

“ESTUDIO DEL EFECTO DE LA RADIACIÓN BETA EN FIBRAS DE POLIÉSTER”

*MÁSTER EN INGENIERÍA TEXTIL
TRABAJO FIN DE MÁSTER*

ALUMNO: Reyes Botí Blasco

PROFESORES: M^a Ángeles Bonet Aracil
Pablo Monllor Pérez

SUMARIO

1.	INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS DE RADIACIÓN	4
	1.1 Tratamiento mediante aceleradores de electrones	10
	1.2 Irradiación de artículos textiles mediante haces de electrones	14
	1.2.1 EFECTOS DEL TRATAMIENTO CON ACELERADORES DE ELECTRONES A ALTA INTENSIDAD	14
	1.3 Hipótesis	16
2.	OBJETIVOS	17
3.	MATERIALES Y MÉTODOS	17
	3.1 Materiales	17
	3.2 Métodos	
	3.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	17
	3.2.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	22
	3.2.3 MEDICIÓN DEL COLOR. ESPECTROFOTÓMETRO	26
	3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	29
	3.2.4.1 Espectrofotómetro de transformada de Fourier (FTIR)	30
4.	RESULTADOS	34
	4.1 Microscopía electrónica de barrido	34

4.2 Calorimetría diferencial (DSC)	36
4.2.1 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS PARÁMETROS ANALIZADOS	38
4.3 Medición del color. Espectrofotómetro	40
4.4 Espectroscopia de infrarrojo (IRFT)	44
5. CONCLUSIONES	45
6. LINEAS FUTURAS	46
7. AGRADECIMIENTOS	46
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1. INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS DE RADIACIÓN

El continuo avance de la tecnología hace posible que, cada vez mas, se investigue con nuevos métodos la forma de modificar los polímeros, de manera que se consiga una mejora de sus propiedades, ampliar su campo de aplicación...todo ello con el menor coste posible.

La modificación de las propiedades de los polímeros, mediante el empleo de procesos químicos, se lleva a cabo a través del tratamiento de los mismos a diversos agentes químicos (líquidos o gases), que provocan una abrasión superficial (que repercute en una modificación de la topografía e implica cambios en la rugosidad superficial), así como la inserción o anclaje de grupos funcionales, en la superficie. No obstante, este tipo de tratamientos químicos presenta una serie de problemas medioambientales, relacionados con la toxicidad de algunos de los productos empleados para los tratamientos, así como la generación de gran cantidad de residuos (1).

Los métodos físicos para modificación de las propiedades, se basan en la exposición del polímero a tratar, a diferentes tipos de radiaciones: ultravioleta, radiaciones de alta energía (rayos beta y gamma), que actúan modificando la topografía de la superficie y también pueden incorporar grupos funcionales (2). No obstante, en el campo de los materiales poliméricos, estas radiaciones altamente energéticas, pueden provocar una degradación considerable si no se controlan adecuadamente las condiciones de la trabajo. En los últimos años, ha ido adquiriendo importancia, entre otros, el tratamiento con plasma que permite activar y modificar la topografía de las superficies de materiales poliméricos sin ser métodos excesivamente agresivos (3). Actualmente, el tratamiento con plasma es uno de los tratamientos más eficaces de modificación de la superficie de los materiales poliméricos. El plasma se consigue al aplicar una descarga eléctrica o luminiscente entre dos electrodos en presencia de un gas.

Como resultado, las reacciones de interacción entre las diferentes especies presentes en el plasma y la superficie del material, permiten cambios importantes en las propiedades de la superficie del polímero (4).

En los últimos años, los procesos de radiación se han incrementado de forma sustancial en distintos campos de carácter industrial y en determinadas áreas de investigación, como un método seguro, real y económico (5).

Existen diversos tipos de radiación, pero los más importantes son aquellos que consiguen pasar a través del material como los Rayos-X y los rayos gamma, o radiaciones que poseen elevados niveles de energía, que permiten que se utilicen en determinados procesos como el láser de alta intensidad o electrones acelerados.

Las radiaciones de elevada energía, producen ionización y excitación en las moléculas poliméricas. El proceso de "*ionización*" puede ser definido como la tecnología para producir cambios útiles y deseados en ciertas propiedades de los productos tratados, tales como la estructura o el nivel bacteriológico de dichos productos.

La ionización puede aplicarse por varias fuentes de energía, siendo las más usuales:

- Ionización gamma: producida por radionucleidos o isótopos radiactivos (Cobalto o Cesio).
- Ionización por haz de electrones: producida por un acelerador de electrones, que puede ser lineal (clásico) o circular (moderno).

El tratamiento por haz de electrones se llama ionizante, dado que su energía es lo suficientemente alta para desalojar a los electrones de los átomos y moléculas y convertirlos en partículas cargadas eléctricamente, que se denominan iones. Sin embargo, no es lo suficiente como para producir cambios en los núcleos de los átomos, por lo que el producto nunca se hace radiactivo.

Los efectos que se inducen al aplicar un tratamiento de ionización son principalmente dos:

- Variación del grado de polimerización: se puede incrementar el grado de polimerización (DP) o por el contrario, el tratamiento puede inducir una disminución del mismo en función del tipo de polímero.
- Otra posibilidad es la creación de nuevos radicales en la molécula: su formación implica la presencia de centros activos que permitirán su posterior reticulación con otras cadenas poliméricas próximas o la inserción de nuevos grupos funcionales.

Estas reacciones se pueden representar según las reacciones siguientes en las que se está representando un polímero relativamente sencillo, polietileno.

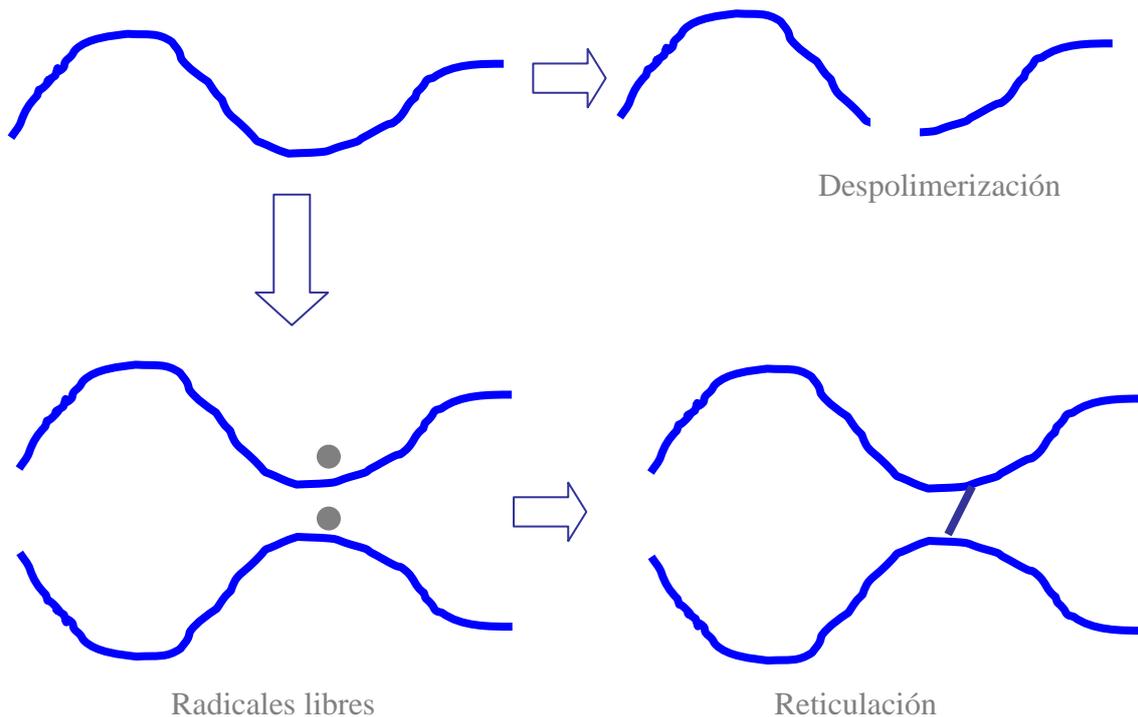


REACCIÓN 1.- Reacción de escisión de una molécula de polietileno al aplicarle una fuente de energía en forma de radiación.



REACCIÓN 5.- Reacción del comportamiento de una molécula de polietileno al aplicarle una fuente de energía en forma de radiación en presencia de oxígeno.

A continuación se muestra el comportamiento descrito anteriormente (efecto de la radiación sobre las cadenas poliméricas:



Para comprender hasta qué punto se producen modificaciones en las fibras, se debe conocer la dosis de radiación aplicada. La influencia de la radiación sobre las propiedades del material depende de la susceptibilidad del mismo a este tipo de tratamientos, característica que es inherente al polímero y concretamente a la estructura base (espina dorsal) del polímero. Así, por ejemplo, para poder producir efectos similares en materiales tan dispares como el politetrafluoretileno y una poliimida, se requieren energías de irradiación de 4KGy hasta los 4000 KGy respectivamente.

Así pues, como norma general cabe citar las siguientes consideraciones (6):

- A mayor peso molecular mayor resistencia al proceso de irradiación.
- Cuando la estructura molecular contiene anillos aromáticos en su cadena la resistencia se incrementa frente a cadenas alifáticas.
- Los materiales amorfos son más resistentes a la radiación que los materiales con mayor porcentaje de zona cristalina.
- La presencia de elevadas concentraciones de antioxidantes potencia la resistencia a la radiación.
- Materiales de poca densidad son más resistentes que los de alta densidad.
- Compuesto con bajo porcentaje de oxígeno en la molécula son más resistentes.

