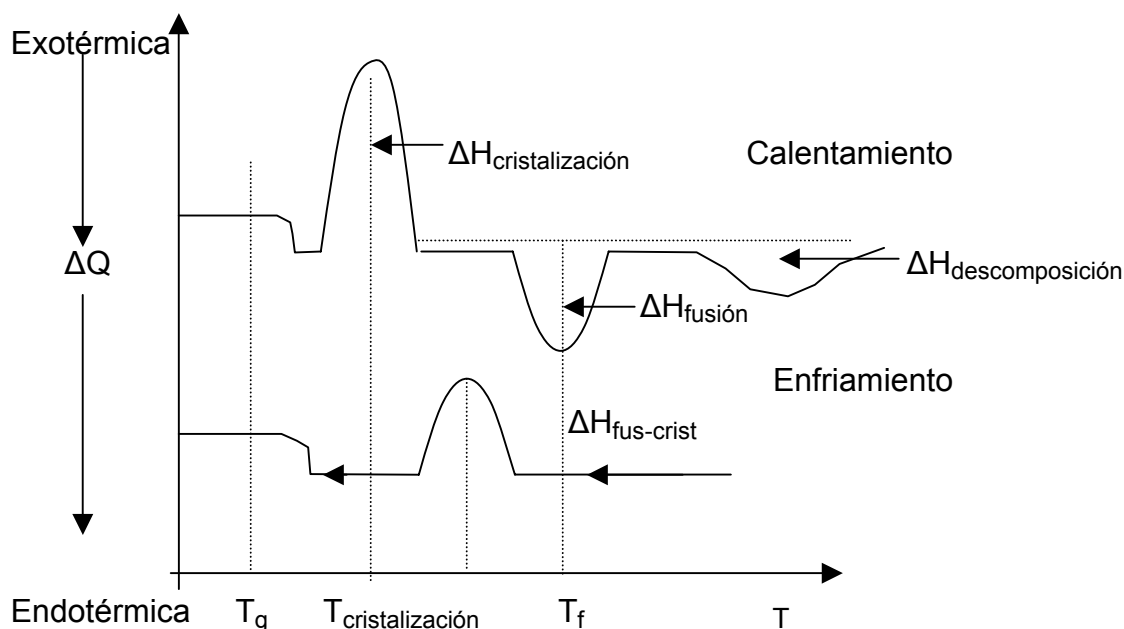


Figura 2.9 Curva característica de un DSC

### 2.3.2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es una técnica para evaluar la pérdida de masa de una muestra en función de la temperatura. Las medidas pueden efectuarse de dos maneras: isotérmica y dinámica. En el primer caso, la muestra se mantiene a una temperatura y varía el tiempo de calentamiento y la atmósfera de prueba; en el segundo, la temperatura va aumentando y se varía la rapidez de calentamiento o el perfil de incremento (generalmente lineal), así mismo es posible cambiar la atmósfera. La técnica se aplica principalmente para conocer la estabilidad térmica de la muestra, así como la determinación de compuestos volátiles y cinéticas de reacción<sup>5</sup>.

### 2.3.3. Métodos de Microscopía

Éstos métodos se emplean para la explicación de las propiedades ópticas de los cristales, en donde es importante tener en cuenta que las direcciones de vibración y de propagación son perpendiculares. Esto es estrictamente cierto para todos los medios isótropos, pero en determinadas condiciones de los anisótropos, el ángulo puede ser diferente de los 90 grados, sin embargo, se puede considerar que ambas son siempre perpendiculares (aceptar esto simplificará en gran medida las explicaciones sin que se afecten la esencia de los conceptos).

## GENERALIDADES

Por otra parte, es igualmente importante recordar que la propagación es un simple resultado de la vibración y por tanto será esta la que condicione a aquella. Existen métodos para explicar dichas propiedades ópticas, tales como: Microscopía de luz polarizada y la Microscopía de fuerza atómica (AFM).

### 2.3.3.1. Microscopio de luz polarizada

El microscopio petrográfico utiliza luz polarizada (producida por lente polaroide llamado polarizador), a este tipo de luz se le denomina PPL (luz polarizada plana), dicho microscopio se muestra en la figura 2.10. Para determinadas propiedades se emplea un segundo lente polaroide (llamado analizador), se representa como XPL (luz polarizada cruzada).

El tipo de iluminación también varía dependiendo de las propiedades a analizar. Cuando el condensador no está incorporado los rayos recorren todos caminos paralelos y se habla de iluminación ortoscópica, por el contrario cuando el condensador se encuentra incorporado la iluminación es convergente y se la denomina conoscópica. El tamaño límite para que los cristales sean visibles en este microscopio es del orden de 10 micras. Por debajo de este límite la identificación de materiales se realiza por las técnicas submicroscópicas, tales como los microscopios electrónicos <sup>12</sup>.

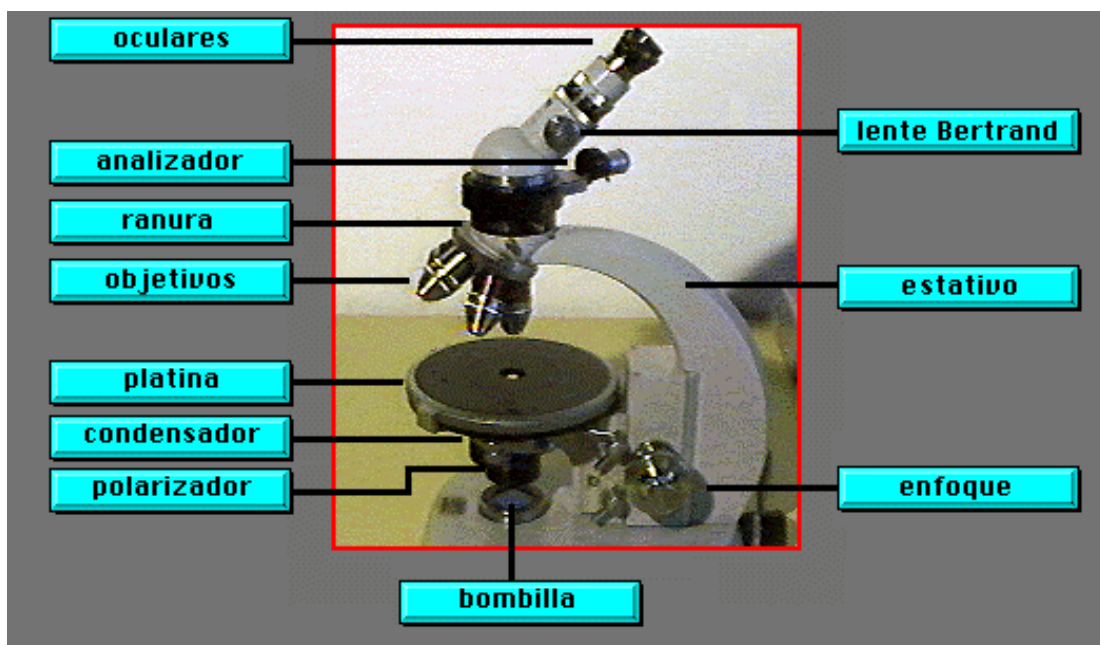


Figura 2.10 Microscopio petrográfico

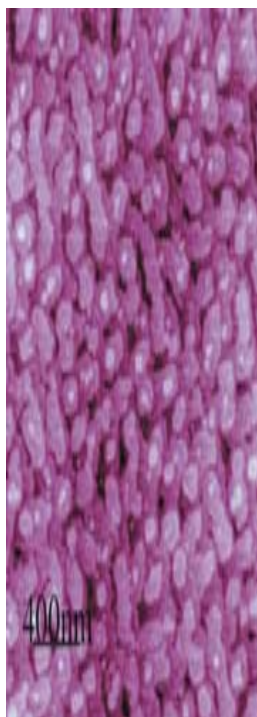
### 2.3.3.2. Microscopio de fuerza atómica

Permite visualizar los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar, mediante una aguja minúscula (de 5 nanómetros) llamada cantilever, que va recorriendo a cierta distancia la superficie de un material y midiendo la fuerza de los átomos del material.

La ventaja que presenta la microscopía de fuerza atómica es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano de la muestra y resolución atómica en la dirección perpendicular a la misma. La técnica es muy versátil y permite medir fuerzas de diverso origen que informan sobre propiedades funcionales tales como la conductividad eléctrica, el magnetismo o la respuesta de un material a un campo eléctrico.

En la figura 2.11, se muestra un ejemplo de AFM del material superconductor de bario utilizado para desarrollar cables superconductores de alta potencia.

Algunos usos del AFM es para estudiar por ejemplo la lámina delgada de manganita de lantano, material usado en dispositivos magnetoelectrónicos y el análisis estructural y funcional de poli(isocianuros), polímeros que se usarán como nanohilos conductores <sup>11</sup>.



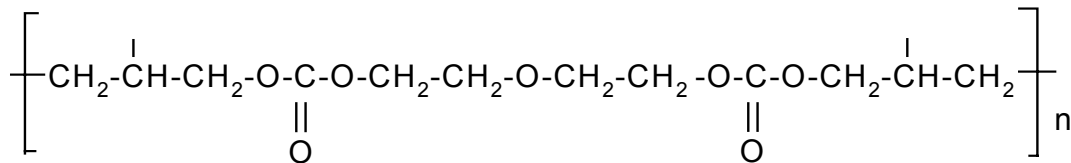
**Figura 2.11** Material superconductor de bario.

# Desarrollo Experimental

### 3.1 Materiales

Se utilizaron películas de policarbonato alifático (PC), el dietilenglicol bis alil dicarbonato, conocido comercialmente como CR-39 (Apéndice A). El proveedor de este tipo de PC es Pershore (Inglaterra).

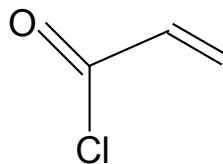
La estructura molecular del PC es la siguiente:



El PC tiene una Tg 52°C y su densidad es de 1.31 g/cm<sup>3</sup>.

Las películas utilizadas tienen un espesor promedio de 0.25 mm y se cortaron con dimensiones de 1 cm de ancho por 5 cm de largo, las cuales para poder ser utilizadas, se lavan previamente con metanol y se secan a vacío.

El monómero utilizado es el cloruro de acrililo (AC), el cual se seca y destila a vacío para eliminar inhibidor, impurezas y principalmente humedad. El proveedor de este monómero es Aldrich Chemical. La estructura química del cloruro de acrililo es:

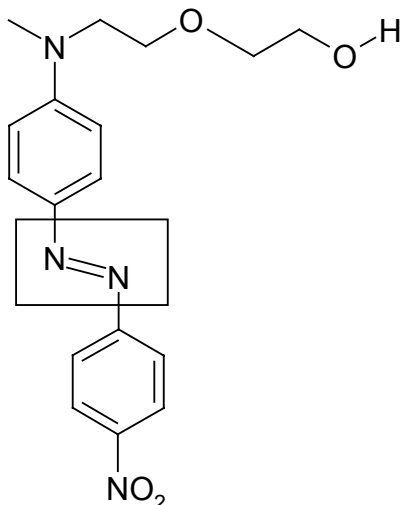


Punto de ebullición de 72–76°C, densidad es de 1.114 g/cm<sup>3</sup> y con una pureza de 96%.

Para funcionalizar los copolímeros de injerto se sintetizaron nuevos colorantes tipo –Azo, en particular para este trabajo de investigación se utilizó un nuevo colorante, el N-metil-N-{4-[(E)-(p-nitrofenil)diazetil]fenil}-N-(3-oxahexan-5-ol-1-il)amina, denominado RED-PEG2OH, cuya estructura química es:

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

---



El RED-PEG2OH es un cromóforo del tipo azo, este tipo de compuestos azo presentan isómeros cis-, trans-, cuando se trata de cromóforos que tienen grupos polares en la estructura, ésta se da de manera simultánea e instantánea. Este cromóforo presenta propiedades de fotocromismo, es decir, que puede modificar su absorción en función de la irradiación con luz visible.

Las películas que se obtuvieron del AC-g-PC esterificadas con RED-PEG2OH son transparentes y presentan un color rojo oscuro, este color varía dependiendo la concentración que tenga el RED-PEG2OH, siendo más intenso este color a concentraciones más altas de RED-PEG2OH inmovilizado en la superficie del copolímero de acrilato.

A fin de comprobar la propiedad de fotocromismo, se irradió una muestra de AC-g-PC (I=4.4 kGy/h, 30% AC/tolueno, D=2 kGy, T=25 °C, [RED-PEG2OH]=0.02 M, con 1% de RED-PEG2OH inmovilizado del 16.6 %), con una lámpara de luz UV de presión media, en atmósfera de argón, para evitar la foto-oxidación.

La masa molecular del RED-PEG2OH es de 344 g/mol y punto de fusión de 103 °C.

Los disolventes utilizados son: dicloroetano, tolueno, cloroformo y metanol; los cuales se secan con CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> y Na respectivamente, posteriormente se realiza una destilación simple. El proveedor de estos disolventes es J. T. Baker

Los copolímeros de injerto, se realizaron empleando el método directo, utilizando una fuente de rayos  $\gamma$  de <sup>60</sup>Co (Gamma Beam 651PT de Nordion, Canadá), con una actividad de 26 157 Ci (marzo 2005), con intensidades de 4.4 kGy/h y 0.37 kGy/h, variando la dosis absorbida.

### 3.2. Pruebas de hinchamiento

Estas pruebas se realizan con el fin de conocer el disolvente adecuado para hinchar la matriz polimérica, facilitando la difusión del monómero en el proceso de injerto, y para saber el tiempo necesario en que las películas deben de permanecer en el disolvente. Estas pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

Las sustancias puras y soluciones que se utilizaron son:

- 1.-Cloruro de Acriloilo (puro)
- 2.-Cloroformo (puro)
- 3.-Cloroformo-Cloruro de Acriloilo, concentración 10% en volumen de AC en  $\text{CHCl}_3$ .
- 4.- Cloroformo-Cloruro de Acriloilo, concentración 20% en volumen de AC en  $\text{CHCl}_3$ .
- 5.- Cloroformo-Cloruro de Acriloilo, concentración 30% en volumen de AC en  $\text{CHCl}_3$ .
- 6.- Cloroformo-Cloruro de Acriloilo, concentración 50% en volumen de AC en  $\text{CHCl}_3$ .
- 7.- Tolueno (puro)
- 8.- Tolueno-Cloruro de Acriloilo, concentración 30 %.

El hinchamiento se realizó mediante los siguientes pasos:

- a) Cortar las películas de PC de 1 cm de ancho por 5 cm de largo.
- b) Pesar la película de PC.
- c) Colocar la película en 50 ml de la solución que se va a utilizar para el registro del hinchamiento. en ese momento se empieza a tomar el tiempo.
- d) Después de 15 minutos, sacar la película de PC, secarla con papel y volverla a pesar.
- e) Sumergir la película en la solución, esperar 15 minutos y volver a pesar.
- f) El paso d y e se repitieron hasta que el peso de la película de PC permaneció constante (esto puede llegar a durar, hasta 48 horas).



## DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

g) Calcular el porcentaje de hinchamiento mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Hinchamiento} = \left( \frac{M_f - M_i}{M_i} \right) 100$$

**donde:**  $M_f$  = masa final

$M_i$  = masa inicial

h) Graficar % de hinchamiento = f (tiempo) (el % de hinchamiento máximo se obtiene cuando aparece la meseta).

### 3.3. Preparación de los copolímeros de injerto de AC-g-PC por el método directo

En trabajos previos se encontró que el mejor método para obtener copolímeros de injerto con acrilatos funcionales era el método directo<sup>21</sup>.

Para evitar la formación de peróxidos y/o hidroperóxidos, fue necesario eliminar la humedad, el oxígeno e impurezas contenidas en el aire a través del proceso de degasificación, el cual consiste en congelar con nitrógeno líquido el sistema película-solución, y una posterior eliminación del aire residual, mediante una línea de vacío, este proceso se repite como mínimo cinco veces. Finalmente se sellan las ampollas. El proceso de degasificación es el paso inicial para la aplicación del método de irradiación para obtener el copolímero de injerto.