Cuando se tratan materiales poliméricos con distintas técnicas de radiación, algunos compuestos han demostrado que el nivel de degradación es menor

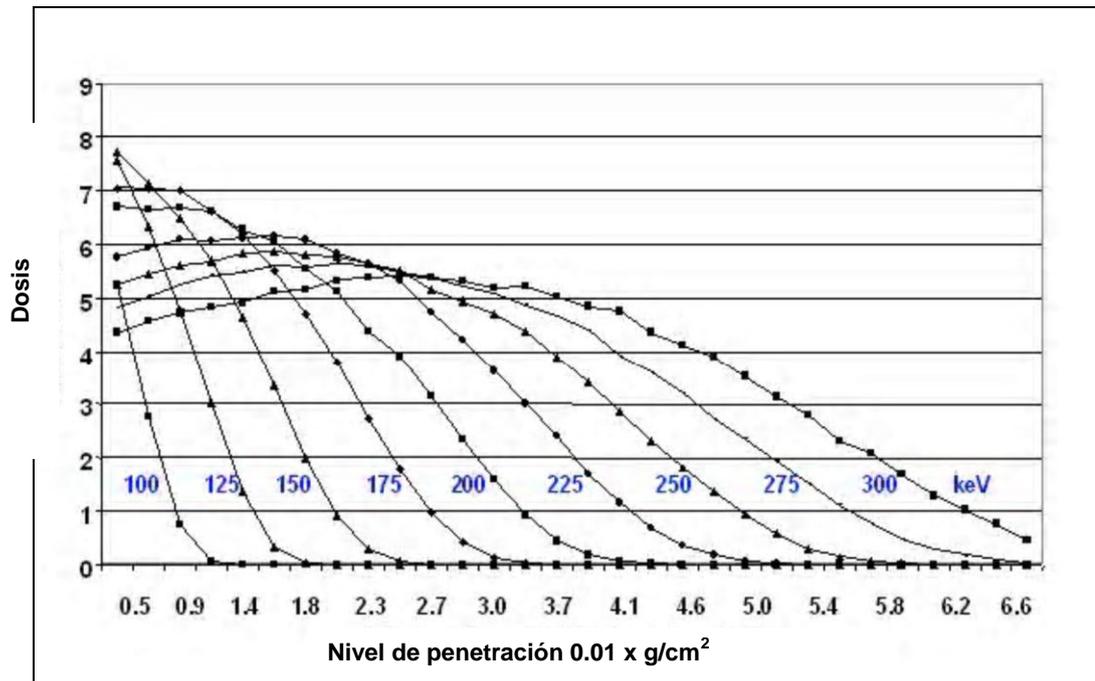
cuando se tratan mediante aceleradores de electrones que cuando se tratan mediante radiaciones gamma (7).

1.1. Tratamiento mediante aceleradores de electrones

Cuando se tratan productos con aceleradores de electrones, se utilizan una serie de medidas y unidades que se corresponden con expresiones que relacionan energía y materia, adoptando denominaciones propias, por lo que se cree conveniente que una vez introducidas las radiaciones, se definan los términos más habituales.

La cantidad de energía recibida también conocida como dosis, equivale a la energía recibida por unidad de materia y se expresa como J/Kg denominándose Gy (grey). La Energía del electrón se mide en electrón volts, eV, 1 eV equivale a la energía que adquiere un electrón cuando es acelerado por una diferencia de potencial de 1 Voltio, así pues, 1 eV equivale a $1,6 \times 10^{-19}$ J, de modo que se puede establecer una dependencia directa entere la dosis y la energía del haz de electrones.

Cuanto menor es la energía que se le aplica al electrón, menor será el nivel de penetración que se puede alcanzar. El siguiente gráfico, muestra una relación directa entre la dosis recibida y el nivel de penetración.



La profundidad de penetración, puede verse incrementada si se realiza un tratamiento con “volteo”, es decir a la salida de la cámara de irradiación, se aplica un dispositivo que sea capaz de girar la muestra, o bien se gira de modo manual, y se vuelve a introducir en la cámara de tratamiento. De este modo, la muestra queda orientada presentando al haz de electrones la zona que, en el primer pase, quedaba en la cara opuesta a la zona de incidencia de la irradiación.

Los electrones se generan en un equipo conocido como acelerador que es capaz de generar haces continuos o discontinuos. Le energía se absorbe por el material como consecuencia del paso de éste por la trayectoria del haz de electrones acelerados.

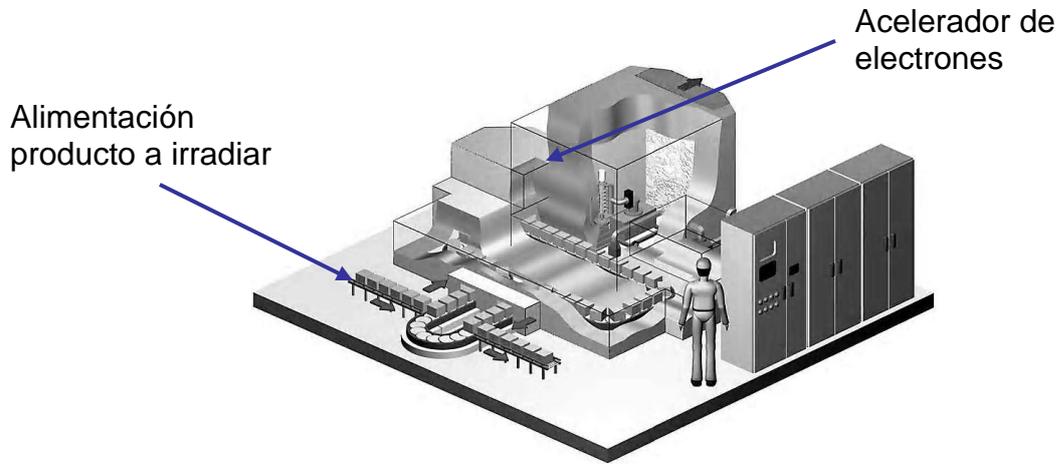


Imagen de una planta de tratamiento de irradiación por aceleración de electrones

Los equipos comerciales de aceleradores de electrones suelen encontrarse con rangos de energías comprendidos entre los 3 MeV y los 12 MeV (millón electrón volts), los últimos desarrollos están dando pie a equipos capaces de trabajar a distintas energías (8).

La irradiación produce efectos muy diversos en función del polímero que se esté tratando. La siguiente tabla muestra una relación entre la capacidad de reticulación y la de escisión de distintos polímeros.

Material polimérico	Reticulación G(x)	Escisión G(S)	Ratio G(S) / G(x)
Polietileno de baja densidad. LDPE	0,8 – 1,1	0,4 – 0,5	0,47
Polietileno de alta densidad. HDPE	0,5 – 1,1	0,4 – 0,5	0,56
Nylon 6	0,67	0,68	1,01
Nylon 6.6	0,50	0,70	1,40
Polipropileno atáctico	0,27	0,22	0,81
Polipropileno isotáctico	0,16	0,24	1,5
Politetrafluoretileno PTFE	0,1 – 0,3	3,0 – 5,0	20
Cellulose	baja	11	Alta

Según el coeficiente de escisión G(S) y el de reticulación G(X) el polímero tendrá un comportamiento preferencial, para determinar cuál es este comportamiento se establece una correlación entre ambos $G(S)/G(X)$, de modo que si el citado ratio es mayor que 1 ($G(S)/G(X) > 1$) predomina el efecto de escisión y se produce una disminución de la longitud de las cadenas poliméricas. Por el contrario si el ratio es menor que 1 ($G(S)/G(X) < 1$) predomina el efecto de reticulación.

1.2. Irradiación de artículos textiles mediante haces de electrones

Las técnicas físico-químicas como la irradiación mediante haces de electrones acelerados, neutrones o radiaciones gamma, poseen un elevado potencial dentro del campo de las modificaciones de fibras (9).

Cuando los electrones se aceleran a energías del orden de $10^5 - 10^7$ eV las posibilidades de penetración en determinados substratos son muy altas, alcanzando penetraciones superiores a las de la radiación UV. La absorbancia y la penetración, son prácticamente independientes del substrato, dependiendo únicamente de la energía de activación. Cuando los niveles de activación no son muy elevados, se produce la esterilización de los artículos tratados. Hay que diferenciar entre tratamientos de baja intensidad y tratamientos de alta intensidad, determinando como alta intensidad cuando las muestras se han tratado a dosis superiores a 50 KGy.

1.2.1. EFECTOS DEL TRATAMIENTO CON ACELERADORES DE ELECTRONES A ALTA INTENSIDAD

La aplicación de esta técnica consiste en someter el producto textil a un tratamiento de haces de electrones, mediante el cual se pueden obtener bien ruptura de cadenas, o incrementar la reactividad química que dará lugar a diferentes tipos de modificación:

- Reticulación (curado / cross linking): Interconexión (tridimensional) de cadenas de monómeros de longitud considerable conectándose por los radicales libres.
- Polimerización: Combinación de dos o más moléculas para obtener otra de longitud superior.

- Despolimerización (escisión): Fenómeno inverso a la polimerización.
- Injerto (grafting): Adición de grupos de moléculas en otros grupos de moléculas diferentes.

El efecto que el reticulado produce sobre el polímero se traduce en:

- Incremento del peso molecular y formación de una red.
- Incremento de la estabilidad térmica
- Mejora en el comportamiento mecánico
- Mejor comportamiento frente a los disolventes.

En cuanto a la despolimerización, se obtiene:

- Pérdida del peso molecular.
- Mejora en la capacidad de reducir el tamaño de las partículas hasta obtener polvo.
- Disminución de la viscosidad del polímeros fundido
- Disminución de las propiedades mecánicas.

Cuando se produce el injerto, el efecto alcanzado es:

- Inserción de nuevos grupos funcionales
- Adición de nuevas propiedades como conductividad iónica.
- Modificación de las propiedades superficiales de films, membranas, fibras, etc.

El tipo de polímero tratado condiciona el comportamiento de los mismos, pudiéndose hallar polímeros que reticulan, polímeros que se escinden y polímeros con comportamientos intermedios.

1.3. Hipótesis

Conociendo que las radiaciones beta son ionizantes, poco penetrantes y están formados por una corriente de electrones, se pretende evaluar su influencia al irradiarlos sobre textiles, concretamente sobre un tejido 100% poliéster, a diferentes dosis (50 KGy, 100 KGy, 150 KGy, 200 KGy).

Al someter al tejido de poliéster a un tratamiento con aceleradores de electrones a alta intensidad, éstos han provocado una degradación de las fibras del tejido, que ha dado lugar a una serie de cambios físicos y químicos (modificación de la topografía de la superficie de la fibra, amarilleamiento del tejido, oxidación de grupos funcionales...). La degradación aumenta a medida que aumenta la dosis de irradiación, la energía de radiación beta supera a la de los enlaces de las moléculas de poliéster y se forman radicales libres que en presencia de oxígeno reaccionan provocando la oxidación de grupos funcionales; también da lugar a reacciones de rotura de cadena (despolimerización), estos efectos son los responsables del amarilleamiento progresivo que presentan las muestras. Así mismo, el poliéster experimenta un aumento de la cristalinidad ya que cuanto más cortas son las cadenas existe una mayor tendencia a la formación de estructuras cristalinas.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de los cambios morfológicos y estructurales, así como la evolución de parámetros térmicos del polímero de poli(etilentereftalato) en función de la dosis de irradiación.

Mediante microscopía electrónica se estudiará la topografía de las fibras. Parámetros ópticos como el grado de blanco y el índice de amarillo se medirán con el espectrofotómetro. Por calorimetría se determinarán parámetros térmicos importantes como son la temperatura de fusión y grado de cristalinidad. Y por último mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se estudiarán posibles cambios estructurales.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

Tejido jacquard de poliéster brillante, con una masa laminar de 175 g/m^2 , sin tratamiento e irradiado con diferentes dosis de radiación beta (50 KGy, 100 KGy, 150 KGy y 200 KGy)

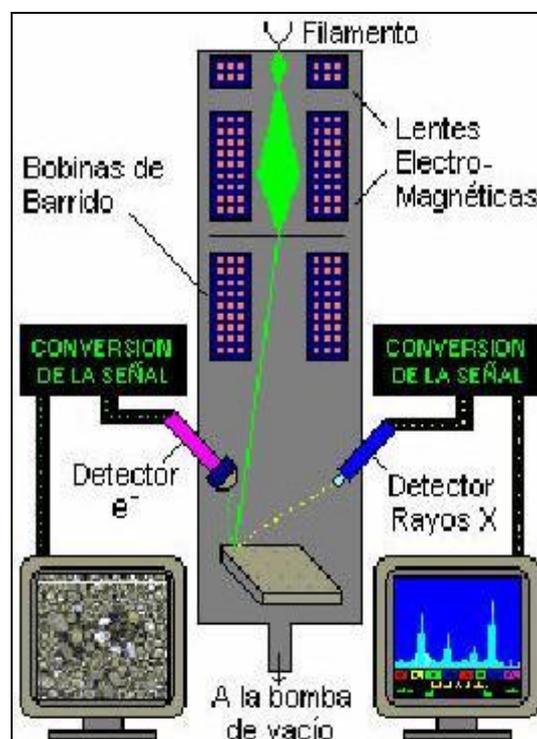
3.2. Métodos

3.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda mucho más corta de la luz visible es de alrededor de 4.000 \AA

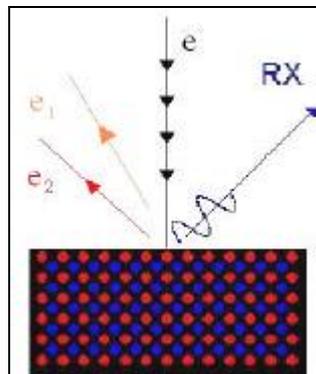
(1 Å = 10^{-10} metros). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0.5 Å.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones (10-11).



Componentes de un microscopio electrónico

La función fundamental de un microscopio electrónico de barrido es producir imágenes de alta resolución y gran profundidad de campo. Si cuenta, además, con un sistema de análisis por energías dispersivas de rayos X (EDX), puede identificar los elementos existentes en las áreas de observación. Su funcionamiento se basa en la incidencia de un haz de electrones sobre la muestra a investigar, que provoca la emisión, entre otras señales, de electrones secundarios (e_2), electrones retrodispersados (e_1) y rayos X (RX) característicos. Los primeros, por su sensibilidad topográfica y alta resolución espacial, dan lugar a la formación de imágenes microscópicas, mientras que los rayos X proporcionan información sobre la composición elemental de la muestra.



Incidencia de una haz de electrones (e) sobre la muestra, y emisión de electrones secundarios (e_2), electrones retrodispersados (e_1) y rayos X (RX) característicos.

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV.

La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Al ser grande el número de electrones emitido se puede establecer un buen contraste. Por otra parte, al ser electrones de baja energía, menos de 50 eV, pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial, y se puede obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad es fundamental para otorgar a esta señal la posibilidad de aportar información en “relieve”. La apariencia de la imagen es la que tendría una muestra que hubiese sido iluminada desde el detector y se estuviese observando desde el cañón de electrones.

En cuanto a la señal de electrones retrodispersados, su principal utilidad reside en que su emisión, que se debe a choques de tipo elástico y por tanto con energía del mismo orden que la de los electrones incidente, depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta intensidad aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Los electrones retrodispersados salen de la muestra en mayor cantidad en las direcciones próximas a la de incidencia, por lo que su detección se hace mejor en las proximidades del eje de incidencia.

Los Rayos X que se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico permiten identificar los elementos presentes y establecer su concentración. Cuando un haz electrónico suficientemente acelerado incide sobre la superficie de un sólido, se produce la ionización de los átomos presentes, (pérdida de electrones internos). En este estado un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria, y rellena el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Esta energía se manifiesta de dos formas: electrones Auger o rayos X y es única para cada elemento. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía se obtiene un espectro de

rayos X. constituido por una serie de picos, designados como líneas de intensidad variable a los que se denomina rayos X característicos, que está superpuesto a un fondo continuo de menor intensidad (Rayos X continuos).



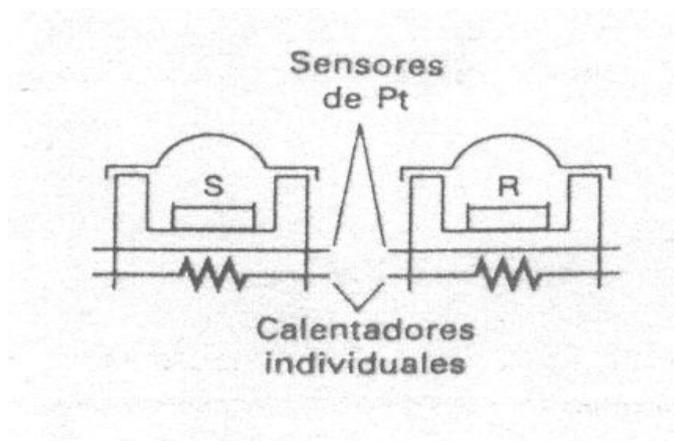
3.2.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La calorimetría de barrido es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor entre una sustancia y la de referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperaturas controlado. La diferencia básica entre la calorimetría de barrido diferencial y el análisis térmico diferencial estriba en que el primero es un método calorimétrico en el cual se miden diferencias de energía. Por el contrario, el análisis térmico diferencial, se registran diferencias de temperatura. Los programas de temperatura para ambos métodos son similares. La calorimetría diferencial ha sido hasta ahora el método más ampliamente utilizado de todos los métodos térmicos (12).

INSTRUMENTACIÓN

Se utilizan dos tipos de métodos para obtener datos en calorimetría de barrido diferencial. En la DSC de potencia compensada la muestra y el material de referencia son calentados por calentadores separados aunque su temperatura se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente. En la DSC de flujo de calor, se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente. A pesar de que los dos métodos proporcionan la misma información, la instrumentación de los dos es bastante diferente.