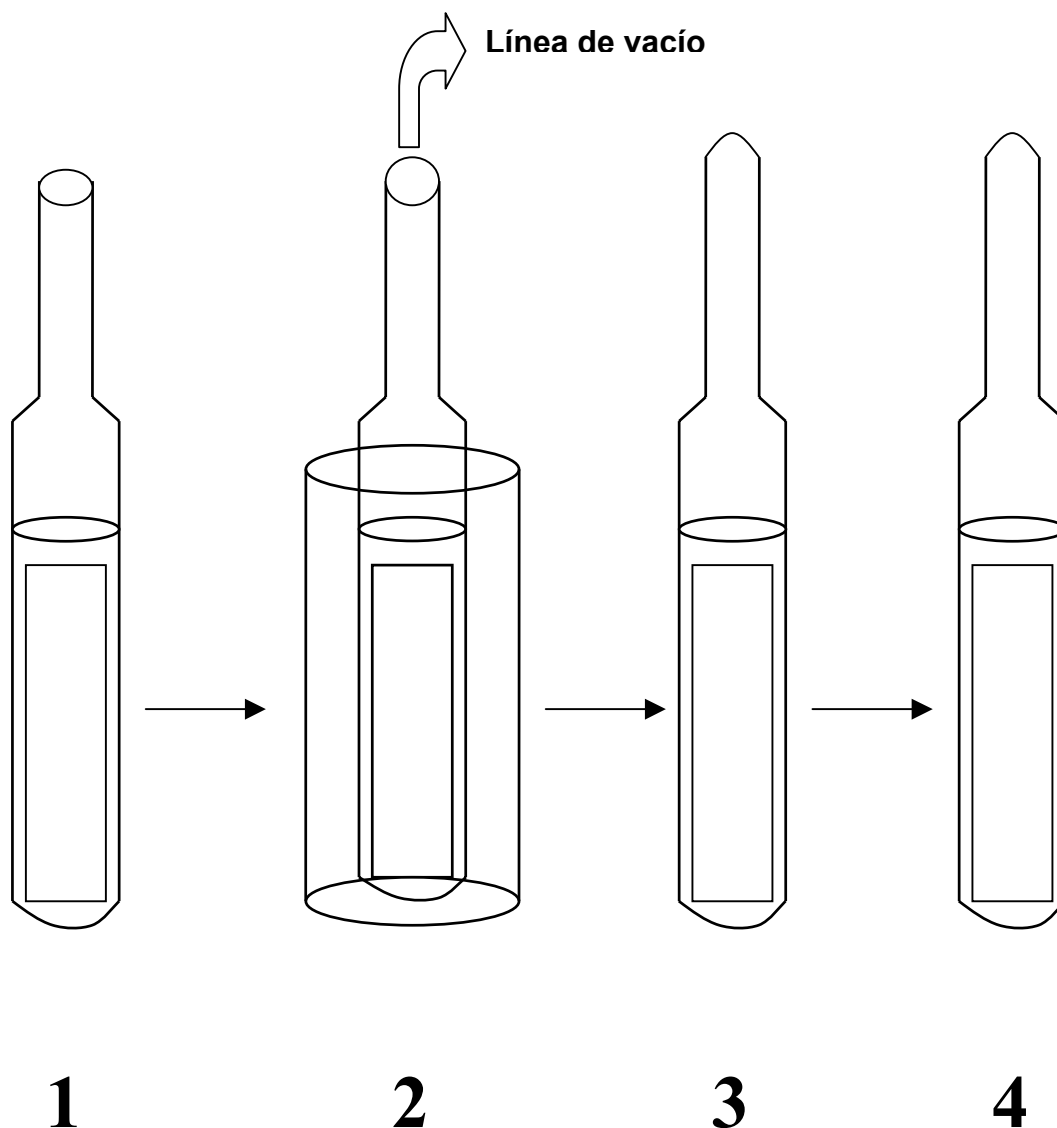
La formación de los copolímeros de injerto empleando el método directo, se muestra en la figura 3.1 e implica los siguientes pasos:

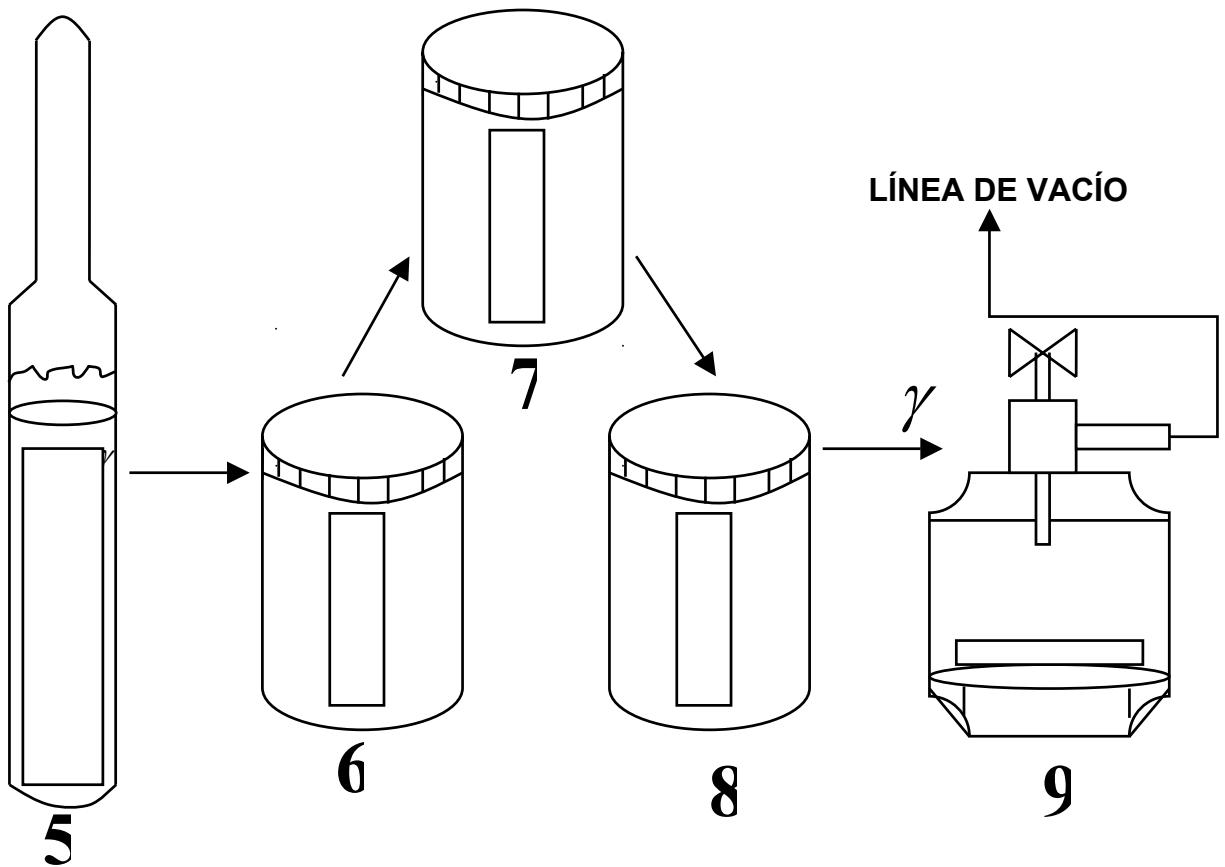
- Lavar las películas de PC con metanol y secarlas perfectamente para eliminar el disolvente.
- Pesar la película de PC y colocarla en una ampollita.
- Colocar el disolvente y el monómero en la ampollita, variando la concentración de monómero en el disolvente.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

- d) Colocar la ampolleta en la línea de vacío, congelándola con  $N_2$  (líquido) para sólo extraer el oxígeno y por último sellarla.
- e) Irradiar la ampolleta con radiación  $\gamma$  de una intensidad determinada a cierta dosis.
- f) Abrir la ampolleta, extraer la película y colocarla en un frasco con dicloroetano, agitando aproximadamente por 24 horas, para retirar el homopolímero adherido a la película.

### Método directo en fase líquida





**Figura 3.1** Esquema de la preparación de muestras por método directo

1. Película de PC en contacto con la solución de AC-disolvente.
2. Desgasificación y sellado de la ampolleta.
3. Hinchamiento de la película de PC.
4. Irradiación y formación de centros activos.
5. Extracción de la película irradiada.
6. Lavado de la película con dicloroetano.
7. Esterificación con metanol o RED-PEG2OH y trietilamina (catalizador).
8. Lavado con metanol.
9. Secado a vacío.

### 3.4. Esterificación con Metanol

La esterificación con metanol se realiza para encontrar la intensidad óptima, tanto para el monómero, como para el polímero.

Para dicha esterificación se realiza lo siguiente:

- a) Sacar la película del dicloroetano y colocarla en una solución de metanol.
- b) Agregar unas gotas de trietilamina, dejar la película en la solución aproximadamente por 48 horas con agitación.
- c) Sacar la película del metanol y secarla a vacío por 24 horas.
- d) Pesar la película.
- e) Calcular el % de injerto por medio de gravimetría, utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Injerto} = \left( \frac{M_f - M_i}{M_i} \right) 100$$

donde:  $M_f$  = masa final  
 $M_i$  = masa inicial

### 3.5. Esterificación con RED-PEG2OH

Para la esterificación se realiza lo siguiente:

- a) Sacar la película del dicloroetano y colocarla en una solución que contiene RED-PEG2OH disuelto en dicloroetano.

De trabajos previos se sabe que las mejores concentración de RED-PEG2OH disuelto en dicloroetano es de 0.01 M a 0.04 M<sup>16</sup>.

- b) Agregar unas gotas de trietilamina a la solución de RED-PEG2OH en dicloroetano, dejar la película en la solución aproximadamente por 48 horas con agitación.
- c) Extraer la película de la solución anterior y sumergirla en metanol, añadiendo unas gotas de trietilamina, agitar por 24 horas.

Nota: se realizó una re-esterificación con metanol, para asegurar la eliminación de sitios activos.

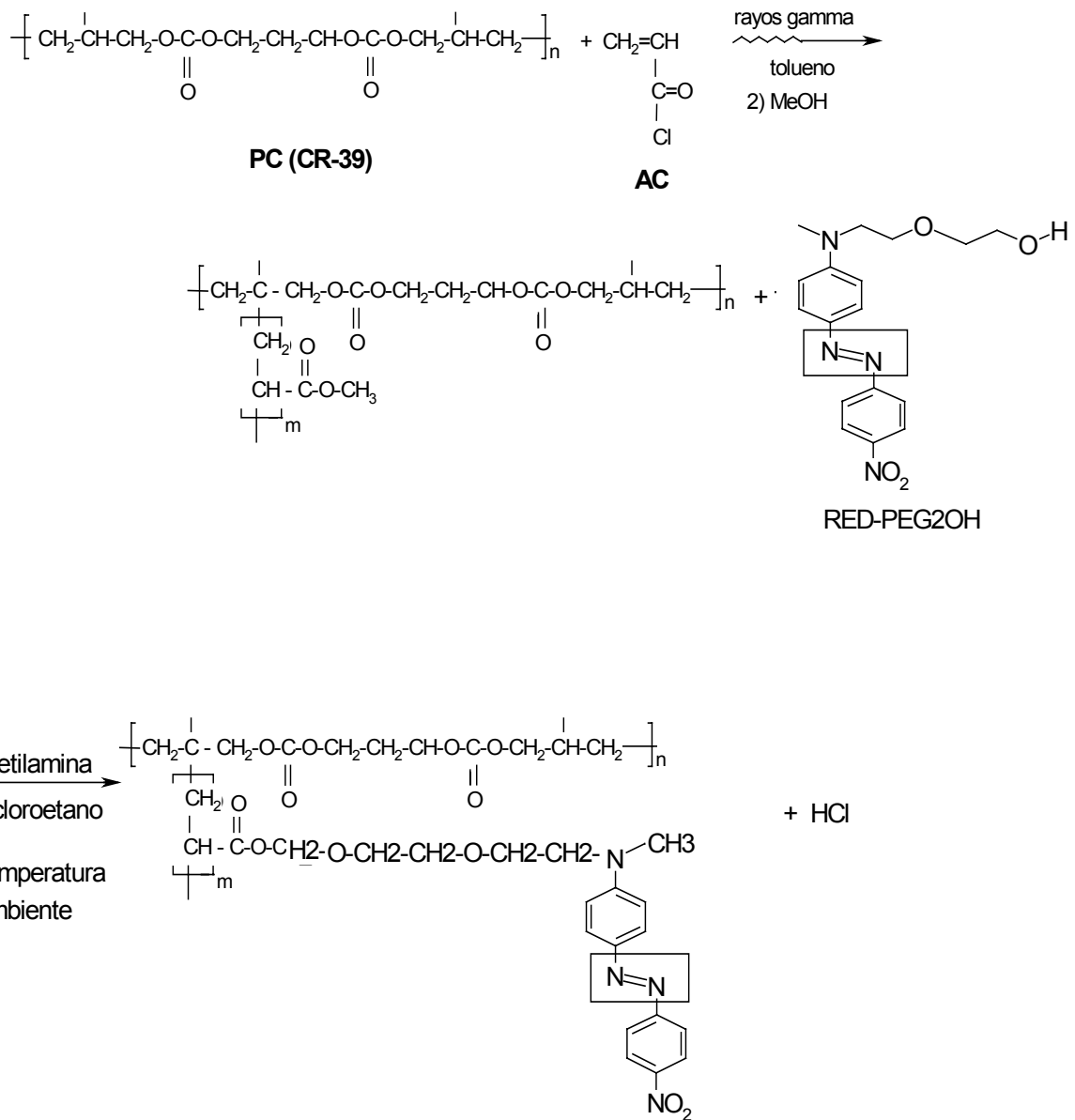
- d) Sacar la película del metanol y secarla a vacío por 24 horas.
- e) Pesar la película.
- f) Calcular el % de injerto por medio de gravimetría, utilizando la siguiente fórmula.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

$$\% \text{ Injerto} = \left( \frac{M_f - M_i}{M_i} \right) 100$$

donde:  $M_f$  = masa final  
 $M_i$  = masa inicial

A continuación se muestra el proceso de reacción propuesto de copolímero de injerto de AC-g-PC esterificado con Metanol



### 3.6. Caracterización de las películas de PC(CR-39), injertadas con cloruro de acrililo y funcionalizadas con RED-PEG2OH

Se caracterizaron la películas por las siguientes técnicas:

#### Métodos Térmicos

1) Calorimetría Diferencial de Barrido. Se utilizó un calorímetro de marca TA instruments modelo DSC-2010, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, empezando en una temperatura de -10°C a 290°C, el equipo pertenece al Instituto de ciencias Nucleares.

2) Análisis Termogravimétrico. Se utilizó un analizador termogravimétrico de marca TA instruments modelo TGA Q50, se realizó un calentamiento de temperatura ambiente a 500°C, el equipo pertenece al Instituto de Ciencias Nucleares.

#### Métodos Espectroscópicos

1) Infrarrojo (FTIR). Se utilizó un espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformadas de Fourier, marca Perkin Elmer modelo Paragon 500, se empleó una placa de selenuro de zinc en la cual, se colocó la película y se ejercía presión, el instrumento pertenece al Instituto de Ciencias Nucleares.

2) Ultravioleta. Se utilizó un espectrofotómetro de UV-Visible de marca Varian modelo Cary 100, se trabajó con la película adherida a una placa de cuarzo, con una longitud de onda de 200cm<sup>-1</sup> a 700cm<sup>-1</sup>, esto se realizó después de que la película se irradió con una lámpara de UV, a diferentes tiempos, el instrumento pertenece al Instituto de Ciencias Nucleares.

#### Métodos de Microscopía

1) Microscopio de Luz Polarizada. Se utilizó un microscopio de marca Olympus, se trabajó con la película colocada entre dos portaobjetos, y se realizó el calentamiento de temperatura ambiente hasta 250°C, con una rapidez de calentamiento de 10°C/min, el instrumento pertenece al Instituto de Ciencias Nucleares.

2) Microscopio de Fuerza Atómica. Se utilizó un Microscopio de marca Digital Instruments modelo Nanoscope Multimode, con una punta piramidal se realizó el barrido en la superficie, el instrumento pertenece al Instituto de Química.

# Resultados y Análisis de Resultados

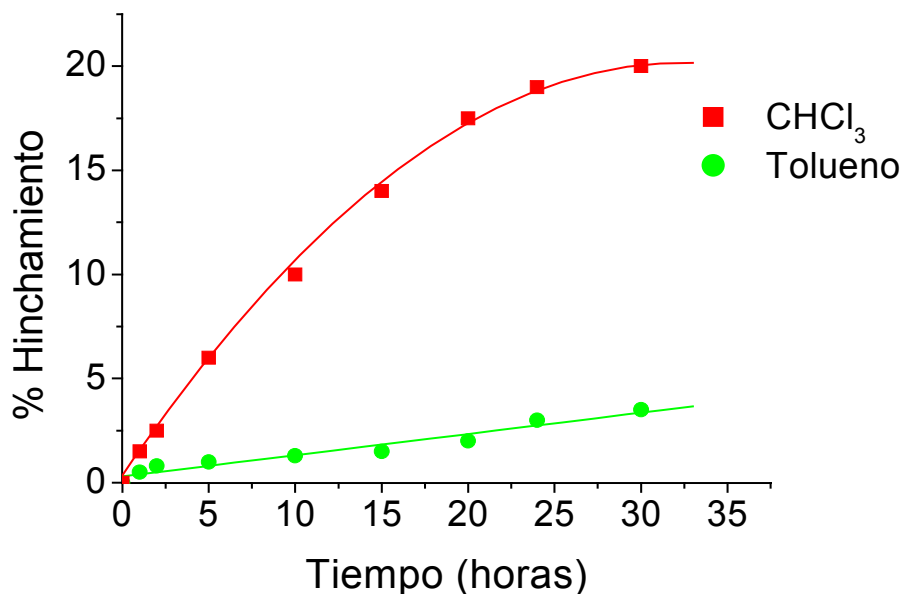
### 4.1 Pruebas de hinchamiento

El hinchamiento del polímero en la solución monómero-disolvente es efectiva en la polimerización de injerto por medio radiación, debido a la cercanía de las moléculas del monómero dentro de la matriz polimérica hinchada hacia los centros activos de la iniciación del injerto. La polimerización de injerto por el método de irradiación, usando monómero puro está restringida por la indeseable homopolimerización del monómero, la contribución de este proceso es menor e insignificante con el decremento de la concentración del monómero. Debido a esto es indispensable estudiar el comportamiento del hinchamiento de la matriz polimérica, en este caso el PC, en la mezcla monómero-disolvente a temperatura ambiente, y así evaluar la difusión que hay del monómero en el polímero hinchado en igualdad de condiciones a las que se efectuarán la reacción de copolimerización de injerto.

De trabajos anteriores fue posible determinar que el disolvente que mejor hincha al PC es el cloroformo, obteniendo un hinchamiento máximo del 35 % en este disolvente puro, sin embargo, se quiso estudiar el comportamiento del PC en un disolvente que prácticamente no lo hinche, como fue el caso del tolueno, eligiendo como concentración máxima del cloruro de acrililo el 30 % en cada uno de estos disolventes, debido a que a esta concentración no se observa la formación del homopolímero.

En la figura 4.1 es posible observar el porcentaje de hinchamiento en función del tiempo a temperatura ambiente, del PC en dos soluciones al 30 % de cloruro de acrililo en cloroformo y tolueno. En esta figura se observa claramente como en el sistema Cloruro de Acrililo/Cloroformo, el PC presenta un mejor hinchamiento, cerca del 20 %, siendo muy pequeño, alrededor del 5 % en el sistema Cloruro de Acrililo/Tolueno. Nuestro objetivo es obtener un copolímero de injerto del cloruro de acrililo en el PC en la superficie, por ello es deseable que el hinchamiento sea pequeño, para asegurar que sólo se modificará la superficie con esta reacción. Con un mínimo hinchamiento aseguramos que existe la mínima difusión en la matriz polimérica del sistema monómero/disolvente. Considerando lo anterior, se eligió trabajar empleando el sistema Cloruro de Acrililo/Tolueno al 30%, para estudiar la formación del copolímero de injerto del Cloruro de Acrililo en PC. En ambos casos no se observó cambio en la transparencia ni deterioro del PC.