DSC DE POTENCIA COMPENSADA



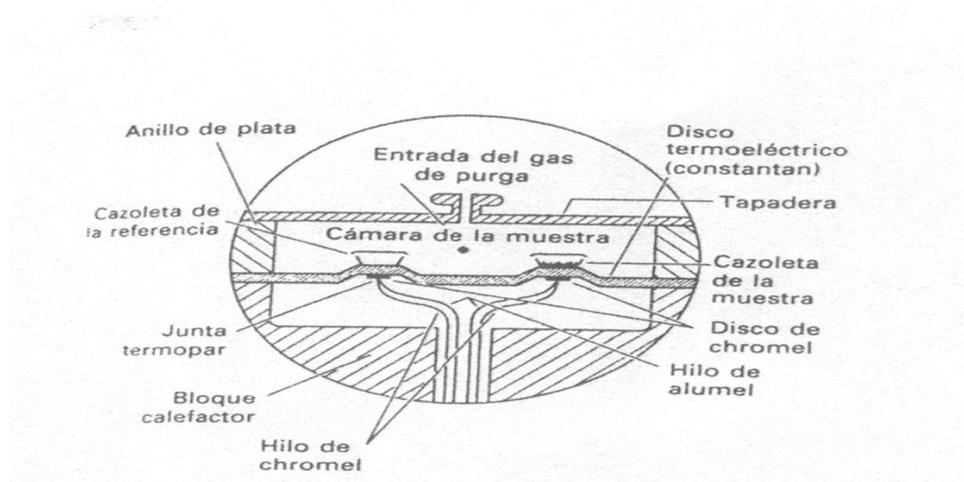
En la figura se muestra un calorímetro de potencia compensada para llevar a cabo medidas DSC. El instrumento tiene dos hornos independientes uno para el calentamiento de la muestra y otro para el calentamiento de referencia. En los modelos comerciales basados en este diseño, los hornos son pequeños y pesan alrededor de gramo cada uno, lo que permite elevadas velocidades de calentamiento, de enfriamiento y de equilibración. Los hornos están empotrados en una zona caliente de temperatura controlada y sobre ellos se encuentran los soportes de la muestra y de la referencia, los cuales tienen acoplados termómetros de resistencia de platino para controlar continuamente la temperatura de los dos materiales.

Para la obtención de los termogramas diferenciales con el instrumento mostrado en la figura, se utilizan dos circuitos de control de la temperatura promedio y el otro para el control de la temperatura diferencial. En el circuito de control de la temperatura promedio, el programador proporciona una señal eléctrica que es proporcional a la temperatura promedio deseada de los soportes de la muestra y de referencia en función del tiempo. Esta señal se compara en un ordenador con el promedio de las señales de los detectores de la muestra y de la referencia. Cualquier diferencia entre la señal del programador y la señal promedio del sensor de platino se utiliza para ajustar la

temperatura promedio de la muestra y la de referencia. La temperatura promedio sirve de abscisa en el termograma.

En el circuito de temperatura diferencial, las señales de los sensores de resistencia de platino de la muestra y de la referencia alimentan un amplificador diferencial vía circuito de ordenador que determina cuál es mayor. La salida del amplificador se ajusta entonces a la potencia de entrada de los dos hornos de manera que sus temperaturas serían idénticas. Esto es, durante la medida, la muestra y la referencia son isotermas. Una señal que es proporcional a la diferencia en la potencia de entrada a los dos hornos, se transmite al sistema de adquisición de datos y esta diferencia en potencia, normalmente en miliwatios, es la información que se representa con más frecuencia en función de la temperatura de la muestra.

DSC DE FLUJO DE CALOR



La figura muestra un esquema de una celda DSC de flujo de calor asequible comercialmente. El calor fluye tanto en la muestra como en el material de referencia a través de un disco termoeléctrico de constantan calentado eléctricamente. Sobre plataformas elevadas formadas por un disco de constantan, se colocan unas cazoletas pequeñas de aluminio para la muestra y

la de referencia a través de las dos cazoletas. La relación entre el flujo de calor hacia la muestra y la referencia se sigue mediante unos termopares de superficie de chromel/ constantan formados por la unión entre la plataforma de constantan y el disco de chromel unidos a la parte inferior de la plataforma. La relación entre la cantidad de calor en las dos cazoletas es directamente proporcional a la diferencia en la salida en las dos uniones del termopar. La temperatura de la muestra se estima por la unión del chromel /alumel colocada bajo el disco de la muestra.





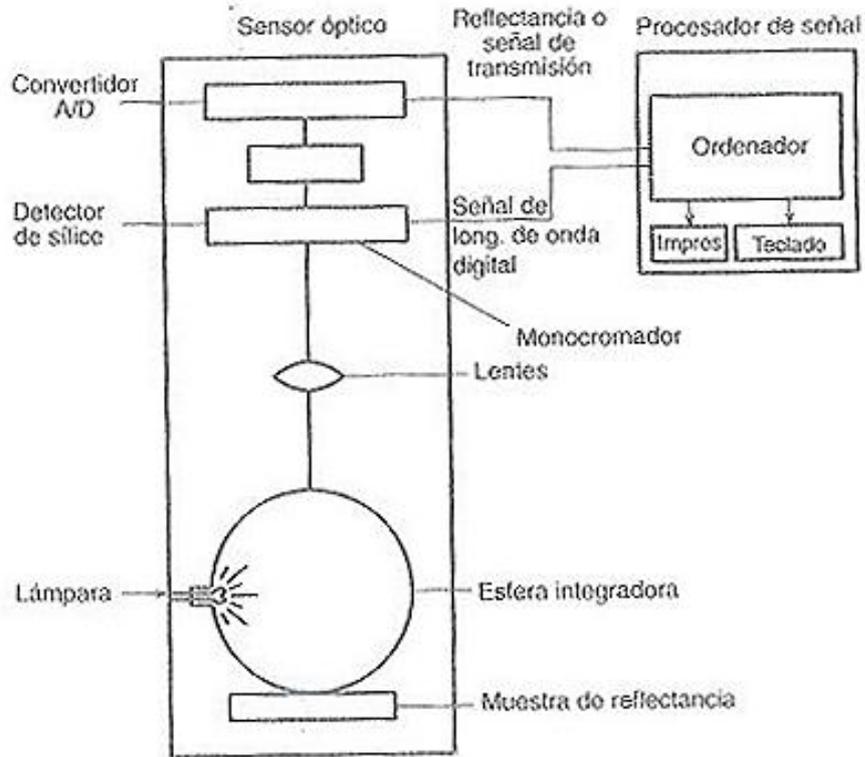
3.2.3 MEDICIÓN DEL COLOR. ESPECTROFOTÓMETRO

La percepción del color es un fenómeno psicofísico (13-14). El color de un objeto puede ser descrito cuantitativamente mediante tres números matemáticos denominados por CIE como valores triestímulos de color. La determinación de los valores triestímulos y de otros parámetros de color subsiguientes requieren medir la reflectancia de la muestra en diferentes longitudes de onda de la región visible. Los valores de reflectancia, junto con los datos del observador estándar CIE y los iluminantes permiten describir el color en términos objetivos.

El instrumento de color consta de dos partes principales

- sensor óptico (espectrofotómetro)
- procesador de señal

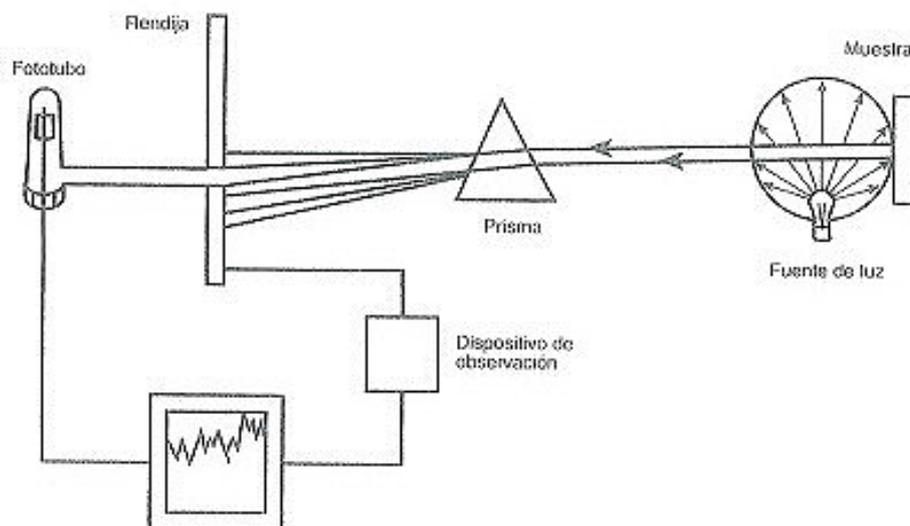
El sensor óptico mide la reflectancia en diferentes longitudes de onda. La corriente generada por el sensor, proporcional a la luz reflejada en diferentes longitudes de onda, se pasa al procesador de señal para la obtención de los parámetros de color. El diagrama de bloque aparece en la siguiente figura



ESPECTROFOTÓMETRO

El espectrofotómetro mide la reflectancia de la muestra de modo separado en cada longitud de onda. Para las medidas del color, registra la reflectancia en una región espectral visible desde 380 nm hasta 720 nm a intervalos de 5 nm, 10 nm o 20 nm según se precise.

El espectrofotómetro viene caracterizado por su fuente, monocromador, fotodetector e iluminación de la muestra. La luz de la fuente ilumina la muestra y la referencia, y la luz reflejada se pasa a través del monocromador y es detectada por el fotodetector. La siguiente figura muestra el diagrama esquemático del espectrofotómetro.



Fuente de luz: la fuente de luz ilumina la muestra. Las condiciones necesarias de la fuente son estabilidad, direccionabilidad, distribución de energía espectral continua y larga vida. Las fuentes empleadas en los espectrofotómetros son lámparas de Tungsteno de bajo voltaje, lámpara de Tungsteno-halógena o lámpara de pulso/arco de xenon. Una bombilla pequeña de filamento enrollado es apropiada para concentrar el flujo de luz en un haz intenso.

Es probable que las muestras textiles experimenten un cambio de color debido a la frecuente exposición a un potente haz. La nueva tecnología ha proporcionado un tubo de destellos de xenón que proporciona un flash de luz de unos nanosegundos de duración. Esto elimina el calentamiento y la pérdida de color de las muestras.

Monocromador: el monocromador aísla las radiaciones de las longitudes de onda deseadas a partir de las radiaciones heterocromáticas que inciden o se reflejan desde el objeto. Se usa para obtener luz homocromática. La parte más importante del monocromador es el elemento de dispersión. En los monocromadores convencionales se utiliza el retículo o prisma como elemento de dispersión de la luz. En la práctica los monocromadores de prisma se consideran obsoletos.

Los monocromadores que emplean un retículo como elemento de dispersión son superiores a los monocromadores que emplean un prisma. La capacidad de dispersión del retículo es independiente de la longitud de onda. Los monocromadores de retículo dan unas radiaciones monocromáticas que presentan longitudes de onda de variación continua.

Los instrumentos de la presente generación utilizan también un elemento de dispersión poco convencional como es el filtro de variación continua (CVF),

para reducir el coste y el tamaño del instrumento. La única desventaja es su anchura de banda, mayor que la de un monocromador convencional. El manejo de los instrumentos de la actual generación en modo compacto, digamos a intervalos de 10 nm o 20nm, está determinado por el software del ordenador pero no limitado por los hardwares del instrumento.

Fotodetectores: los fotodetectores se utilizan para convertir la señal luminosa en señal eléctrica, y así transmitir informaciones al procesador de señal. El fotodetector puede ser de fotocélula, fotomultiplicador o de detectores de estado sólido. Los instrumentos de la generación actual emplean generalmente detectores de estado sólido, tipo fotodiodo de silicio, que dan un resultado mejor que el detector convencional.

En los instrumentos modernos está dispuesta una serie de 16 de dichos detectores para percibir la señal de manera simultánea en las 16 longitudes de onda que cubren por completo la región visible. Esto reduce el tiempo de registro, así como minimiza las partes móviles de los instrumentos.

PROCESADOR DE SEÑAL

En el espectrofotómetro se genera una señal eléctrica proporcional a la energía de la luz reflejada desde la muestra. Estas señales eléctricas que corresponden a diferentes longitudes de onda son suministradas al procesador de señal, que es en realidad un microprocesador.

El procesador de señal convierte la señal análoga de un sensor óptico a forma digital, para calcular y visualizar varios parámetros de color que siguen las recomendaciones CIE. Un instrumento de color de calidad incorpora muchos paquetes de software que están desarrollados para los siguientes trabajos:

- Calibración del sensor óptico
- Medida de la reflectancia espectral
- Valores triestímulos para observadores e iluminantes deseados
- Cálculos de la diferencia de color
- Cálculos del índice metamérico para los iluminantes A, B, C, D₆₅, y CWF
- Índice de blancura y amarillez
- Almacenamiento de datos del estándar
- Programa de ordenación de tonos
- Intensidad del tinte.



3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas.

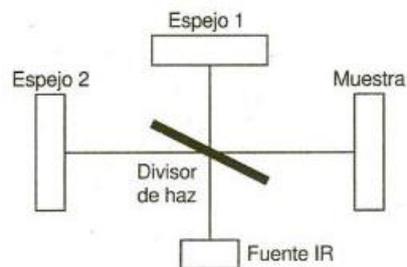
Esta técnica espectroscópica de absorción analiza la interacción de los niveles de energía vibracionales de los enlaces con la radiación infrarroja. Por tanto, detecta los enlaces de las moléculas, por lo que es muy útil en química orgánica ya que permite detectar la presencia o ausencia de grupos funcionales. Cuando la radiación infrarroja atraviesa una sustancia, parte de esta radiación se transmite, mientras el resto es absorbida en distinto grado, en función de la sustancia y la longitud de onda de la radiación (14-15).

La absorción de la radiación IR lleva las partículas de la muestra de su estado normal a temperatura ambiente a uno o varios estados excitados de energía más elevada, provocando cambios en el modo de vibración de las moléculas.

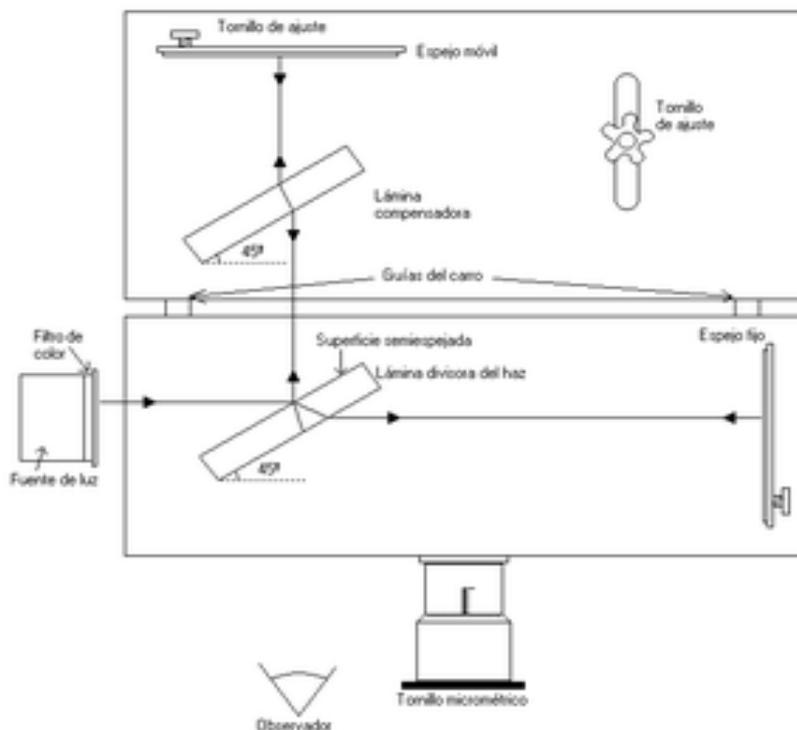
Como la energía asociada a estos cambios es de la misma naturaleza que la radiación infrarroja, se puede hacer el estudio en esta región espectral.

3.2.4.1 Espectrofotómetro de transformada de Fourier (FTIR)

Este instrumento está basado en el principio del interferómetro de Michelson, que funciona del siguiente modo: la radiación primero golpea a un divisor o separador que escinde el haz de la luz en dos partes iguales (espejo semirreflejante). Estos dos haces de luz interfieren en el divisor después en su viaje de vuelta cuando son reflejados sobre otros dos espejos. Uno dispuesto frente a la trayectoria del haz original (espejo móvil 1) y el otro perpendicular (espejo fijo 2). En esta trayectoria se dispone la muestra y a continuación el detector IR (ver figuras)



Componentes de un interferómetro.



La intensidad resultante de la superposición de los dos haces es medida como función del desfase (s) del espejo móvil en su desplazamiento respecto la posición intermedia. El gráfico resultante (Intensidad vs. Desfase) se denomina interferograma.

La transformación de Fourier se usa como método matemático para el desarrollo en serie la curva obtenida (interferograma). La transformada está constituida por el sumatorio de senos y cosenos de las distintas frecuencias ópticas que componen la radiación. Gracias a un programa de ordenador este tedioso cálculo matemático se simplifica y se obtienen resultados exactos y rápidos de la frecuencias elementales contenidas en el interferograma. La transformada de Fourier (o desarrollo en serie de Fourier) del interferograma es el espectro ordinario obtenido por aparatos convencionales IR.

En efecto, el interferograma contiene la absorción completa de la muestra descrita para cada longitud de onda por la correspondiente disminución de intensidad luminosa. El interferograma más sencillo corresponde a una radiación monocromática (una sola frecuencia), obteniéndose una curva función coseno de la frecuencia correspondiente. En cualquier interferograma cada punto contiene datos de todas las frecuencias que contiene el espectro completo y no de una sola frecuencia como en el espectro ordinario.

Así la información de una señal con forma de coseno en el detector (interferograma más simple) sería mostrada después de la transformada como

una sola línea de un número de onda particular (luz monocromática de una sola frecuencia). Pero cualquier interferograma común es el resultado de la combinación de múltiples frecuencias que con la TF es posible descubrir.

Las ventajas de este método de IR-TF son básicamente dos:

1. mejorar la resolución de los espectros
2. obtener mayor sensibilidad

La mejora de sensibilidad es consecuencia de una mayor energía de flujo del haz de luz hasta llegar al detector y de la mejora de la relación señal/ruido (S/N) por promediación de interferogramas. Es tan notable el avance de sensibilidad que en el momento en que tecnológicamente se pudieron hacer interferómetros de Michelson baratos y precisos prácticamente todos los espectrofotómetros comerciales IR en la actualidad son IR-TF.

En la siguiente figura se muestran los componentes principales de un espectrofotómetro de transformada de Fourier.

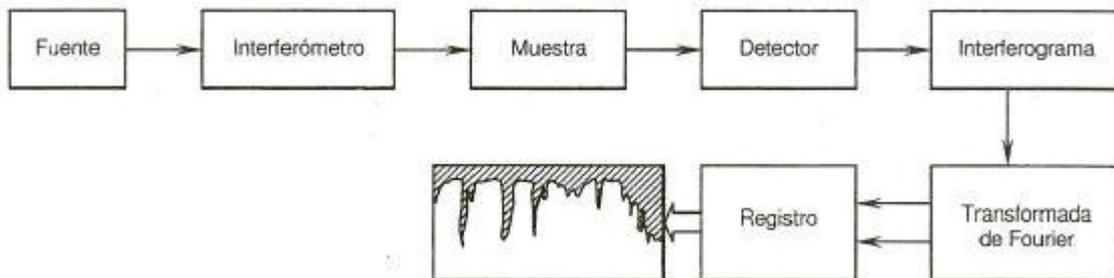




Foto de un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier con accesorio para realizar los infrarrojos por la técnica de ATR (reflectancia total atenuada).