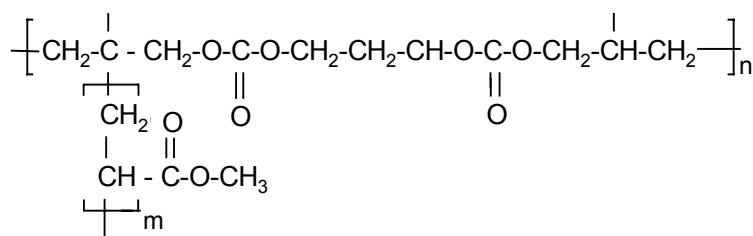
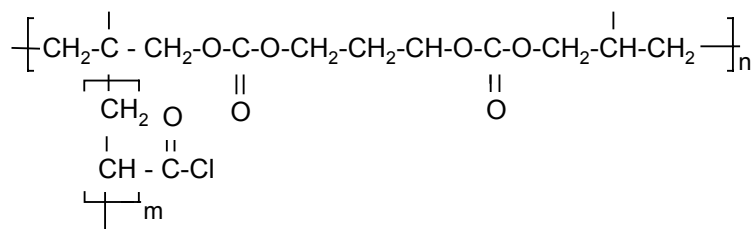
## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS



**Figura 4.1** Hinchamiento del PC en el sistema Cloruro de Acriloilo/Disolvente al 30 % a temperatura ambiente

### 4.2 Formación del copolímero de injerto AC-g-PC

Se estudió la copolimerización del cloruro de acrililo en policarbonato, esterificándolo con metanol, para determinar de manera indirecta el porcentaje de injerto de este sistema, debido a que el cloruro de acrililo es muy higroscópico, por lo que absorbe mucha humedad del ambiente, al esterificarlo con el metanol, se sustituye el  $-Cl$  del cloruro de acrililo por el  $-OCH_3$ , siendo la masa molecular prácticamente igual (35 del cloro por 31 del  $-OCH_3$ ).

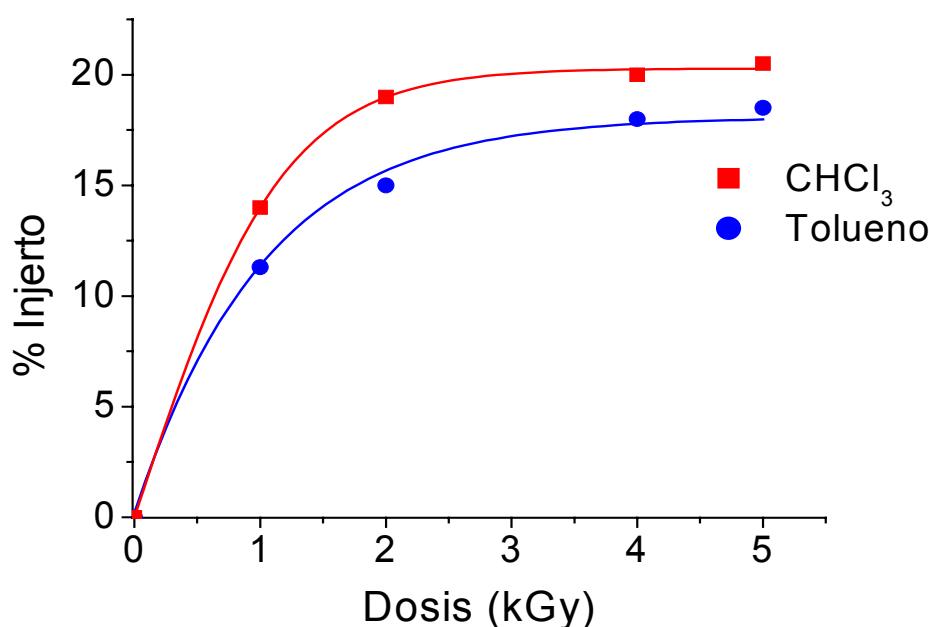




## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 4.2 es posible observar el porcentaje de injerto del PC en el sistema Cloruro de Acriloilo/Disolvente al 30 % a una intensidad de radiación de 4.4 kGy/h, al esterificar el sistema con metanol.

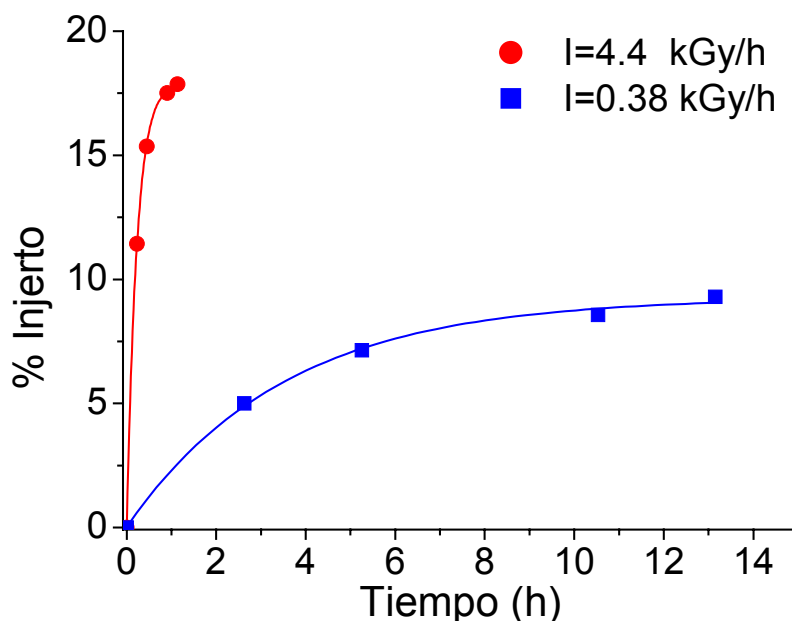
En esta gráfica se evaluó la influencia del disolvente en la formación del copolímero de injerto, observando claramente que aún cuando se obtiene un hinchamiento mínimo de la matriz polimérica en el sistema del monómero en tolueno, la formación del injerto es prácticamente igual a la obtenida en el sistema del monómero en cloroformo, el cual presenta un máximo hinchamiento el PC, comprobando así que al trabajar en tolueno, podemos controlar la formación del injerto en la superficie del PC.



**Figura 4.2** AC-g-PC en soluciones al 30 % de AC en cloroformo y tolueno a una intensidad de 4.4 kGy/h

En la figura 4.3 es posible observar la cinética de injerto del PC en el sistema Cloruro de Acriloilo/Tolueno al 30 %, a dos diferentes intensidades de radiación, al esterificar el sistema con metanol.

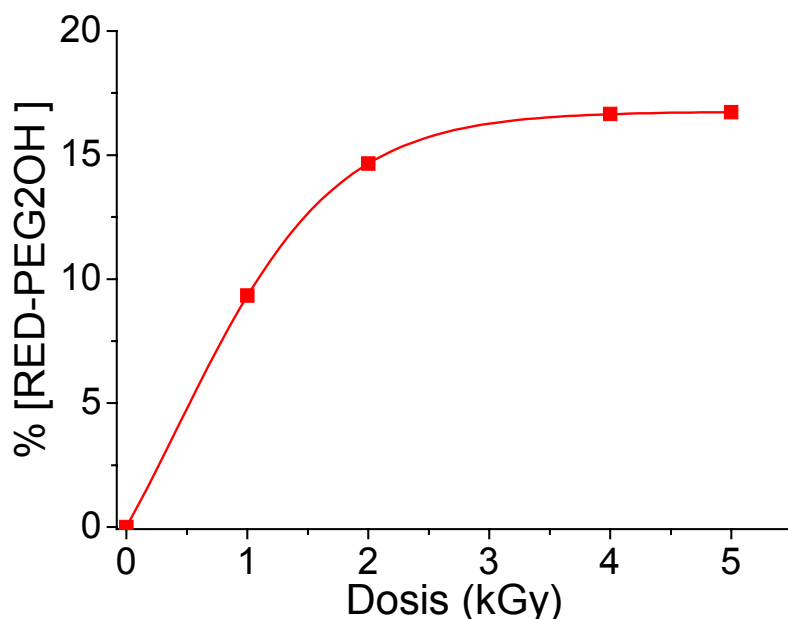
En esta gráfica observamos claramente cómo a intensidades de radiación altas tenemos una cinética de injerto mayor. De acuerdo a esta gráfica es posible determinar las condiciones óptimas para obtener el AC-g-PC, las cuales serían una dosis de radiación de 2 kGy a una intensidad de radiación de 4.4 kGy/h.



**Figura 4.3** AC-g-PC en soluciones al 30 % de AC en tolueno, D=2 kGy, a temperatura ambiente, a diferentes intensidades de irradiación

### 4.3 Funcionalización del copolímero de injerto AC-g-PC con RED-PEG2OH

En la figura 4.4 es posible observar el porcentaje de RED-PEG2OH inmovilizado en el copolímero de injerto del Cloruro de Acriloilo en Policarbonato en función de la dosis de irradiación a una intensidad de 4.4 kGy/h, a una concentración del 30 % de AC en tolueno y a una concentración de 0.02 M del RED-PEG2OH. En esta gráfica observamos que se obtiene la máxima concentración del RED-PEG2OH, a una dosis de 2 kGy, sin que afecte la homopolimerización del cloruro de acrililo, por ello se eligió trabajar a esta dosis de radiación.

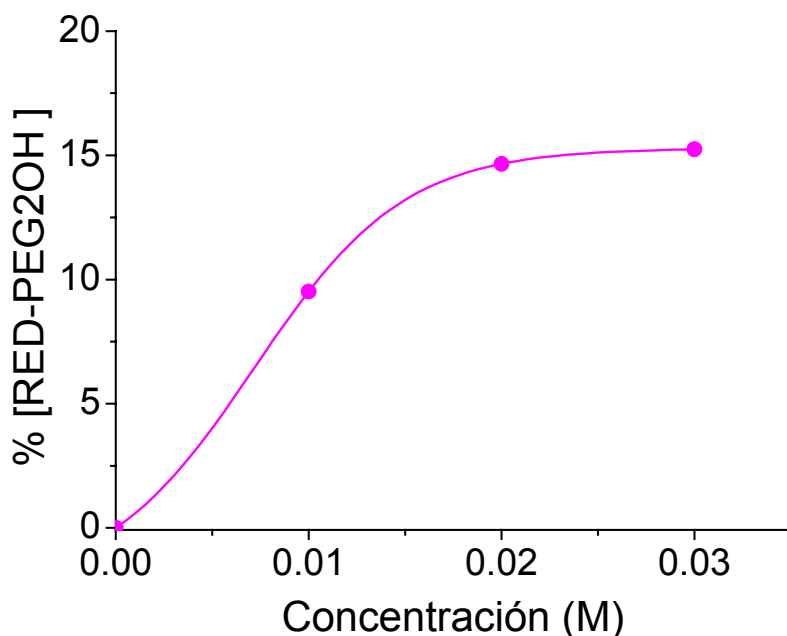


**Figura 4.4** AC-g-PC en soluciones al 30 % de AC en tolueno esterificado con RED-PEG2OH, a una intensidad de 4.4 kGy/h y una [ RED-PEG2OH] = 0.02 M

Para determinar cuál es la concentración óptima de RED-PEG2OH para esterificarlo con el copolímero de injerto del AC-g-PC se estudiaron distintas concentraciones del RED-PEG2OH desde 0.01 hasta 0.03 M, a temperatura ambiente.

En la figura 4.5 podemos observar el porcentaje de RED-PEG2OH inmovilizado en el copolímero de injerto del Cloruro de Acriloilo en Policarbonato en función de la concentración del RED-PEG2OH, a una intensidad de 4.4 kGy/h, una concentración del 30 % de AC en tolueno.

En esta gráfica observamos que la máxima concentración del RED-PEG2OH que se logra inmovilizar es alrededor del 15 %, este valor, menor al esperado, confirma que tal vez debido a un impedimento estérico del RED-PEG2OH, no es posible aumentar este valor, aún cuando aumentemos la concentración del RED-PEG2OH.



**Figura 4.5** AC-g-PC en soluciones al 30 % de AcC en tolueno esterificado con RED-PEG2OH a una intensidad de 4.4 kGy/h y una dosis de 2 kGy

Cuando se esterifica con una concentración de 0.03 M del RED-PEG2OH, se observó que la película pierde transparencia, por lo que no es conveniente, además de que no se incrementa mucho la concentración del RED-PEG2OH inmobilizado.

Es importante obtener una película transparente, considerando sus posibles aplicaciones en óptica. Si bien se trabajó sólo a tres concentraciones diferentes, podemos observar que la tendencia en cuanto a la cantidad de RED-PEG2OH inmobilizado, tiende a una meseta a concentraciones arriba de 0.02 M.

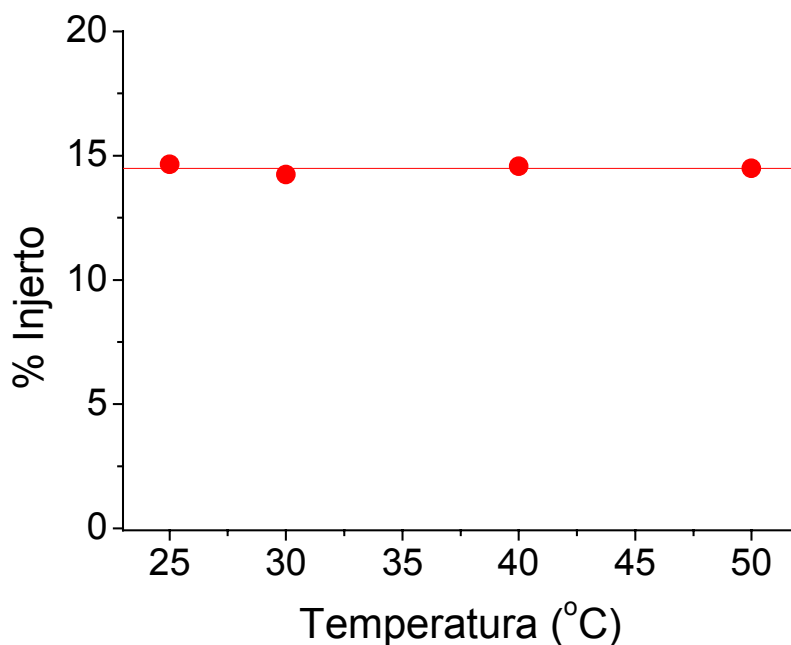
Para saber si la temperatura afecta el porcentaje de RED-PEG2OH inmobilizado en el AC-g-PC, se modificó la temperatura de la solución de RED-PEG2OH en dicloroetano.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 4.6 se puede observar el efecto que tiene en el porcentaje de RED-PEG2OH en función de la temperatura, a una intensidad de 4.4 kGy/h, [RED-PEG2OH]=0.02 M y a una dosis de 2 kGy.

En esta gráfica podemos observar que no hay influencia de la temperatura en la inmovilización del RED-PEG2OH.

Considerando el tipo de copolímero formado, era importante saber si la temperatura tenía una influencia significativa al intentar inmovilizar el colorante en el copolímero formado, observando en la figura 4.6 que la temperatura no juega un rol importante en la inmovilización de este compuesto.



**Figura 4.6** AC-g-PC en tolueno, esterificado con RED-PEG2OH como función de la temperatura. [AC]=30%, 25 °C, D=2 kGy, I=4.4 kGy/h, [RED-PEG2OH]=0.02 M

### 4.4 Caracterización de los copolímeros de injerto

#### 4.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo

Se empleó la técnica de espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) para poder identificar los principales grupos funcionales del sistema polimérico, así como del copolímero de injerto y su posterior funcionalización con el RED-PEG2OH.

La determinación de los espectros de infrarrojo se efectuaron por transmitancia y empleando el accesorio de reflectancia total atenuada horizontal (ATR), el cual permite evaluar sólo la superficie (penetración  $\approx 5\mu\text{m}$ ).

En la figura 4.7 se muestra el espectro de infrarrojo del PC, en ésta es posible observar las bandas características de los grupos funcionales del polímero:  $2952.48\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_{\text{sat}}$ ,  $1732.07\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $1453.43\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $1228.70\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}-\text{O}_{\text{ester}}$ ,  $1133.51$ ,  $\text{C}(\text{=O})-\text{O}_{\text{ester}}$  y  $1090.49\text{ cm}^{-1}$   $\text{O}-\text{C}-\text{C}_{\text{ester}}$ .