Si se trabaja con la técnica de transmisión las muestras sólidas deben mezclarse con KBr y molerse antes de conformarse en forma de pastilla.



Prensa para la realización de pastillas de KBr



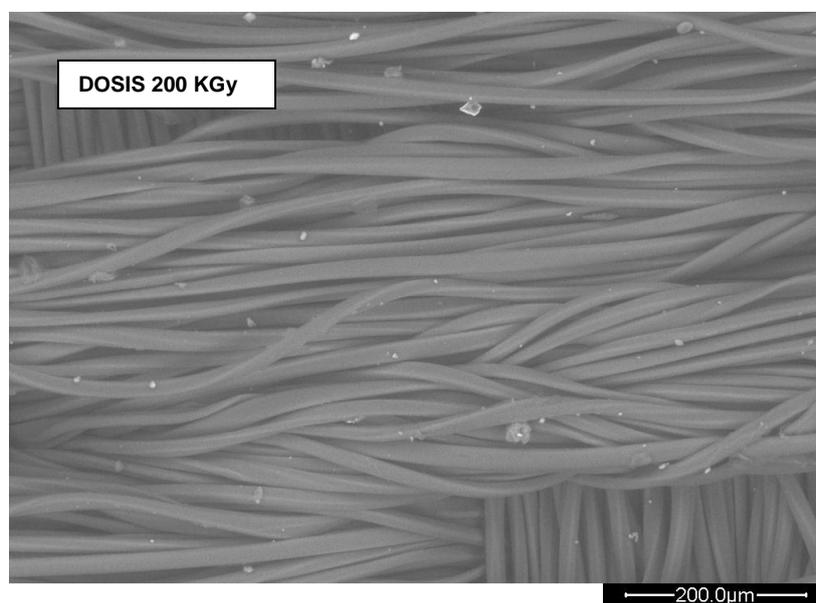
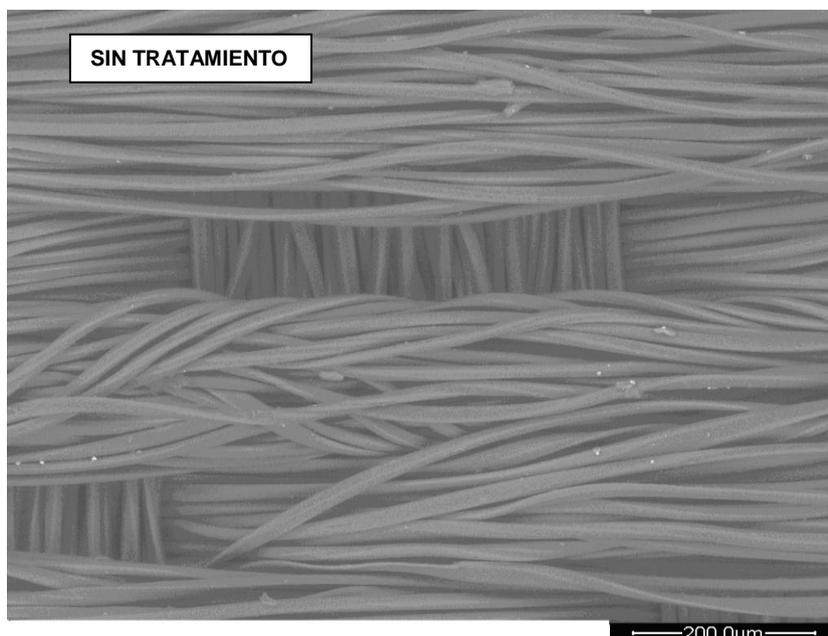
Accesorio para la realización de los IR por transmisión

4. RESULTADOS

4.1 Microscopía electrónica de barrido

El estudio morfológico ha sido realizado mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando un microscopio electrónico ambiental, marca FEI QUANTA 200I.

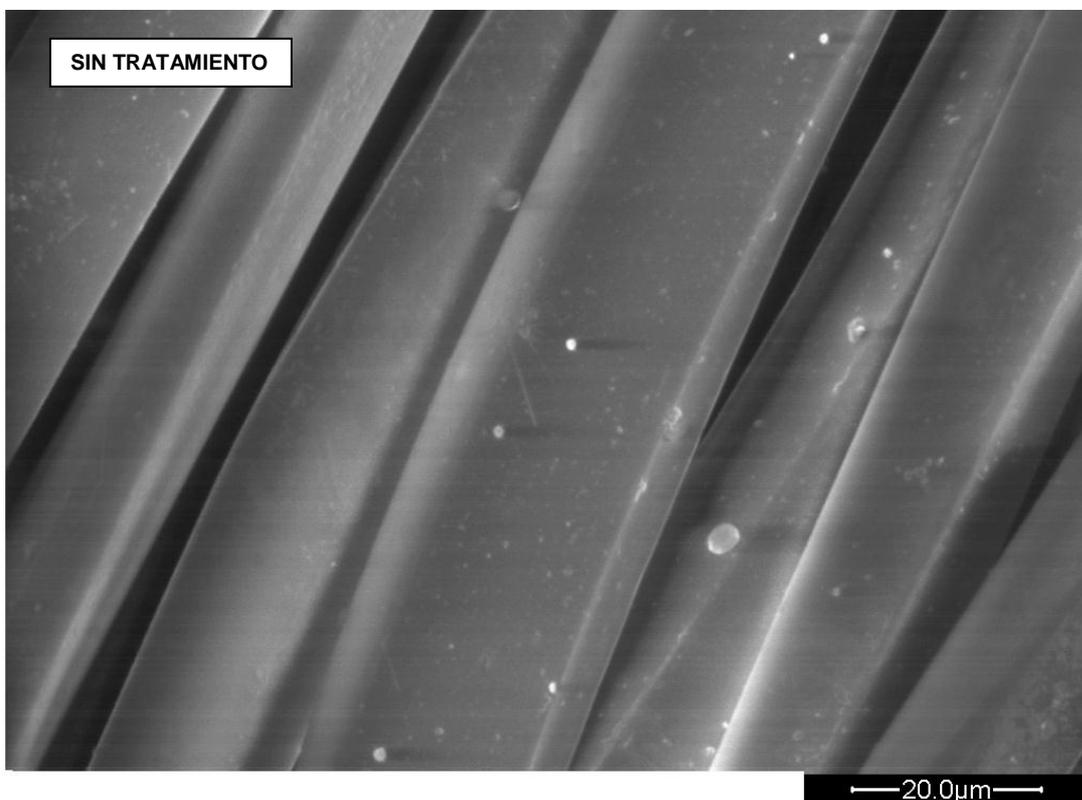
Las imágenes que se muestran a continuación están realizadas con 300 aumentos. La escala está incluida en la imagen.

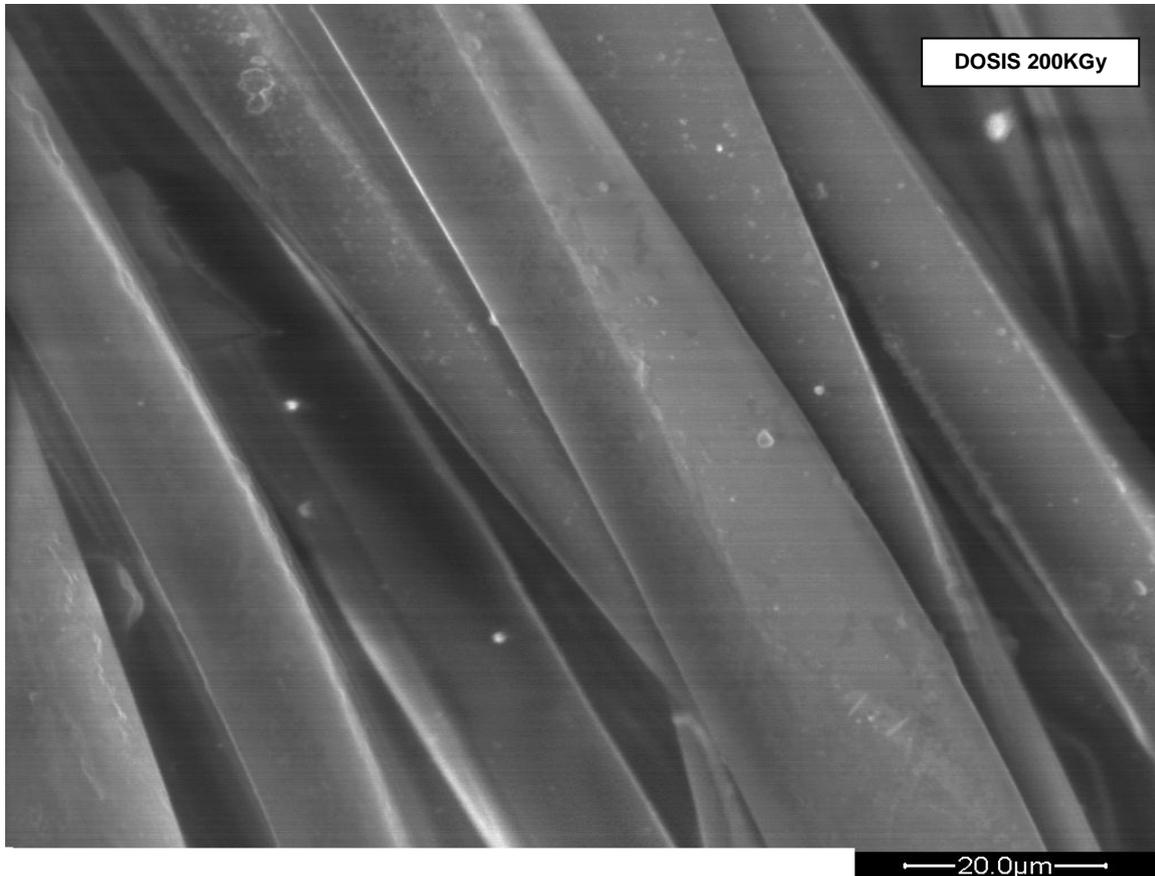


En las fotografías realizadas no se aprecian diferencias, en cuanto a la morfología de las fibras se refiere, pero si se observa claramente, que en la muestra irradiada con una dosis de 200 KGy hay gran cantidad de unas partículas, fragmentos depositadas sobre las fibras, en el tejido original también se detectan dichas partículas, en menor cuantía.