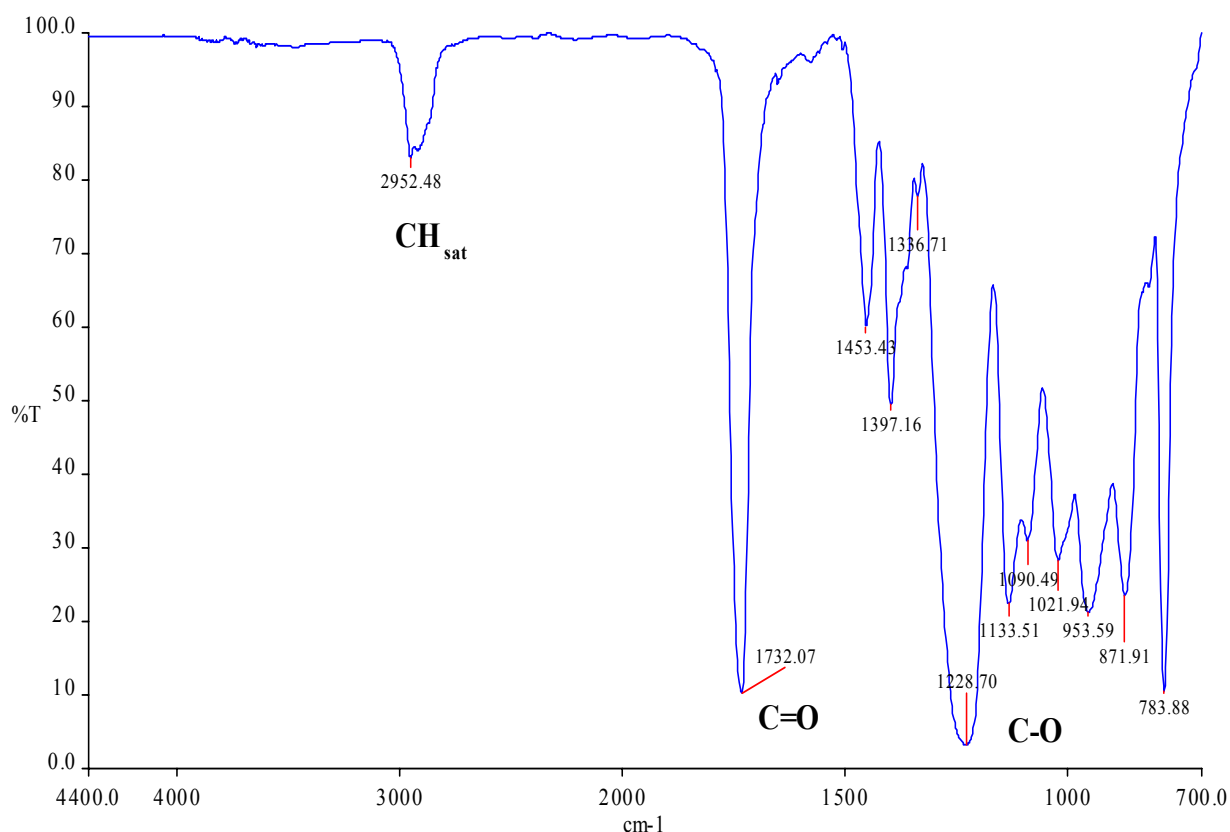
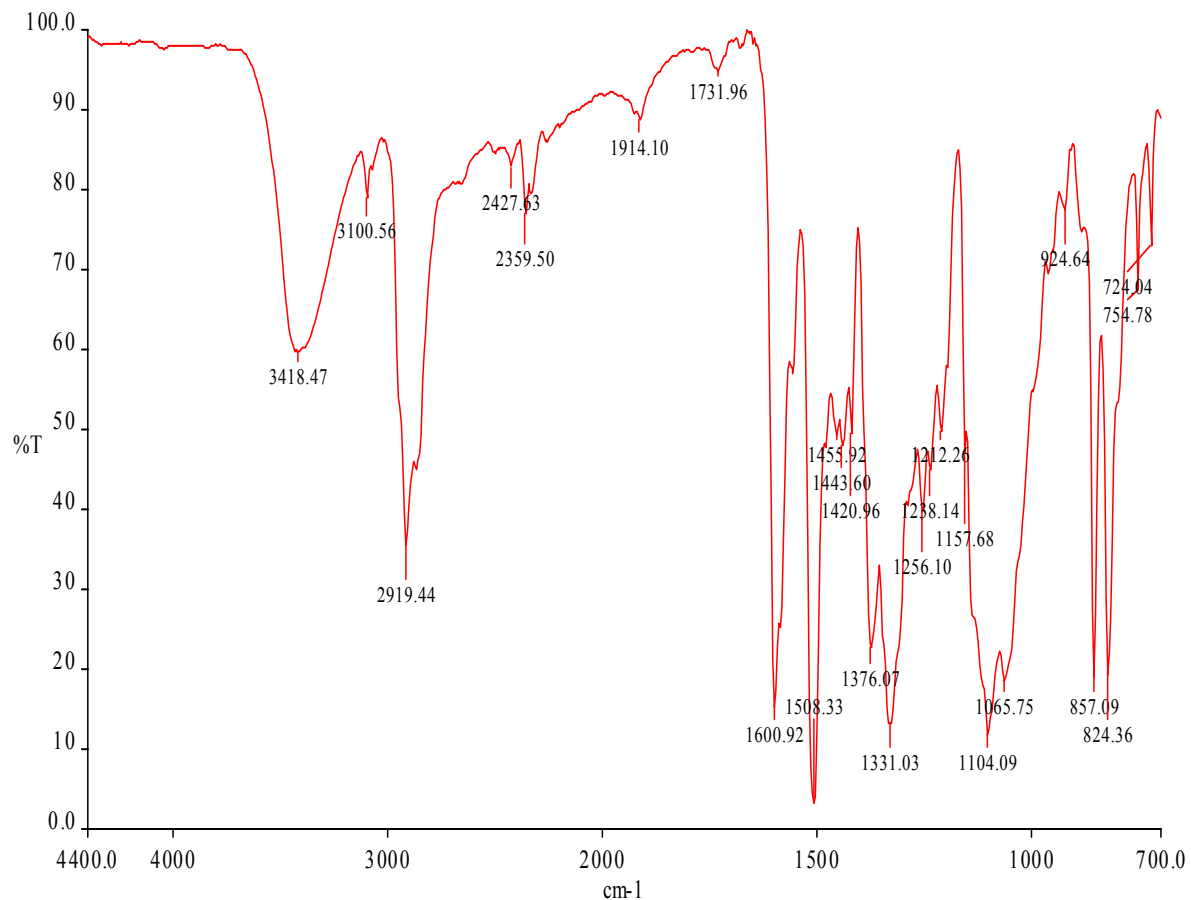


Figura 4.7 Espectro FTIR del Policarbonato CR-39

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 4.8 es posible observar el espectro FTIR del colorante con RED-PEG2OH. En este espectro se observan las señales características de los grupos funcionales presentes en el RED-PEG2OH.

Los principales cambios mostrados se centran en la aparición gradual de las señales:  $3418\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $-\text{OH}$ ,  $2919\text{ cm}^{-1}$   $-\text{CH}_{\text{sat}}$ ,  $1450, 1500$  y  $1600$  anillos aromáticos,  $1376\text{ cm}^{-1}$   $\text{N}=\text{N}$  y  $1331\text{ cm}^{-1}$   $-\text{NO}_2$ .



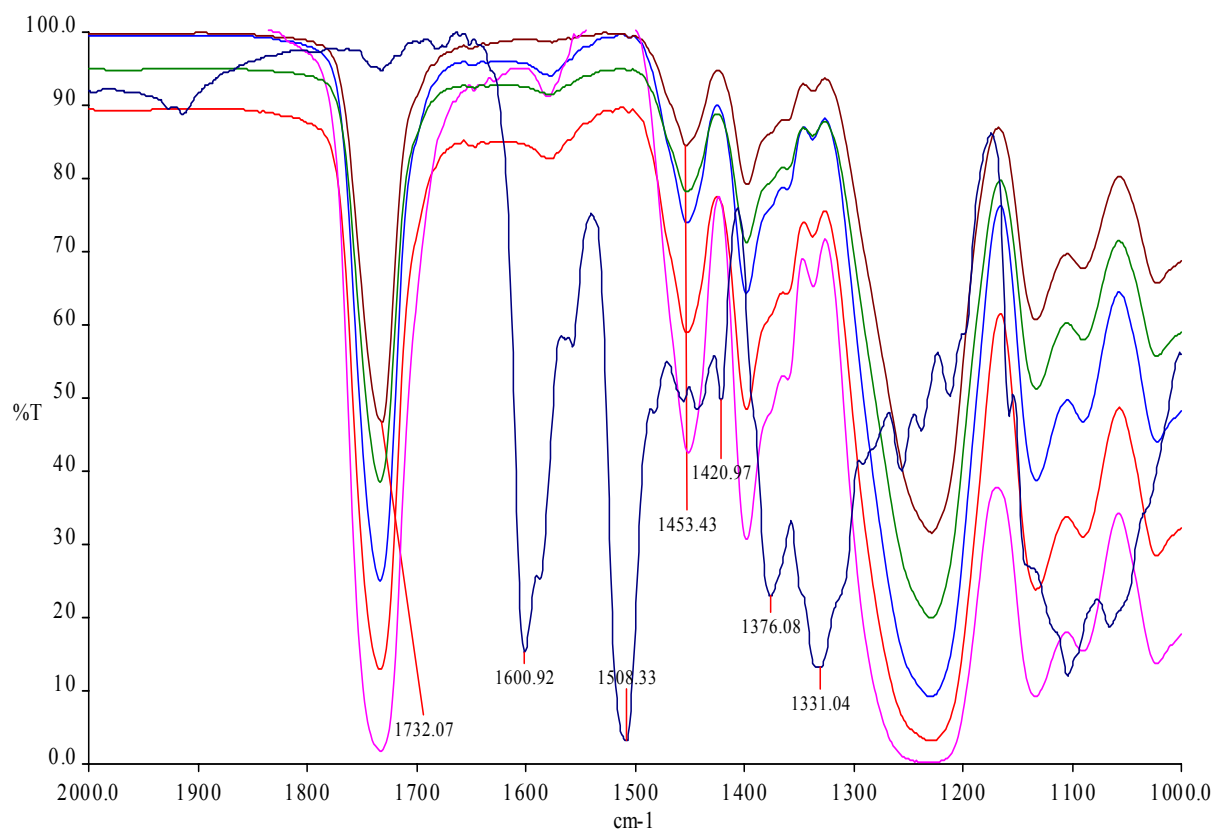
**Figura 4.8** Espectro FTIR-ATR del RED-PEG2OH

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con el objeto de comprobar si se había o no esterificado el copolímero de injerto con el RED-PEG2OH, los espectros de infrarrojo se hicieron utilizando el accesorio de ATR. En la figura 4.9 se muestran los espectros FTIR-ATR de cuatro muestras distintas, una la del PC puro y tres copolímeros de injerto esterificados con el RED-PEG2OH, con diferentes porcentajes de RED-PEG2OH inmovilizado, comparados con el espectro del RED-PEG2OH solo.

En la figura 4.9 se muestra la parte del espectro de IR donde se observan más cambios en las señales, la región comprendida de 2000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Los principales cambios mostrados se centran en la gradual aparición de las señales correspondientes a los anillos bencénicos ( $1600.92$  y  $1508.33$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{C}_{\text{aromático}}$ ), del grupo  $\text{N}=\text{N}$  ( $1376.08$   $\text{cm}^{-1}$ ) y del grupo  $-\text{NO}_2$  ( $1331.04$   $\text{cm}^{-1}$ ), lo que nos confirma que el colorante ha sido inmovilizado en la superficie del copolímero de injerto del AC-g-PC.



**Figura 4.9** FTIR-ATR (café) PC inicial, (rosa) [ RED-PEG2OH]=9.3 %, (verde) [ RED-PEG2OH]=14.3 % (naranja) [RED-PEGOH]=16.6 % (azul marino) colorante REG-PEG2OH. I=4.4 kGy/h, 30%AC/tolueno, D=2 kGy, T=25 °C, [RED-PEG 2OH]=0.02 M.



### 4.4.2 Análisis Térmico

En la figura 4.10 es posible observar la estabilidad térmica del PC, de este termograma tomamos la temperatura de inicio de descomposición del PC, considerando una pérdida del 5 %, lo cual corresponde a una temperatura de 330 °C. En esta figura observamos la comparación de la estabilidad térmica de una muestra de un copolímero de injerto AC-g-PC funcionalizado con REDPEG2OH (16.6 %), en esta comparación notamos que al funcionalizar el PC, sus propiedades térmicas se van modificando, por lo que notamos que la temperatura de inicio de descomposición (5 % pérdida) inicia en 205 °C.

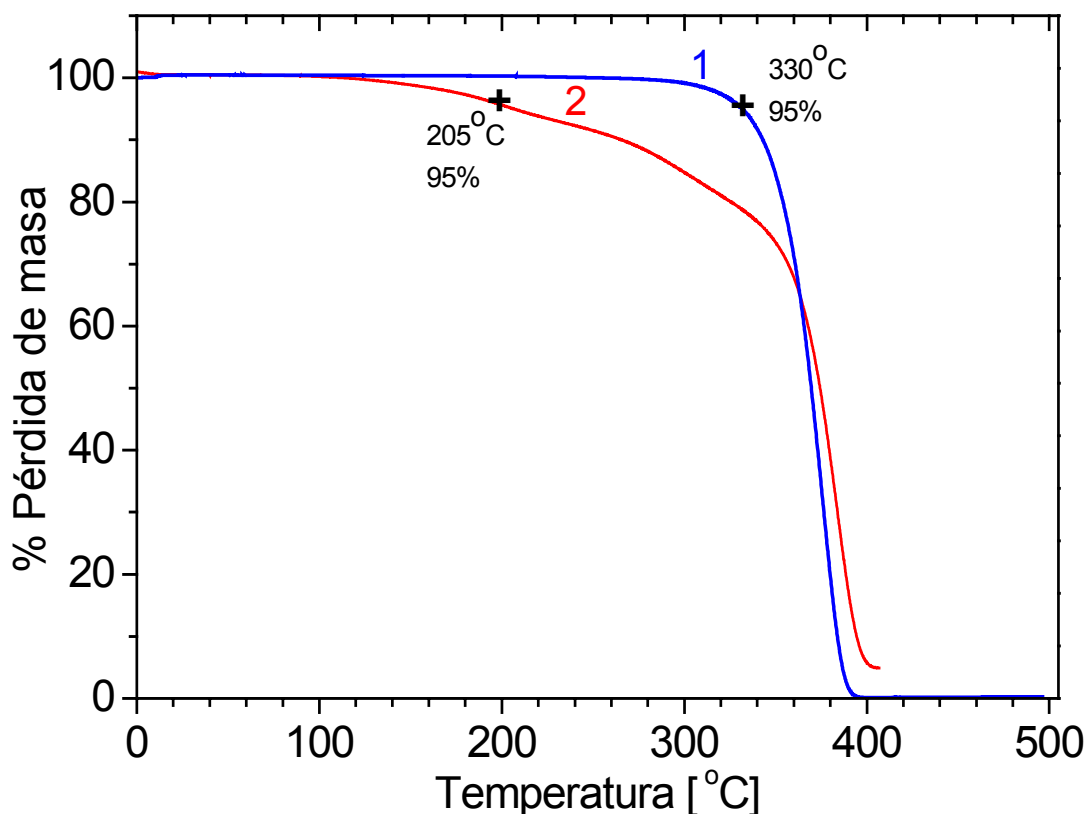
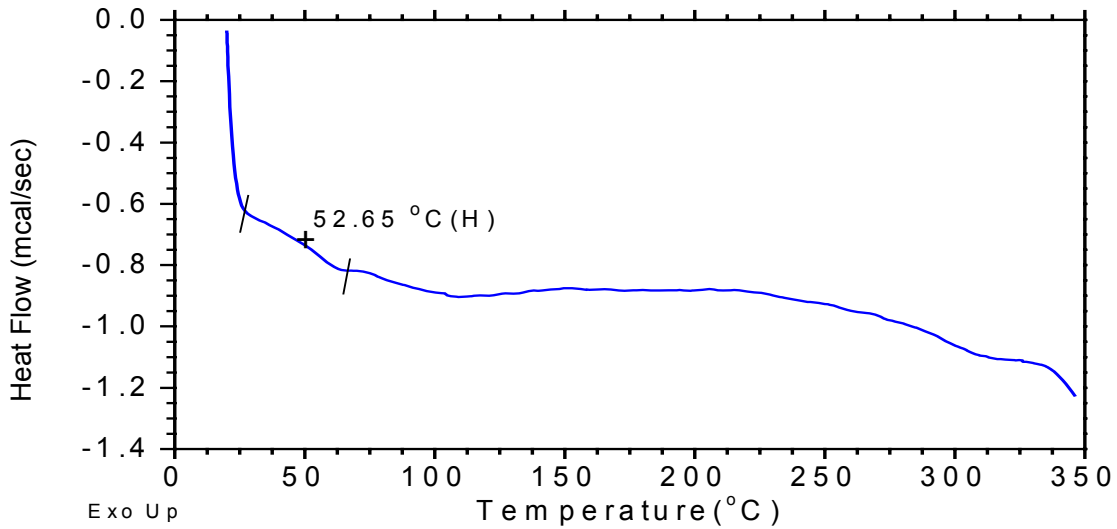


Figura 4.10 TGA del Policarbonato

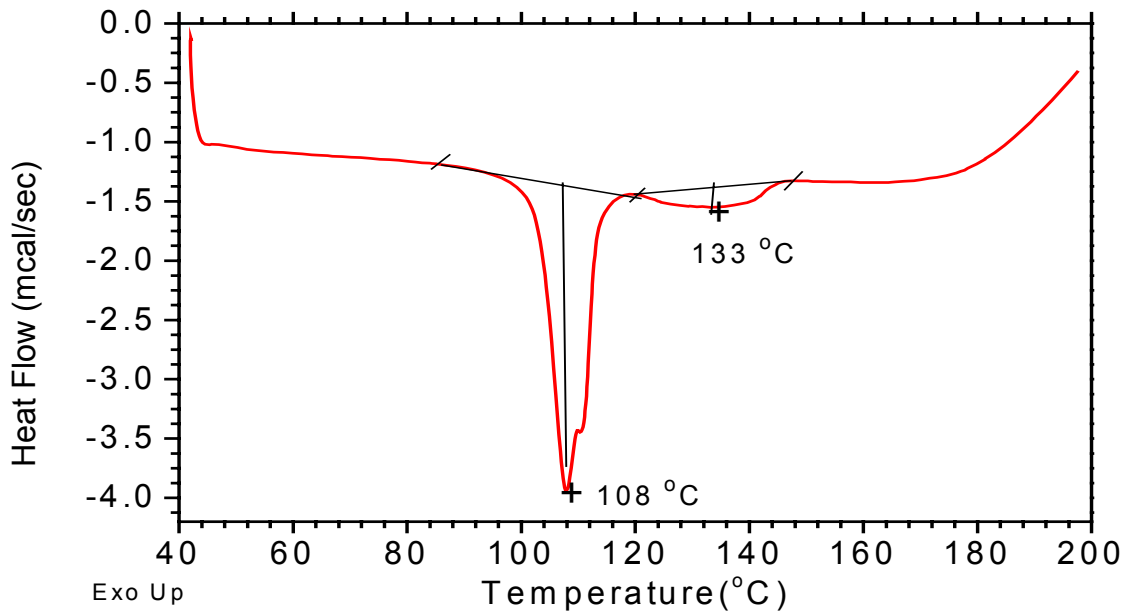
## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 4.11 se muestra el DSC del PC, aquí es posible observar el valor de la temperatura de transición vítrea del polímero, la cual corresponde a 52.65 °C.



**Figura 4.11** DSC del Policarbonato CR-39

En la figura 4.12 se muestra el DSC del RED-PEG2OH, en esta figura podemos ver los valores de la mesofase del cromóforo, lo que demuestra que este cromóforo presenta propiedades de cristal líquido. La mesofase se presenta entre 108 °C y 133 °C,

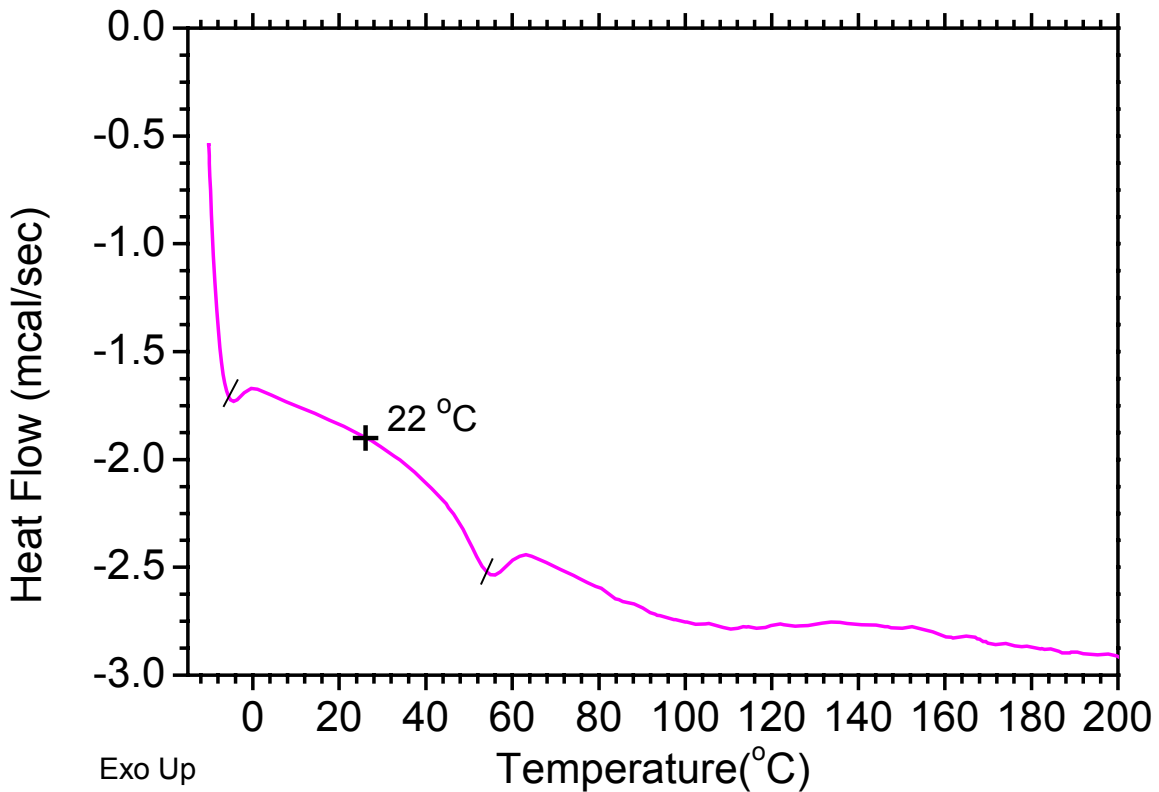


**Figura 4.12** DSC del RED-PEG2OH

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 4.13 podemos observar el DSC de una muestra de AC-g-PC funcionalizada con RED-PEG2OH, las condiciones de esta muestra son:  $I=4.4$  kGy/h, 30% AC/tolueno,  $D=2$  kGy,  $T=25$  °C,  $[RED-PEG2OH]=0.02$  M, con un porcentaje de RED-PEG2OH inmovilizado del 16.6.

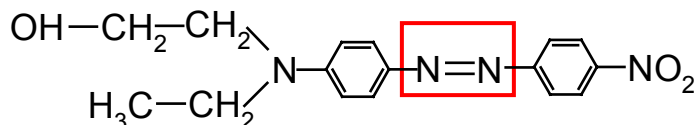
En esta figura es posible observar que el PC ha sido funcionalizado con el RED-PEG2OH, aún cuando los valores son diferentes a los esperados, debido a que sólo es posible observar una disminución en el valor de la temperatura de transición vítrea del policarbonato de 52 a 22 °C, y no es posible observar la mesofase del cromóforo, esto debido a que la funcionalización ocurre sólo en la superficie y a que se tienen valores muy bajos de inmovilización de este colorante.



**Figura 4.13** DSC de una muestra de AC-g-PC funcionalizada con RED-PEG2OH.

### 4.4.3 Espectroscopía UV-Visible

El RED-PEG2OH es un cromóforo del tipo azo:



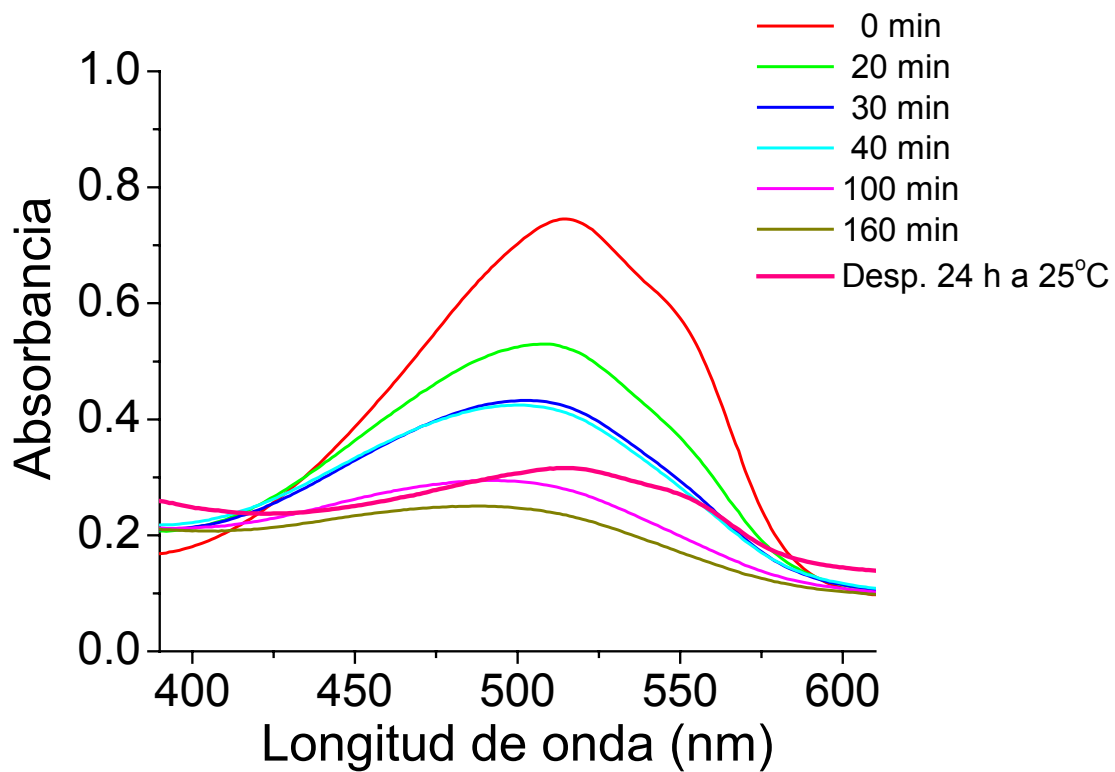
Este tipo de compuestos azo presentan una isomerización cis-, trans-, que cuando se trata de cromóforos que tienen grupos polares en la estructura, ésta se da de manera simultánea e instantánea. Este cromóforo presenta propiedades de fotocromismo, es decir, que puede modificar su absorción en función de la irradiación con luz visible.

Las películas que se obtuvieron del AC-g-PC esterificadas con RED-PEG2OH son transparentes y presentan un color rojo oscuro, este color varía de la concentración que tengan las películas de RED-PEG2OH, siendo más intenso este color a concentraciones más altas de RED-PEG2OH inmovilizado en la superficie del copolímero de acrilato.

A fin de comprobar la propiedad de fotocromismo, se irradió una muestra de AC-g-PC ( $I=4.4$  kGy/h, 30%AC/tolueno,  $D=2$  kGy,  $T=25$  °C,  $[\text{RED-PEG2OH}]=0.02$  M, con un porcentaje de RED-PEG2OH inmovilizado del 16.6 %), con una lámpara de luz UV de presión media, en atmósfera de argón, para evitar la foto-oxidación.

La figura 4.14 muestra el espectro de absorción UV-Visible de copolímero de injerto de AC-g-PC funcionalizado con RED-PEG2OH. En esta figura podemos observar que el máximo de absorción se encuentra 515 nm, al irradiar la muestra observamos que el color de la muestra va disminuyendo, por lo que el máximo de absorción va disminuyendo al aumentar el tiempo de irradiación, la muestra se torna naranja, lo cual indica que el grupo cromóforo va orientándose en la superficie. Se ha observado que los cromóforos tipo azo presentan un color rojo cuando se encuentran desacoplados, pero al irse acoplado de manera ordenada, el color se torna naranja.

Después de 160 minutos de irradiación, se observa que el máximo de absorción prácticamente ha desaparecido, si se deja a temperatura ambiente la película, se observa que el color rojo va apareciendo nuevamente, lo que comprueba que este comportamiento es reversible.

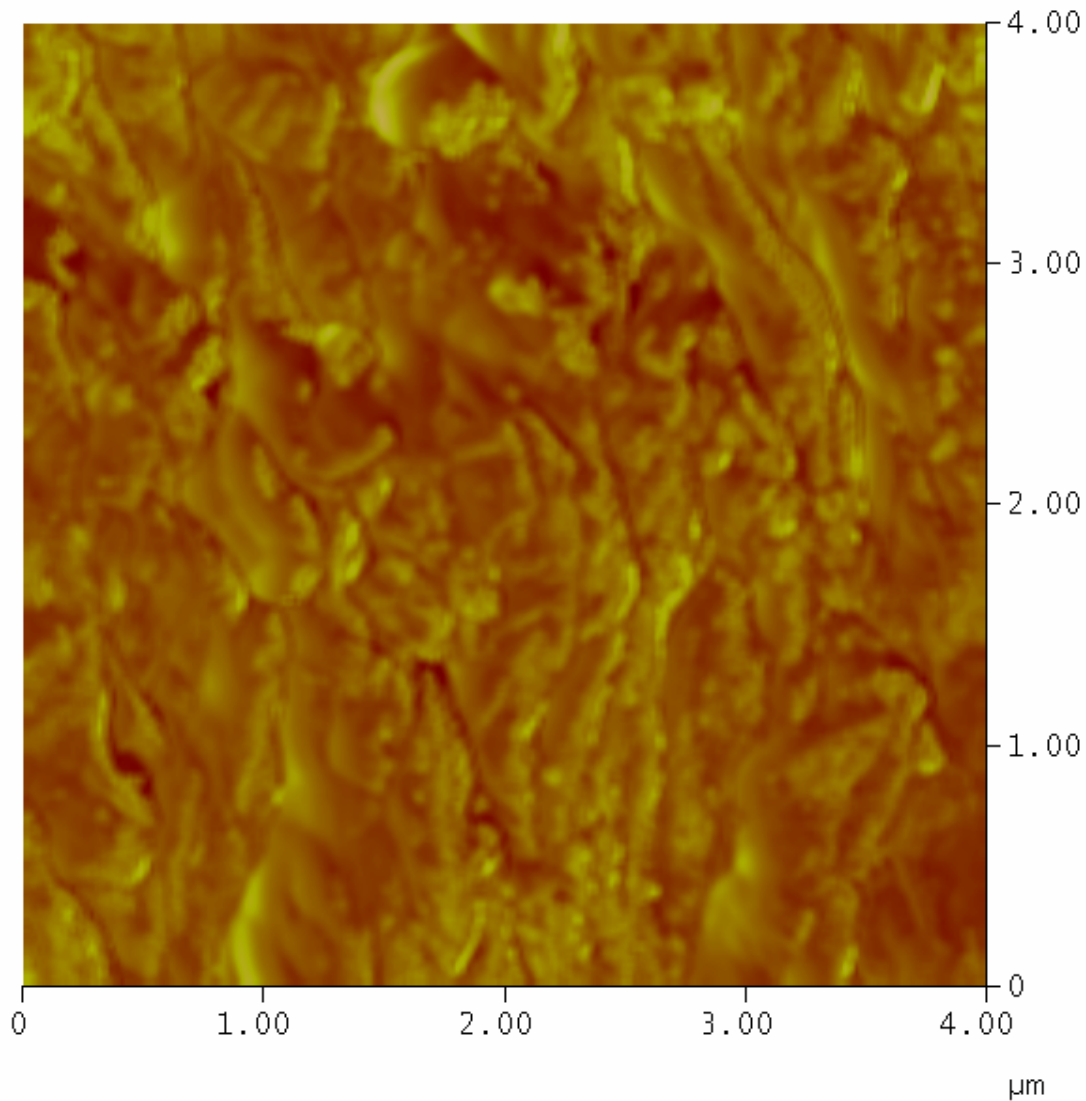


**Figura 4.14** Espectro de absorción UV-Visible de AC-g-PC esterificado con RED-PEG2OH

#### 4.4.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

En la figura 4.15 podemos observar la morfología del policarbonato puro.

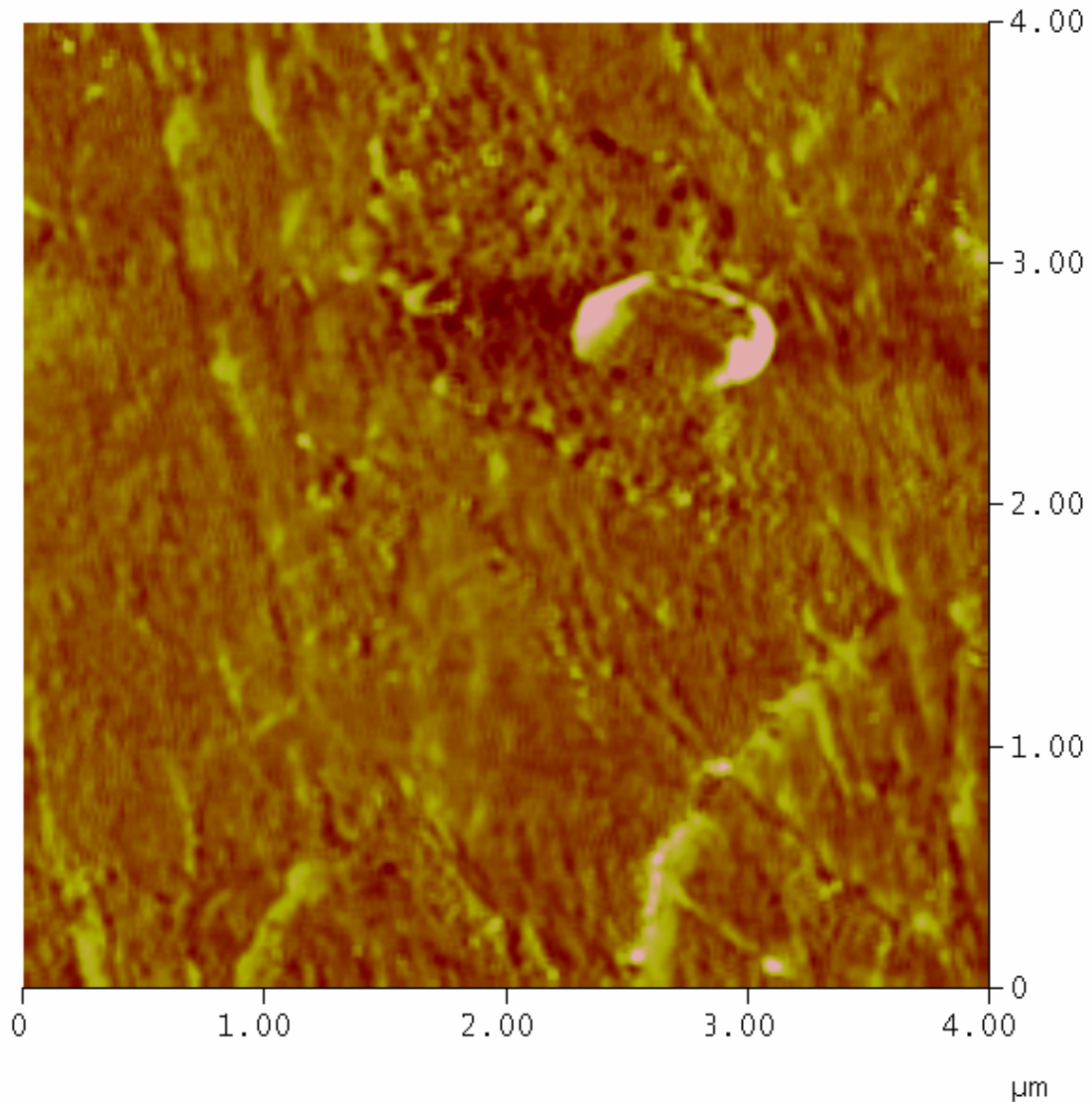
En esta figura también visualizamos la textura que tiene el policarbonato, en donde se observa que ésta no es del todo regular a nivel microscópico.



**Figura 4.15** AFM del PC puro

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 4.16 podemos observar la morfología de una muestra del copolímero de injerto AC-g-PC funcionalizado con RED-PEG2OH, con un porcentaje de RED-PEG2OH de 9.3.