Estos fragmentos, no son más que contaminación que queda fijada sobre la superficie de la fibra, que es muy superior en la muestra irradiada, debido a que ha sufrido un proceso de ionización quedando cargada eléctricamente y provocando así fuerzas de atracción sobre dichas partículas que quedan adheridas a las fibras.

Las imágenes que se muestran a continuación están realizadas con 2400 aumentos. La escala está incluida en la imagen.





Comparando estas dos últimas fotografías se observa que en la muestra irradiada, la superficie de la fibra, presenta signos de degradación.

4.2 Calorimetría diferencial (DSC)

Los ensayos se realizaron con un equipo Mettler TC 10A/TC 15 en las siguientes condiciones (16):

Temperatura inicial: 50°C
Temperatura final: 285°C
Velocidad de calentamiento: 10°C/min.
Gas de purga: Nitrógeno (2Kg/cm²).

A partir de los termogramas resultantes se ha determinado:

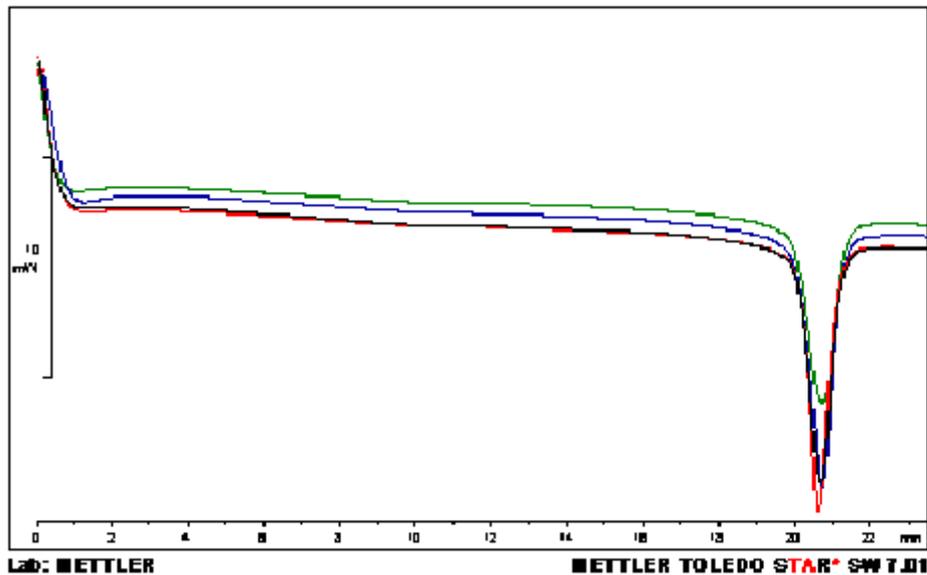
- la temperatura de fusión del poliéster,
- la entalpía de fusión y la cristalinidad correspondiente a esta endoterma.

La temperatura y la entalpía de fusión nos la indica el programa de análisis de termogramas que posee el ordenador conectado al calorímetro. La cristalinidad se ha calculado a partir de la entalpía mediante la ecuación:

$$C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_c} \cdot 100$$

Donde: C es la cristalinidad del polímero obtenida por análisis térmico, ΔH_c es la entalpía de fusión teórica del polímero 100 % cristalino (115 J/g).

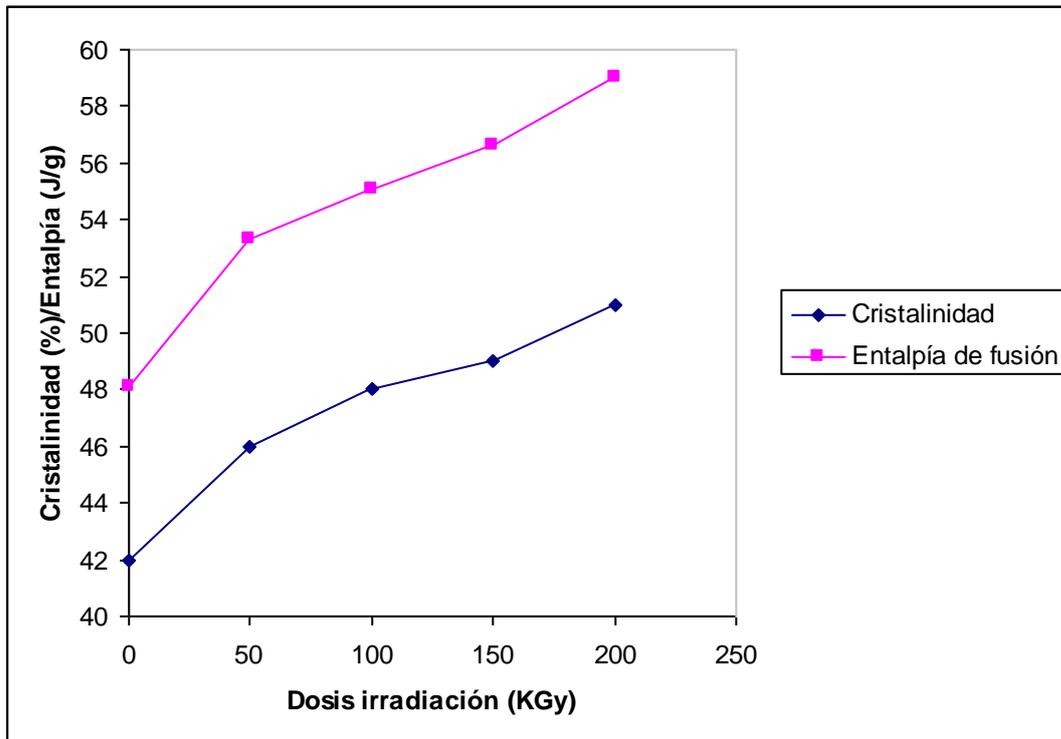
Se han realizado 3 termogramas de cada una de las muestras objeto de estudio.



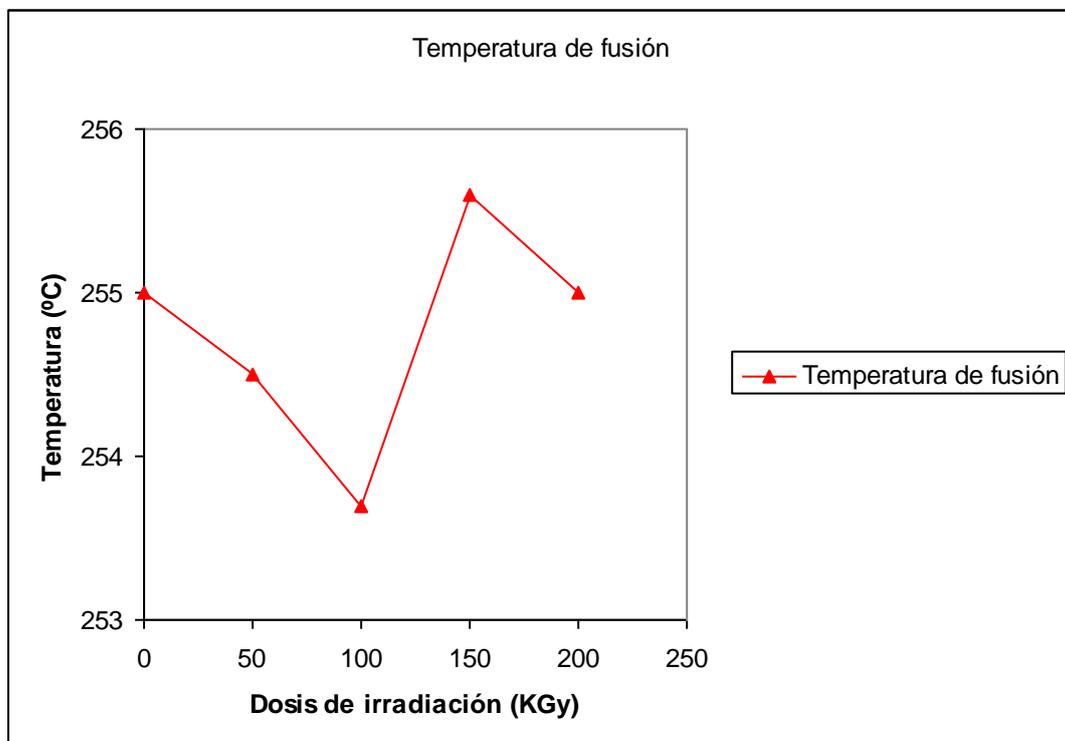
La media de los resultados obtenidos en el análisis mediante calorimetría diferencial de barrido de los sustratos, original e irradiados, se han recogido en la siguiente tabla

IRRADIACION (KGy)	TEMPERATURA FUSIÓN (°C)	ENTALPÍA ΔH (J/g)	CRISTALINIDAD (%)
0	255.0	48.1	42
50	254.5	53.3	46
100	253.7	55.1	48
150	255.6	56.6	49
200	255.0	59.0	51

4.2.1 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS PARÁMETROS ANALIZADOS



Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que, en las muestras irradiadas se ha producido un incremento de la cristalinidad con respecto al tejido original sin tratar. Las variaciones de cristalinidad entre los tejidos sometidos a diferentes dosis, aunque son progresivas, no son significativas. Este aumento de la cristalinidad podría ser consecuencia de una despolimerización provocada por el tratamiento de irradiación, ya que al acortarse las cadenas (menor peso molecular) mayor tendencia a la formación de estructuras cristalinas (17).