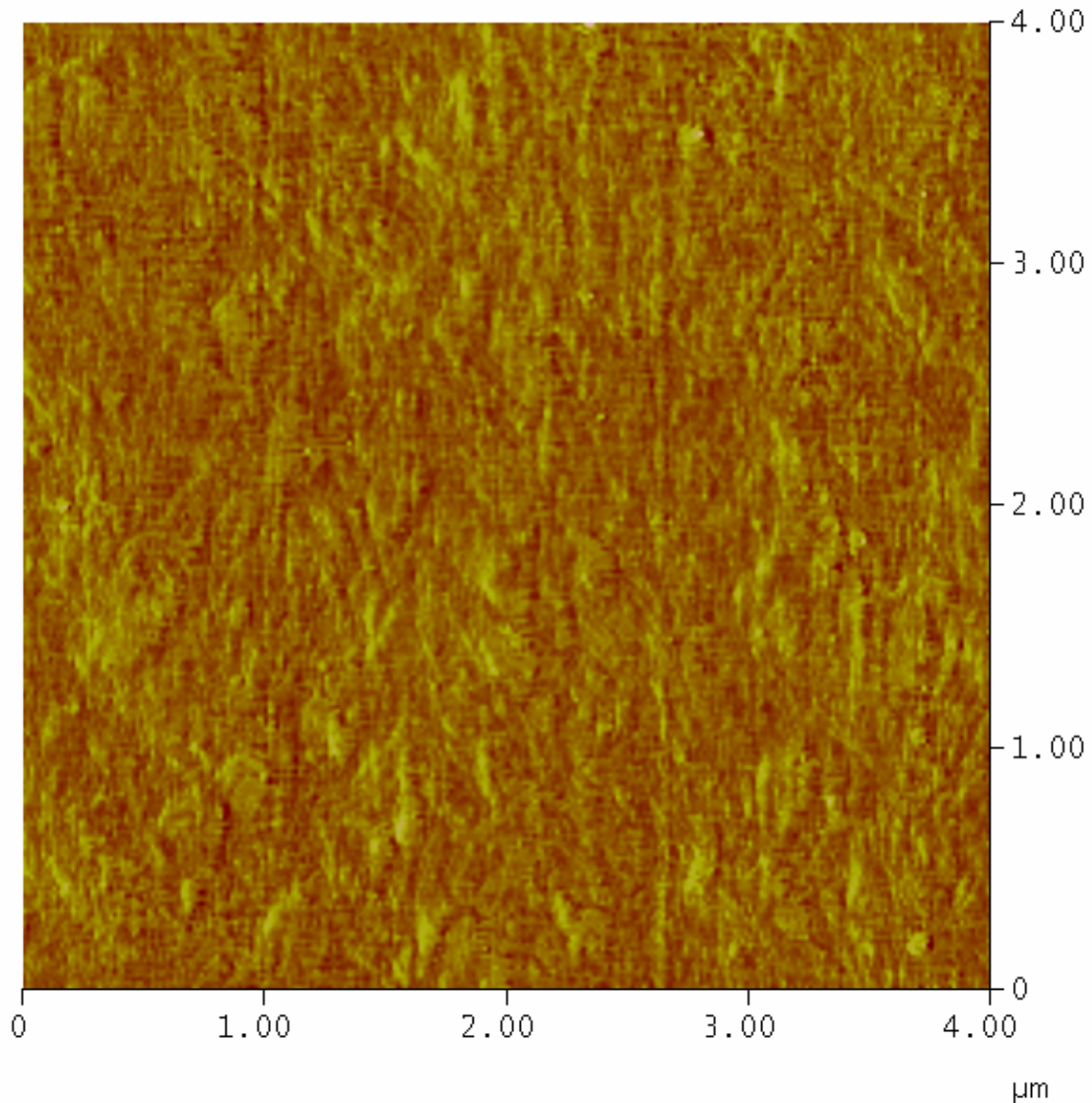


**Figura 4.16** AFM de AC-g-PC funcionalizado con RED-PEG2OH (9.3 %)

En esta figura observamos cómo la textura del policarbonato se modificó al formar el copolímero de injerto con el cloruro de aciloilo y al funcionalizarse con el RED-PEG2OH, en donde vemos que la superficie va tornándose más regular y uniforme.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 4.17 podemos observar la morfología de una muestra del copolímero de injerto AC-g-PC funcionalizado con RED-PEG2OH, con 16.6% de RED-PEG2OH.



**Figura 4.17** AFM de AC-g-PC funcionalizado con RED-PEG2OH (16.6 %)

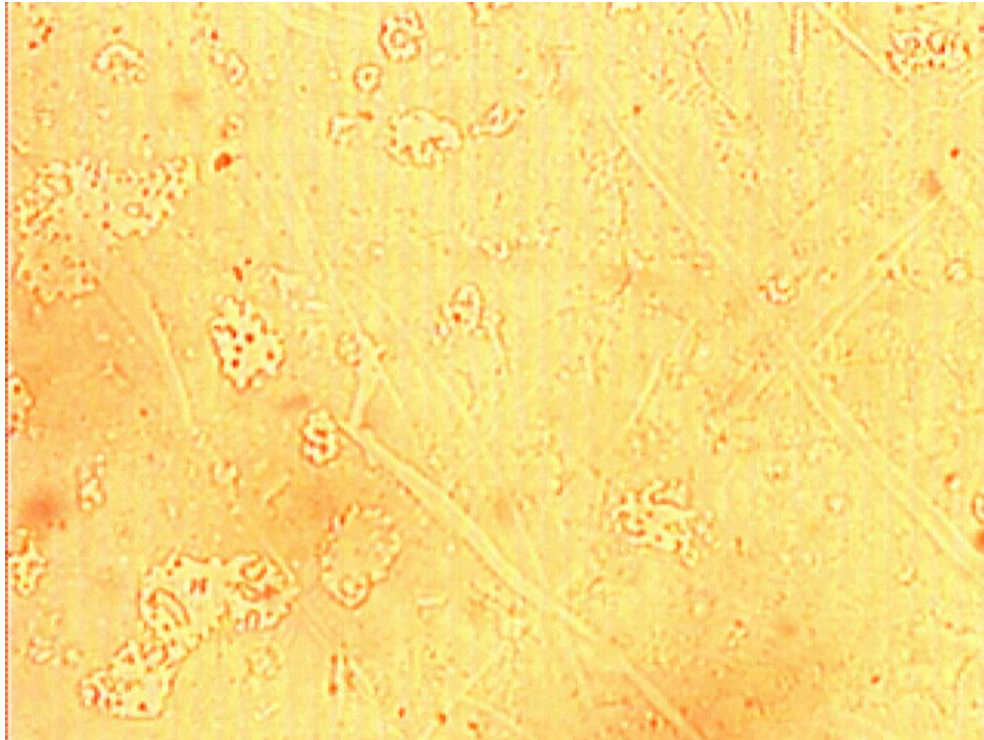
Por medio de la microscopía de fuerza atómica es posible observar cómo a medida que aumentamos el porcentaje de RED-PEG2OH funcionalizado en el copolímero de injerto, la superficie se hace más homogénea y regular, lo que garantiza que lo que se va modificando es la superficie de la matriz polimérica.



### 4.4.5 Microscopía de Luz Polarizada (MLP)

Considerando que el RED-PEG2OH es un cromóforo que presenta propiedades de cristal líquido, se empleó el microscopio de luz polarizada para identificar texturas en los copolímeros de injerto funcionalizados con el RED-PEG2OH.

En la figura 4.18 observamos la textura obtenida de una muestra AC-g-PC funcionalizado con 9.3 % de RED-PEG2OH.

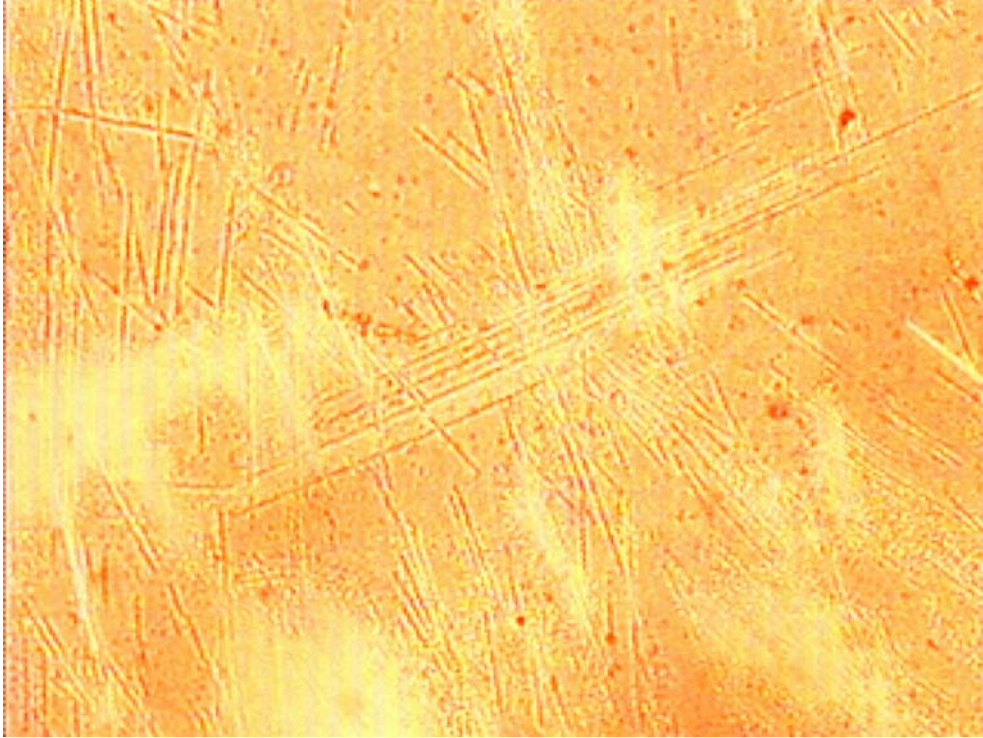


**Figura 4.18** MLP de AC-g-PC funcionalizado con 9.3 % de RED-PEG2OH

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

En la figura 4.19 observamos la textura obtenida de una muestra AC-g-PC funcionalizado con 16.6 % de RED-PEG2OH.



**Figura 4.19** MLP de AC-g-PC funcionalizado con 16.6 % de RED-PEG2OH

No fue posible observar ningún tipo de textura en las muestras, sólo se logró comprobar que el RED-PEG2OH está funcionalizado en los copolímeros de injerto

# Conclusiones

En este trabajo se cumplieron los objetivos planteados, ya que se determinaron las condiciones óptimas para obtener por primera vez el copolímero derivado de acrilato injertado en policarbonato (CR-39), por medio del estudio de los siguientes parámetros: dosis e intensidad de radiación, disolvente, método de injerto, concentración del monómero, temperatura y tiempo de reacción.

El injerto fue llevado a cabo por el método directo, a una intensidad de dosis de 4.4 kGy/h, en función de la dosis de radiación, la concentración del cloruro de acrililo en tolueno, a dosis de 1 a 5 kGy, a temperatura ambiente. El cloruro de acrililo que no reaccionó, así como su homopolímero, fueron removidos por extracción en dicloroetano destilado y seco. El porcentaje de injerto fue determinado gravimétricamente después de la esterificación del cloruro de acrililo con metanol. Las condiciones óptimas para obtener el copolímero de injerto con el cloruro de acrililo fueron: disolvente tolueno, dosis de 2 kGy, intensidad de radiación de 4.4 kGy/h, concentración del cloruro de acrililo en tolueno del 30 %, temperatura ambiente.

Así mismo se evaluaron las condiciones óptimas para llevar a cabo la esterificación con RED-PEG2OH, esto es: disolvente, concentración del cromóforo, temperatura y tiempo de reacción. En este caso, una vez que se obtenían los copolímeros de injerto en las condiciones óptimas arriba mencionadas, se determinó que para funcionalizar el copolímero de injerto obtenido era necesario trabajar a una concentración de 0.02 M en dicloroetano, a temperatura ambiente, logrando obtener un 16.6 % de REDPEG2OH inmovilizado en la matriz del copolímero.

## CONCLUSIONES

---

Las películas de PC funcionalizadas con el RED-PEG2OH, fueron caracterizadas por espectroscopía FTIR-ATR, espectrofotometría UV-Visible, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopio de luz polarizada (MLP). Las caracterizaciones efectuadas, confirman que la funcionalización del REDPEG2OH ocurrió solamente en la superficie del copolímero obtenido del cloruro de acrililo en el PC.

El CR-39, es un tipo de policarbonato alifático, que resulta particularmente interesante para que sirva como matriz polimérica, para la inmovilización de compuestos como cristales líquidos. El CR-39 es un polímero amorfo, con una buena estabilidad térmica y mecánica, así como excelentes propiedades ópticas. No se han encontrado trabajos reportados en la literatura sobre la formación de copolímeros de injerto de este polímero, lo cual lo hace aún más interesante.

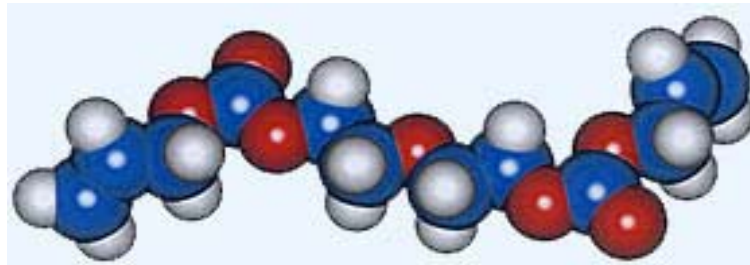
La polimerización de injerto empleando radiación es el más prometedor debido a su poder de penetración en la matriz polimérica, lo que da por resultado la formación rápida y uniforme de sitios activos para iniciar así el injerto en la matriz polimérica.

La posibilidad de obtener nuevos materiales, empleando los polímeros ya existentes, los cuales una vez funcionalizados, son matrices útiles para inmovilizar distintos compuestos, abre nuevas perspectivas en la ciencia de los materiales.

# Apéndice A

## Propiedades del Policarbonato CR-39 (dietilenglicol bis-carbonato alílico).

Polímero Sólido: es el nombre genérico del polímero fabricado con el monómero dietilenglicol bis(carbonato alílico).



**Figura A.1** Estructura molecular del CR-39

El polímero sólido ha sido especialmente desarrollado para su aplicación en lentes ópticos.

El polímero sólido pertenece a la clase denominada "resinas termoestables". Esto significa que la estructura del polímero está altamente entrecruzado y no se ablandará con el calor. Otros ejemplos de resinas termoestables son el poliéster, la melamina-formaldehído, la poliamida, etc.

Los polímeros que no están entrecruzados se denominan "termoplásticos". Ejemplos de termoplásticos son el polietileno, PVC, poliestireno, policarbonato, etc.

Los termoplásticos se ablandan a temperaturas más altas y entonces pueden procesarse (moldeo por inyección).

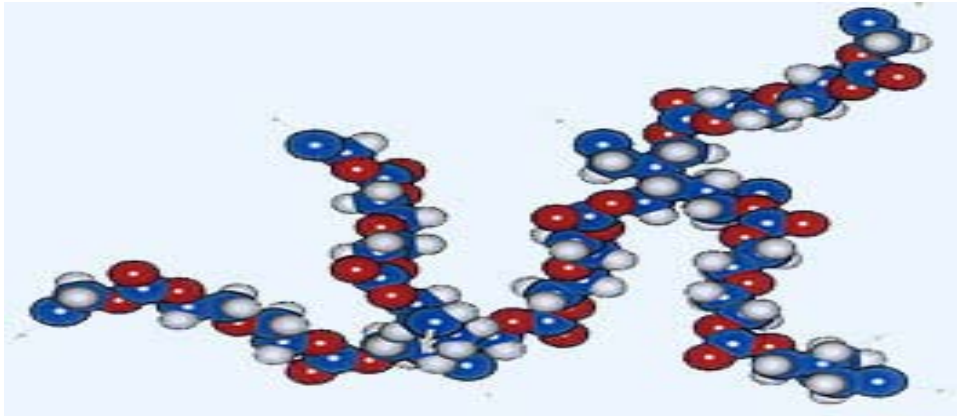
Las resinas termoestables como el polímero sólido no se derriten y no pueden procesarse por medio del moldeo por inyección. Cada una de las lentes de polímero sólido tiene que ser solidificada o polimerizada de modo individual. Este proceso a menudo se denomina "moldeo de la lente".

## APÉNDICE A

---

Las resinas termoestables muestran generalmente las siguientes propiedades:  
gran resistencia a las altas temperaturas  
gran resistencia a los productos químicos  
gran dureza.

Estas propiedades hacen que el polímero sea muy adecuado para su aplicación en lentes ópticos: la resistencia a las altas temperaturas proporciona una buena estabilidad de la curvatura de la lente incluso a mayores temperaturas. la gran resistencia a los productos químicos proporciona una buena durabilidad y solidez de color.



**Figura A.2** Estructura del Polímero Sólido

El monómero de polímero sólido (dietilenoglicol bis{carbonato alílico}) es un líquido claro, parecido al agua. El producto se fabrica a partir del dietilenoglicol y el carbonato alílico por medio del dietilenoglicol cloroformato o por medio de transesterificación directa con dimetilcarbonato.

PPG, Akzo Nobel y Great Lakes son los únicos productores del mundo del monómero de polímero sólido.

El monómero de polímero sólido puede ser solidificado añadiendo un agente endurecedor ("catalizador") y calentando la mezcla en un horno o a baño María. El catalizador peróxido de disopropil peróxidocarbonato es el catalizador más ampliamente utilizado para solidificar (polimerización) el monómero de polímero sólido. La solidificación requiere un tiempo de alrededor de 15 – 20 horas a fin de conseguir un producto de buena homogeneidad óptica libre de tensiones.

# Apéndice B

## La luz como fenómeno ondulatorio

La luz es una forma de energía radiante, y aunque su precisa naturaleza requiere complejas teorías físicas, todos los fenómenos relativos a la óptica mineral pueden ser correctamente explicados considerando exclusivamente su naturaleza ondulatoria, así, en este programa se considerará que la luz se propaga como consecuencia de una vibración de partículas <sup>12</sup>.

En la figura B.1 se muestra como a partir de un nivel de reposo se produce una progresiva vibración de partículas que como consecuencia originan una onda que se propaga en dirección perpendicular a la de vibración. Por tanto, el resultado de la vibración de partículas adyacentes es una propagación de la onda resultante.

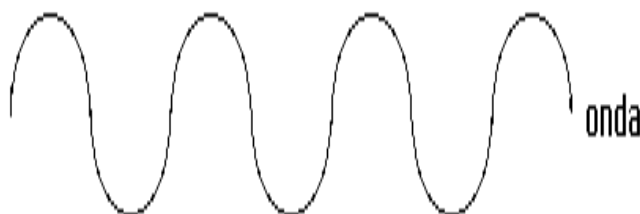


Figura B.1 Onda que se propaga en dirección perpendicular a la de vibración

A continuación se describen brevemente algunos conceptos relativos a la luz.

### Onda

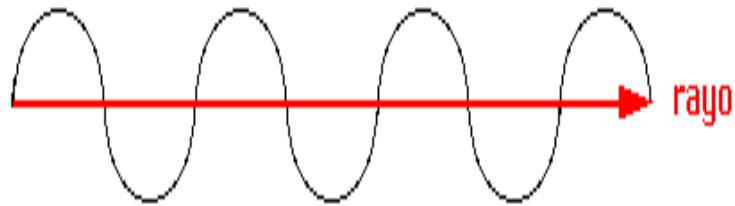
Es el movimiento sinusoidal causado por un grupo de partículas vibrando.



### Rayo

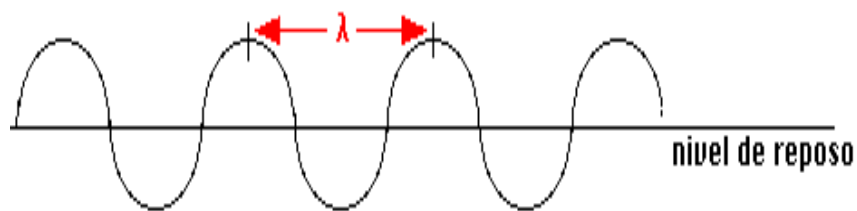
Es el camino rectilíneo seguido por la onda (camino recorrido por la luz)

## APÉNDICE B



### Longitud de onda

Es la distancia entre dos puntos en fase (siendo puntos en fase aquellos que encuentran vibrando de la misma manera, a igual distancia del nivel de reposo y moviéndose en la misma dirección).



Las ondas de diferente longitud de onda, producen, cuando son recogidas por el ojo humano, sensaciones fisiológicas correspondientes a los diferentes colores.<sup>12</sup>

Las longitudes de onda de los diferentes colores visibles son:

violeta = 410,000 milinómetros  
azul = 480,000 milinómetros  
verde = 530,000 milinómetros  
amarillo = 580,000 milinómetros  
naranja = 620,000 milinómetros  
rojo = 710,000 milinómetros

### Frecuencia

Es el número de oscilaciones por segundo, siendo una oscilación la parte de onda comprendida entre dos puntos en fase. La frecuencia regula la velocidad de propagación.

### Velocidad de propagación

Es una característica del medio en que se propaga la luz y es medida por el índice de refracción ( $n$ ) que representa la razón entre la velocidad de la luz en el vacío ( $c$ ) y la del medio considerado ( $v$ ).

$$n=c/v$$



## APÉNDICE B

Por esta razón, el "n" de los minerales es siempre mayor de 1 (varían entre 1,43 y 3,22; siendo los valores más normales alrededor de 1,6). El índice de refracción del aire es considerado como 1.

La velocidad y el índice de refracción son valores inversos (a alta velocidad le corresponderá un índice pequeño y viceversa).

En los medios anisótropos, como son la mayoría de los minerales, la velocidad (y por tanto el índice de refracción) varían con la dirección de vibración de la luz.

### Luz natural y luz polarizada plana

La luz natural, la procedente del sol, vibra en cualquier momento en todas las direcciones del espacio, posee pues infinitas direcciones de vibración y su eje coincide con el rayo. Estas direcciones se pueden representar vibrando dentro de un plano perpendicular a la dirección de propagación.

La luz polarizada vibra en una sola dirección para cada momento, pero la dirección de vibración cambia con el tiempo. En la luz polarizada plana (frecuentemente, por simplicidad, se le llama luz polarizada) la dirección de vibración es única y constante con el tiempo, como se muestra en la figura B.2.

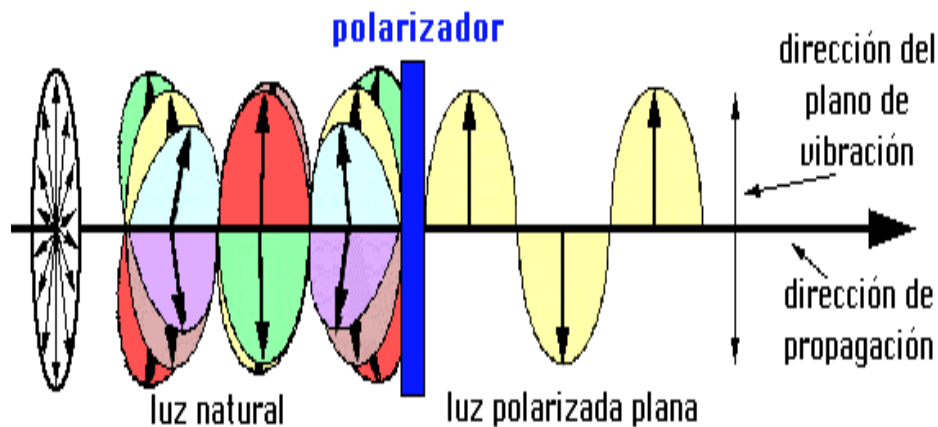


Figura B.2 Luz polarizada

# Apéndice C

## Irradiadores

El Instituto de Ciencias Nucleares cuenta con dos fuentes de irradiación.

**Irradiador GAMMACELL 200:** Este es un irradiador autoblandado Gammacell 200, con una carga original de 3,650 Curies de cobalto-60 que se adquirió con el fin de emplearlo en apoyo a la instalación especial, con edificio propio y los equipos necesarios para garantizar la seguridad de operación.

Este irradiador de alta intensidad y dosis variable se utiliza para realizar trabajos de investigación, así como en irradiaciones de material industrial. Su carga de  $^{60}\text{Co}$  radiactivo fue actualizada a 50 mil Curies en noviembre de 1996.

**Irradiador GAMMABEAM 651-PT:** La segunda fuente de irradiación es el irradiador de rayos gamma GAMMABEAM 651-PT, cuya carga actual es de aproximadamente 26,157 Curies, con el cual se pueden realizar irradiaciones con propósitos académicos o industriales. La aplicación industrial más frecuente es la de esterilización de productos de uso médico, farmacéutico y alimenticio.

Sin embargo, investigaciones realizadas en el ICN abren la posibilidad para el empleo de este tipo de fuentes en la ciencia de polímeros a nivel industrial.

## Seguridad radiológica en la unidad de irradiación GB651 PT

A fin de optimizar y acrecentar las tareas de los servicios de irradiación, se considera necesario y conveniente establecer una Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica. Esta unidad garantizará el apoyo a los sectores de investigación, educación e industrial que requieren servicios de irradiación y asegurar la continuidad en el manejo y operación segura de los irradiadores dentro de las normas establecidas por la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias (CNSNS), de la Secretaría de Energía.

La unidad esta integrada por personal académico, con conocimientos en las áreas siguientes:

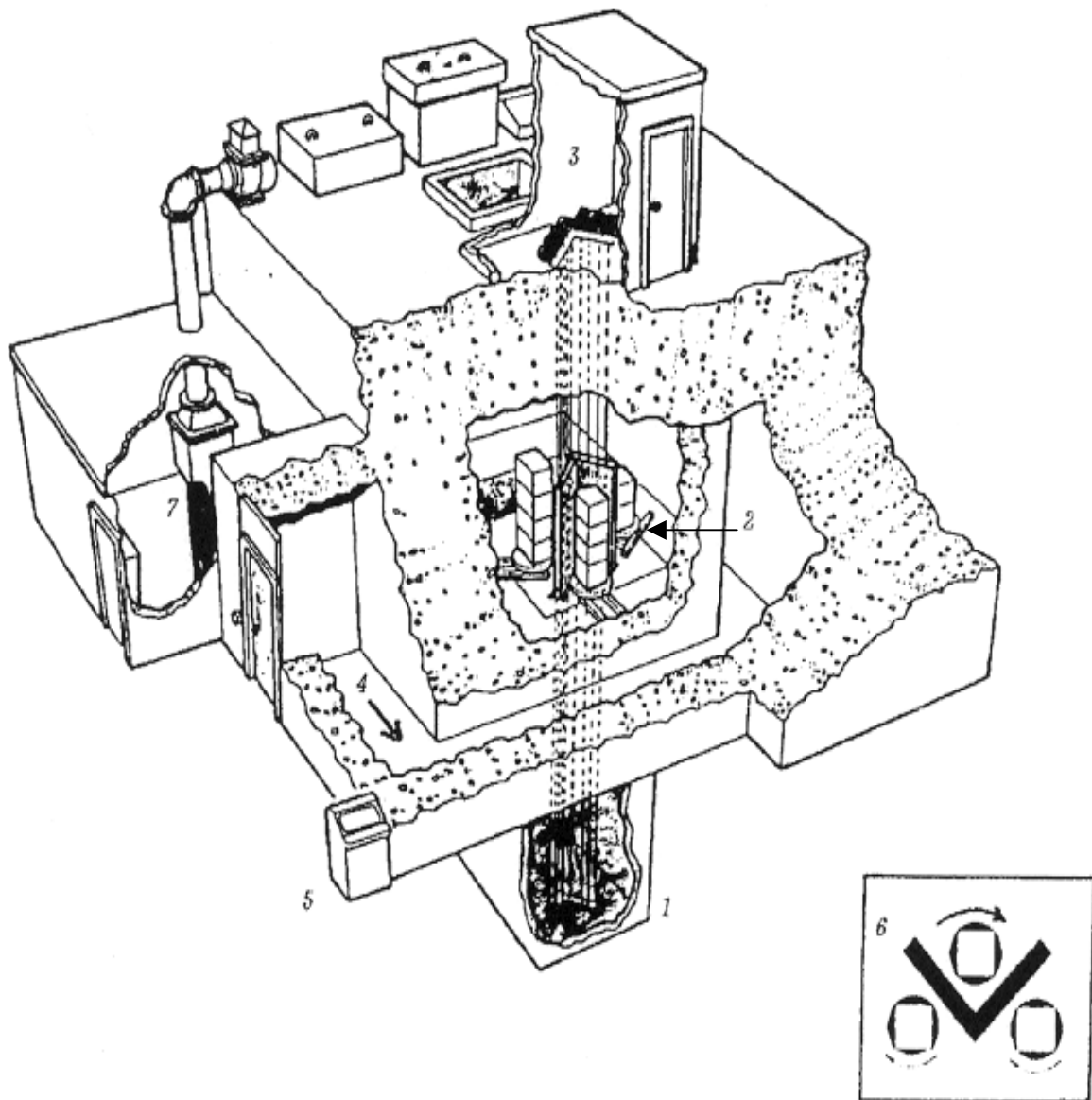
1. Irradiaciones gamma
2. Fuentes selladas de radiación
3. Fuentes abiertas de radiación
4. Dosimetría

## APÉNDICE C

El nivel de fiabilidad en la operación y el mantenimiento preventivo del irradiador gamma es verificado periódicamente.

El irradiador consta de las siguientes partes:

1. Piscina profunda para blindaje de la radiación
2. Ubicación de la cámara de irradiación, sitios de los productos y muestras para irradiarse
3. Control del sistema neumático del movimiento de las fuentes radiactivas
4. Laberinto de acceso con muros de 2.10 m de espesor y piso falso de seguridad
5. Consola de control de todo el sistema del irradiador y de las fuentes
6. Fuentes de  $^{60}\text{Co}$  ubicadas en la piscina profunda
7. Puerta de acceso de cerrado automático



**Figura C.1** Sección de corte de diagrama del edificio del irradiador Gammabeam 651PT del ICN UNAM.

# Apéndice D

## Cromóforos tipo Azo

### Colorantes

Los colorantes son sustancias orgánicas solubles en medio ácido, neutro o básico, que poseen una estructura molecular no saturada. Es decir son electrónicamente inestables y por eso absorben energía a determinada longitud de onda, si fueran estables absorberían todas o rechazarían todas.

Los colorantes dan un color específico al polímero, se pueden adicionar como tintes o pigmentos. Los tintes actúan como disolventes y se incorporan a la estructura molecular del polímero. Los pigmentos son como material de relleno que no se disuelven, sino que permanecen como fases separadas; generalmente son partículas de pequeño tamaño y transparentes.

### Cromóforos

Los grupos responsables de la absorción de la luz se llaman cromóforos y se desatacan como los más comunes: grupo etileno, grupo carbonilo, grupo carbimino, grupo azo, grupo azoxi, grupo nitroso y grupo nitro

Todos ellos son compuestos que tienen electrones resonando a determinada frecuencia por eso absorben y rechazan luz que al unirse por ejemplo con un anillo de benceno, naftaleno o antraceno (anillos insaturados) refuerzan la absorción de la radiación, pero estas sustancias que se forman aún no son auténticos colorantes <sup>13</sup>.

Para ello es necesario que contengan en sus moléculas grupos auxocromos que son los responsables de la fijación al sustrato a teñir, son capaces de fijar la molécula del colorante y en algunos casos pueden incluso intensificar el papel de los cromóforos.

Los grupos auxócromos más comunes son: grupo sulfónico, grupo carboxílico, grupo hidroxílico y grupo amínico.

El grupo sulfónico permite en la mayor parte de los colorantes la solubilidad en agua y el vehículo usado para teñir en la curtiembre es el agua, aunque no todos los colorantes usan como vehículo el agua.

Los grupos cloro, bromo e iodo también actúan como auxocromo transmitiendo la solidez a los colorantes. El sulfónico, carboxílico y el hidroxílico dan carácter aniónico a la molécula del colorante, mientras que el amínico le proporciona un carácter catiónico.

## APÉNDICE D

---

Aunque hay colorantes que presentan aminas y por lo tanto tienen su parte básica en la molécula, entonces depende a qué pH los usemos, son anfóteros, o sea pueden ser catiónicos o aniónicos, la misma molécula puede estar cargada distinto. Normalmente no se hacen cambios tan bruscos de pH como para que un colorante que es aniónico normalmente a pH 3 o 4 pase a ser catiónico para lo que se necesitaría un pH 1 o 2<sup>20</sup>.

### Clasificación química de los Colorantes

Según el origen de los colorantes se pueden clasificar en: naturales y sintéticos.

#### Naturales

También se les llama palos tintóreos. Desde el punto de vista químico son bastante similares a los curtientes vegetales y son muy poco usados porque han sido relegados a un segundo plano por la aparición de los colorantes sintéticos. En tipos de cueros muy especiales todavía se utilizan palos tintóreos que son derivados de los árboles que tratados en determinadas condiciones y mordenteados de determinada manera nos dan colores determinados. Por ejemplo el extracto de campeche contiene como materia colorante la hemateína que tiñe de color negro. El palo rojo de Brasil contiene brasilina que tiñe de color violeta y el palo amarillo compuesto por morina que da negro y la fiseteína que da pardo.

#### Sintéticos

Colorantes azoicos. Pueden dar colorantes del tipo metálico al coordinarse con cromo, cobre y otros iones metálicos. Dan matices cubrientes, sólidos a la luz y a los tratamientos en húmedo (no presentan migración). Esta clase constituye el grupo mayor de tinturas; éstos colorantes se preparan copulando una amina aromática diazotada con un fenol o una amina aromática. El más sencillo de estos colorantes es el "amarillo de anilina", que corresponde al "para-amino azo-benceno".  $C_6H_5 - N = N - C_6H_4NH_2$

Se usa para teñir lana y seda, su color es fugaz. Se emplea para preparar otros colorantes con dos grupos azo.

La Crisoidina: Pertenece al mismo grupo, se requiere para la preparación del prontosil (con un grupo  $SO_2NH_2$ ), que es una sulfamina que se utiliza contra los estreptococos.

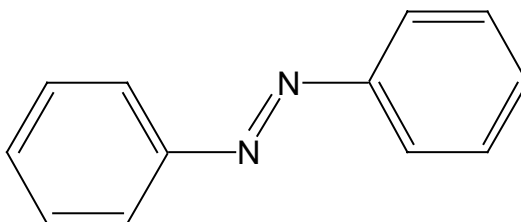
El Pardo de Bismark: Se emplea para teñir el cuero.

Rojo de Metilo: Es un valioso indicador.

El Rojo Congo: Tiñe el algodón de color rojo, pero el color cambia a azul por la acción de los ácidos minerales. Se emplea por ello como indicador.

### El azobenceno

El azobenceno (fórmula química  $C_{12}H_{10}N_2$ ) también conocido como difenildiaceno, azobenzol, bencenoazobenceno o azobisbenceno es un compuesto cuya apariencia física es de cristales en forma de pajuelas de color amarillo. El color puede variar del naranja al rojo púrpura dependiendo de los sustituyentes presentes en él <sup>18</sup>.



**Figura D.1** Estructura del azobenceno.

Se puede sintetizar por reducción del nitrobenzono con hierro en NaOH en solución o por reducción electrolítica de éste en álcalis diluida. Es insoluble en agua y completamente soluble en alcohol, éter y ácido acético glacial. Aunque es un compuesto estable, es combustible e incompatible con agentes oxidantes fuertes, además de ser sensible a la luz. El azobenceno se obtiene también como subproducto en la síntesis de la bencidina, la cual es un intermediario en la síntesis de colorantes azoicos <sup>18</sup>.

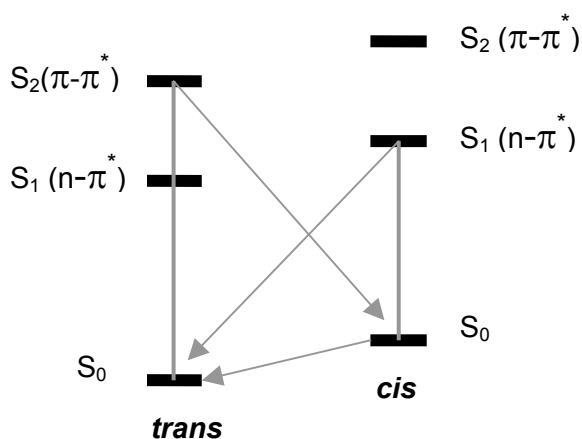
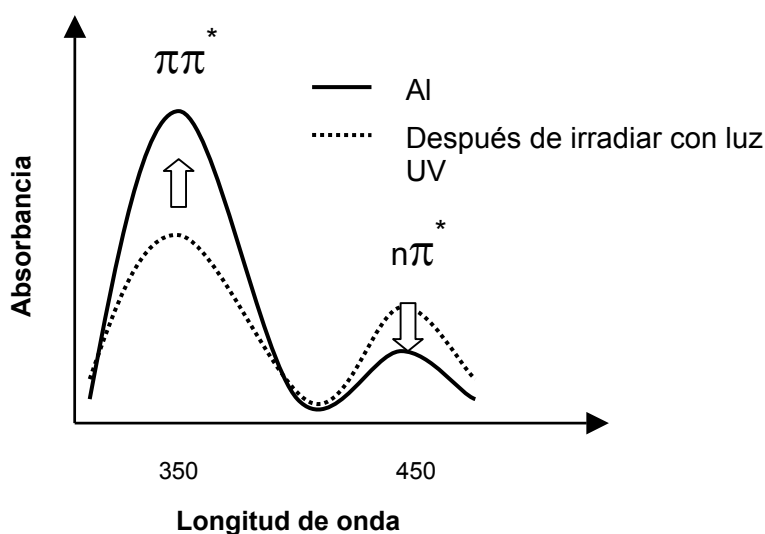
Presenta un peso molecular de 182.22 g/mol; su composición es C: 79.09%, H: 5.53% y N: 15.38%; temperatura de fusión 68.0°C; temperatura de ebullición 293.0°C; densidad 1.1-1.2g/cm<sup>3</sup>, presión de vapor 1 mmHg a 104°C y presenta un punto de inflamación de 476.0°C <sup>18</sup>.

### Clasificación de los azobencenos

H. Rau clasificó a los azobencenos en tres grupos, de acuerdo a su comportamiento fotoquímico.

## APÉNDICE D

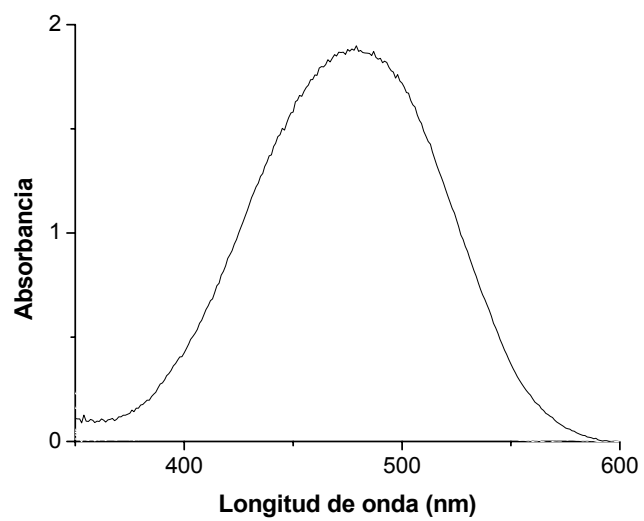
El primer grupo “azobencenos” presenta una sobreposición relativamente pobre de las bandas  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$  y el tiempo de vida media del isómero *cis* es relativamente largo (horas). En el segundo grupo “aminoazobencenos” hay una sobreposición apreciable de estas dos bandas y el tiempo de vida media del *cis*-azobenceno es más corto. El tercer grupo “pseudostilbenos” incluye azobencenos sustituidos con grupos donadores y aceptores. En estos azobencenos las bandas  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$  están invertidas en la escala de energía y se superponen de manera que se observa una sola banda en el espectro de absorción y el tiempo de vida media del isómero *cis* es cortísimo (de segundos a picosegundos)<sup>19</sup>.



**Figura D.2** Espectro de absorción de un azobenceno sustituido y su diagrama de energía

## APÉNDICE D

---



**Figura D.3** Espectro de absorción de un azobenceno amino-nitro sustituido



# Apéndice E

## Dosimetría de Fricke

El objetivo de la dosimetría consiste en determinar la dosis absorbida en un material.

La dosis absorbida **D** es el cociente:

$$D=dE/dm$$

Donde dE representa el valor medio de la energía impartida por la radiación a la materia en un volumen elemental y dm, es la masa de la materia contenida en dicho volumen. Consecuentemente, la dosis absorbida depende del tipo de radiación, de su intensidad y de la naturaleza del material irradiado. Debido a las propiedades de interacción de la radiación con la materia, que son características de cada tipo de radiación.

## Dosimetría Química

El uso de las reacciones químicas como un método de dosimetría de radiación es muy atractivo a la radiación química, porque las técnicas experimentales usualmente implican métodos de análisis químico clásico. Otra ventaja de los métodos químicos, es el hecho de que con métodos de ionización o calorimétricos se pueden evitar algunas sustancias en la radiación, lo cual podría cambiar la geometría de irradiación. Para escoger la dosimetría química se puede irradiar bajo condiciones idénticas a las condiciones del sistema de investigación.

Se puede observar que al usar una dosimetría química para determinar el rendimiento de la radiación química de una reacción es equivalente a expresar el rendimiento del sistema químico a través de la investigación referente al rendimiento de una reacción estándar bien conocida, lo cual ha sido completamente investigado.

Si en adición, el rendimiento absoluto de la reacción estándar ha sido determinado por comparación directa con un método absoluto de dosimetría, éste sistema estándar puede ser usado como medida de la dosis absorbida en gramorads, esto proporciona la información de la energía absorbida.

## APÉNDICE E

---

El método químico puede ser aplicado a una determinada geometría de radiación y a un tipo de celda. Además, si la radiación usada es altamente absorbida en el medio de irradiación, la dosimetría química puede ser usada para determinar la dosis íntegra absorbida, sin embargo, la dosimetría tiene el mismo coeficiente de absorción para esa radiación en particular al igual que el sistema químico estudiado.

De ese modo parece que los métodos químicos de dosimetría proporcionan únicamente características de gran importancia a la química y eso cuenta para aumentar la popularidad en el estudio de la radiación química.

De acuerdo a Miller, los cambios químicos por la absorción de la dosis de radiación dada es independiente de los siguientes factores.

- 1.-La concentración de la sustancia activa y del producto final.
- 2.-La razón de dosis de la radiación.
- 3.-El tipo de radiación.
- 4.-Algunos cambios adicionales los cuales podrían ocurrir durante la reacción, como cambios de pH, de concentración y de formación de gases.

### **Dosimetría de Fricke**

Este sistema se basa en la reacción de oxidación o reducción de un determinado ión inducido por la radiación ionizante específicamente la radiación gamma.

El dosímetro de fricke es la oxidación de una solución ácida de sulfato ferroso a la sal férrica, en presencia de oxígeno y bajo la influencia de la radiación.

Hasta el momento se emplea el sistema dosimétrico Fricke para mediciones entre los límites de 40-400 Gy.

Esta solución deberá ser estable por lo menos durante tres meses almacenada en botellas ámbar. Se adiciona cloruro a la solución para inhibir la oxidación de los iones ferrosos por impurezas orgánicas, esto es innecesario si el agua y los reactivos usados son purificados exhaustivamente. Al agua destilada ordinaria, se redestila junto con una solución alcalina de permanganato de potasio y

## APÉNDICE E

una ácida de dicromato de potasio, esto es con el objeto de reducir la cantidad de impurezas orgánicas presentes.

El material de vidrio a usarse también deberá estar perfectamente limpio y libre de impurezas de todo tipo.

El método más común para medir el ión férrico formado es por análisis espectrofotométrico comparando la densidad óptica de las soluciones irradiadas y sin irradiar a una longitud de onda donde los iones férricos muestran un máximo de absorción (304μm).

La dosis absorbida (D) se calcula de la siguiente manera:

Para cualquier sistema físico por definición:

$$E_{\text{absorbida}} = \frac{100 \text{ (moléculas formadas/g)}(eV)(1.602E-12) \left( \frac{\text{ergio}}{eV} \right) \left( \frac{1\text{rad}}{100 \text{ ergios}} \right)}{G(\text{producto})(g)} = 1.602E-12 \left( \frac{\text{moléculas del producto formado/g rad}}{G(\text{producto})} \right)$$

Esta ecuación puede aplicarse a cualquier sistema químico.

Para el dosímetro de sulfato ferroso, cuando el rendimiento de los iones férricos formados se mide espectrofotométricamente es:

$$\text{Ión férrico formado (moles/L)} = \frac{(D.O.i - D.O.b)}{(d)(\mu)}$$

Donde: D.O.i y D.O.b son las densidades ópticas de la solución irradiada y sin irradiar respectivamente,  $\mu$  es el coeficiente de extinción molar para los iones férricos a la longitud de onda del máximo de absorción (L/mol cm), y d es el ancho de la celda usada para medir la densidad óptica en (cm).

Si se requiere de un valor de ión férrico formado en unidades de (moléculas/g) se realiza el siguiente cálculo.

$$\text{Ión férrico (moléculas/g)} = \frac{(D.O.i - D.O.b)(\text{moles})(L)(6.023E23)(\text{moléculas})}{(d)(L)(1000)(\delta)(g)(\text{mol})(\epsilon)}$$

$$E.A. = \frac{(9.65E8)(D.O.i - D.O.b) \text{ rads}}{(d) G(\text{Fe}^{+3})(\delta)(\epsilon)}$$

## APÉNDICE E

---

El valor de  $\epsilon$  deberá determinarse con el espectrofotómetro empleado para las medidas de la densidad óptica, haciendo la determinación a la longitud de onda a la cual la absorción para iones férricos es mayor (302-305 $\mu$ m) este valor depende del instrumento. El coeficiente de extinción depende en gran parte de la temperatura, por lo que hay que corregirlo mediante la siguiente relación.

$$(t_2)=(t_1) [1-0.007(t_2-t_1)]$$

Un valor del coeficiente de extinción es  $-2174 + 66 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$  a  $23.7^\circ\text{C}$ . La densidad de la solución dosimétrica con ácido sulfúrico 0.8N es de la medida a la hora de las lecturas de la densidad óptica y no la temperatura a la hora de la irradiación.

El valor de  $G(\text{Fe}^{+3})$  se asume que es 15.5. Los límites entre los cuales puede trabajar el dosímetro de Fricke están comprendidos entre 4,000 y 50,000 rads; esto se debe a que aproximadamente a 50,000 rads el oxígeno presente en el sistema se agota y que a menos de 4,000 rads no se produce suficiente oxidación para tener resultados reproducibles.

El rendimiento del dosímetro no se ve afectado por la temperatura durante la irradiación en el intervalo de temperaturas de 0 a  $65^\circ\text{C}$ . Incrementando la temperatura de la solución disminuirá su densidad, teniéndose una pérdida en la energía absorbida por unidad de volumen, pero no afecta la energía absorbida por gramo, en lo cual se basa la dosis absorbida.

El dosímetro de sulfato ferroso tiene la ventaja de que puede irradiarse en un contenedor de cualquier tamaño (sólo limitado por el tamaño y forma de la cámara de irradiación), pudiéndose duplicar las características de las muestras por irradiar.<sup>18</sup>

La solución Fricke se prepara diluyendo en un litro entre 0.3 y 0.45g de Sulfato ferroamoniaco ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)6\text{H}_2\text{O}$ ) y entre 0.05 y 0.07g de Cloruro de Sodio, NaCl, en ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.8N envasándose a  $20^\circ\text{C}$ . La calidad de los reactivos es puro, para el análisis.

Para el proceso de irradiación se envasa la solución en recipientes de vidrio pyrex de 12.8mm de diámetro externo y 10mm de alto, los cuales son cerrados herméticamente con tapas de poliestireno.

### Fuentes de radiación gamma ( $\gamma$ )

El  $^{60}\text{Co}$  y menos frecuentemente el  $^{137}\text{Cs}$  son usados como radionúclidos en química de radiaciones como fuentes de radiación  $\gamma$ . La vida media del  $^{60}\text{Co}$  es de 5.3 años y presenta energías fotónicas de 1.33 – 1.17 MeV<sup>20</sup>.

## APÉNDICE E

La vida media del  $^{137}\text{Cs}$  es de 30 años y presenta una energía fotónica de 0.66 MeV. La formación del radionúclido  $^{60}\text{Co}$  a partir del isótopo natural  $^{59}\text{Co}$  toma lugar en los canales de un reactor nuclear en donde este es bombardeado por neutrones de acuerdo con la siguiente reacción:



Mientras que el  $^{137}\text{Cs}$  es separado de la mezcla de fisión de fragmentos presentes como combustible en un reactor nuclear. Estas fuentes presentan bajas intensidades de radiación, pero alta profundidad de penetración en el material a irradiar. Los rayos  $\gamma$  pueden penetrar más de 300 mm<sup>20</sup>.

### Unidades usadas en la radiación.

**Dosis de exposición.** El Roentgen, es la unidad de la dosis de exposición en el aire, es la intensidad de radiación electromagnética (rayos X o rayos gamma) necesaria para producir una unidad de electricidad de cualquier signo en 0.001293 g de aire, o sea 1 cm<sup>3</sup> de aire a condiciones normales de temperatura y presión, lo cual es equivalente a la absorción de 87.7 ergios por gramo. El Roentgen es aplicable únicamente para exposición en aire de radiación electromagnética de menos de 2 Megaelectronvolts (MeV) y no es aplicable para partículas, sirve para medir la intensidad de radiación en un espacio dado, pero no la dosis absorbida por un material cualquiera o un individuo ocupando ese espacio<sup>(16-17-20-21)</sup>. Desde 1975, la oficina Internacional de Pesas y Medidas, ha propuesto como unidad de radiación al coulombio por Kilogramo de aire, que se abrevia C/Kg y se define como la intensidad de radiación de rayos X o rayos gamma capaz de producir un coulombio de carga electrostática de cualquier signo por kilogramo de aire.

Su equivalencia con el Roentgen es la siguiente:

$$1\text{C/Kg} = 3876\text{R}, \text{ de donde } 1\text{R} = 2.58 \times 10^{-4}\text{C/Kg}$$

## APÉNDICE E

---

**Dosis absorbida.** En 1953 se propuso el rad. El rad (del inglés *radiation absorbed dose*) mide la energía absorbida o dosis y equivale a 100 ergios por gramo de sustancia irradiada. En tejidos blandos un rad es aproximadamente igual a un Roentgen. En esta forma, iguales intensidades de radiación en campo dado puede proporcionar diversas cantidades de energía a un gramo de diferentes materiales, según sea su densidad o capacidad para absorber radiaciones. Actualmente el sistema internacional de medidas utiliza como unidad de radiación absorbida al Grey, que equivale a la cantidad absorbida que disipa 1 joule de energía por kilogramo de sustancia irradiada <sup>(14-16-17-18)</sup>.

$$1\text{Gy} = 100\text{rads, de donde } 1\text{ rad} = 0.01\text{Gy}$$

El Rem y Sievert (Sv): El Roentgen, el Rad y el Gy son parámetros físicos. El rem (Sv en el sistema internacional de unidades) refleja la respuesta biológica a las radiaciones ionizantes, por lo que puede ser utilizada para comparar efectos de diferentes radiaciones. Rem proviene de las siglas en inglés Roentgen equivalent man. Un Sv equivale a 100 rems y un rem equivale a 10 milisieverts (mSv) <sup>(14-16-17-18)</sup>.

**Dosis equivalente.** Para tratar de valorar cuantitativamente los efectos de las radiaciones ionizantes sobre los sistemas biológicos es necesario definir una nueva magnitud. A manera de ejemplo, una partícula alfa produce aproximadamente un millón de ionizaciones por milímetro de recorrido a través de un tejido biológico, mientras que una partícula beta solo produce 10,000 ionizaciones en el mismo recorrido. Como puede inferirse, los distintos tipos de radiaciones producen distintos efectos biológicos. El distinto daño biológico que produce una misma cantidad de radiación absorbida pero de distintas radiaciones, medida en rads o en grays se expresa a través del llamado factor de calidad (Q).

El factor de calidad es característico para cada tipo de radiación y estos se muestran a continuación <sup>(14-16-17-18)</sup>.

## APÉNDICE E

---

---

### Factores de calidad para cada tipo de radiación

Radiación	Q
Rayos X y $\gamma$	1
$\beta^{\pm}$ excepto Auger	1
Neutrones con energía entre 100 KeV y 2 MeV.	20
Neutrones lentos	2.5
Neutrones rápidos	10
Protones	5
Partículas $\alpha$ , fragmentos de fisión y núcleos pesados	20

Así, la dosis equivalente en rems equivale a Q multiplicada por la dosis absorbida calculada en rads y la dosis equivalente en sieverts equivale a Q multiplicada por la dosis absorbida calculada en grays. Por lo tanto, un sievert equivale a 100 rems <sup>(14-16-17-18)</sup>.

# Bibliografía

1. Woods, R. J. and Pikaev, A.K (1994). Applied radiation chemistry: Radiation processing. John Wiley & Sons, New York. U.S.A.
2. Fried, J. R (1995). Polymer Science and Technology. Prentice Hall. 1a ed. New Jersey.
3. Allcock, H. R. y Lampe F. W. Contemporary Polymer. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
4. Bikales, N. M (1971). Characterization of Polymer. John Wiley & Sons, inc; U.S.A.
5. Angulo, J. L (1984). Caracterización Físicoquímica de Polímeros. Ed. Limusa, grupo Noriega editores, 1ª ed. México.
6. Ivanov, V.S(1992). Radiation Chemistry of Polymers, Utrechtthe Netherlands VSP, USSR.
7. Chapiro, A (1960). Radiation Chemistry of Polymer Systems, Interscience Publishers, Great Britain.
8. Odian, G (1991). Principles of Polymerization, Wiley Interscience, 3a ed., U.S.A.
9. Navarrete, M. y Cabrera, L (1993). Introducción al estudio de los Radioisótopos, Porcia editores, S.A de C.V. 2ª ed., México.
10. Acosta, V (1975). Curso de Física Moderna. Ed. Harla. México.
11. [Http://www. dicta.csic.es/rdcsic/rdserv14esp.htm](http://www.dicta.csic.es/rdcsic/rdserv14esp.htm)
12. [Http://www.pslc.ws/spanish/ir.htm](http://www.pslc.ws/spanish/ir.htm)
13. Rivera E(2004). Materiales avanzados. México.
14. [Http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/094/htm/sec\\_7.htm](http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/094/htm/sec_7.htm)
15. [Http://www.icnmp.edu.mx/boleradia.html](http://www.icnmp.edu.mx/boleradia.html).
16. Cambell, J (1997). Las radiaciones: reto y realidades. F.C.E., 2ª ed., México.



## BIBLIOGRAFÍA

---

17. Campbell, J., Rickaerds y Ross R (1995). Las radiaciones II. El manejo seguro de las radiaciones nucleares. F.C.E., 1ª ed. México.
18. Budavari, S. The Merck Index (2001). Thirteenth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey.
19. Rau, H (1990). Photochemistry and Photophysics. Rabek Edition; CRC Press : Boca Raton, FL, Vol. 2.
20. Spinks, J.W.T. And Woods, R.J (1994). Introduction to radiation chemistry, Third Edition, John Wiley y Sons, Inc., New York.
21. Cabrera, C. N (2001). Tesis. Preparación de películas de polímeros injertadas con Acrilatos funcionales.
22. Charlesby, A (1960). Atomic Radiation and Polymers. Pergamon Press, Great Britain.
23. Wade L.G. (1993). Química Orgánica. Segunda edición. Pearson Educación. México