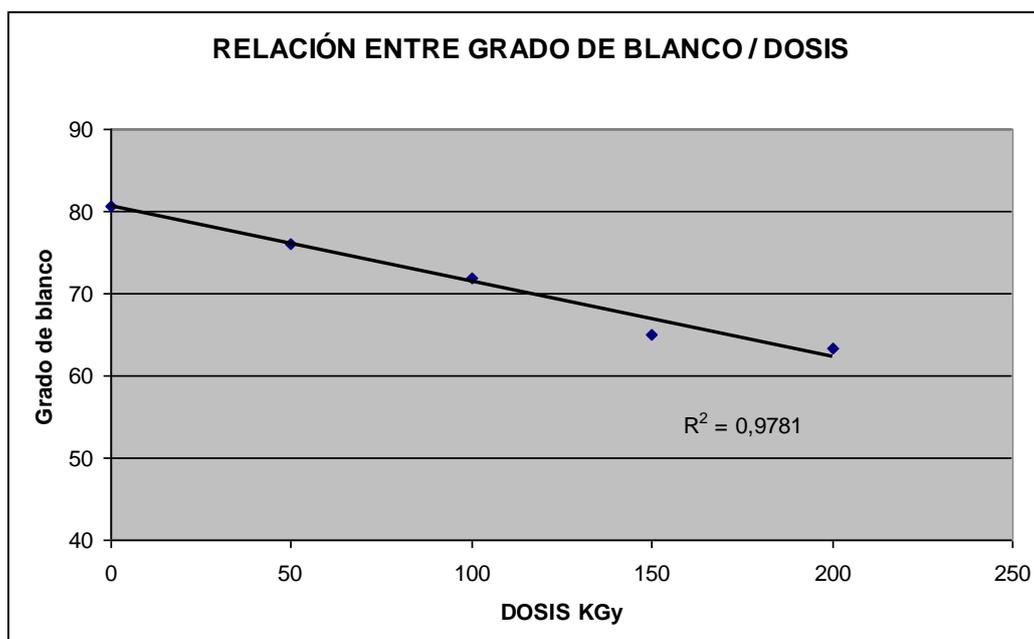
En cuanto a la temperatura de fusión está dentro de la normalidad en los polímeros de poliéster. No se ha producido ningún incremento de la temperatura de fusión, que haga sospechar que las muestras irradiadas han reticulado.

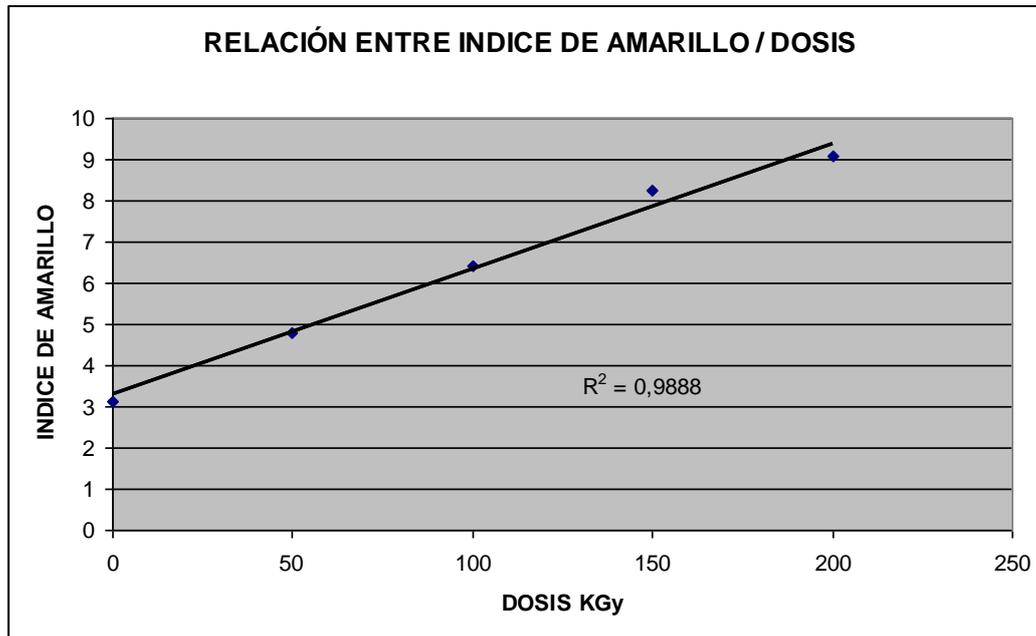
4.4 Medición del color. Espectrofotómetro

Los parámetros ópticos de grado de blanco e índice de amarillo se han determinado con un espectrofotómetro Minolta CM- 3600d, con el iluminante primario D65 y un ángulo de observación estandar de 10°, obteniéndose los siguientes resultados:

	0 KGy	50 KGy	100 KGy	150 KGy	200 KGy
GRADO DE BLANCO CIE (E313-96)	80.7	76.1	71.8	65.0	63.4
ÍNDICE DE AMARILLO (E313-96)	3.1	4.8	6.4	8.2	9.1

La relación entre el tejido original y los tejidos irradiados, con el grado de blanco y con el índice de amarillo se muestran en las siguientes figuras, se ha obtenido un coeficiente de correlación lineal, en ambos casos, bastante aceptable.

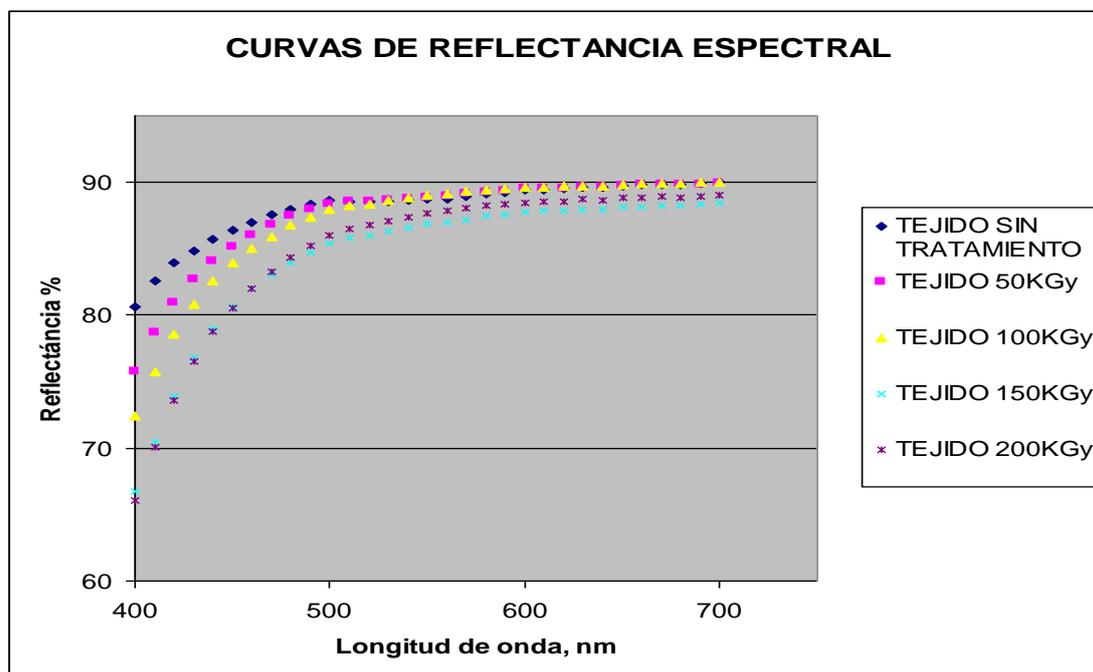




A partir de estas dos figuras observamos que, el aumento de la dosis de irradiación produce un aumento lineal del índice de amarillo y un descenso, también lineal de la blancura del sustrato. La evolución de estos parámetros ópticos, con la dosis de irradiación, puede ser interpretada como una señal de que el poliéster ha experimentado cierta degradación, tanto mayor cuanto más alta es la dosis de irradiación.

La sensación visual de blancura depende de la curva de reflectancia espectral. El aumento de la reflectancia, sobre todo el espectro, da una impresión de mayor blancura.

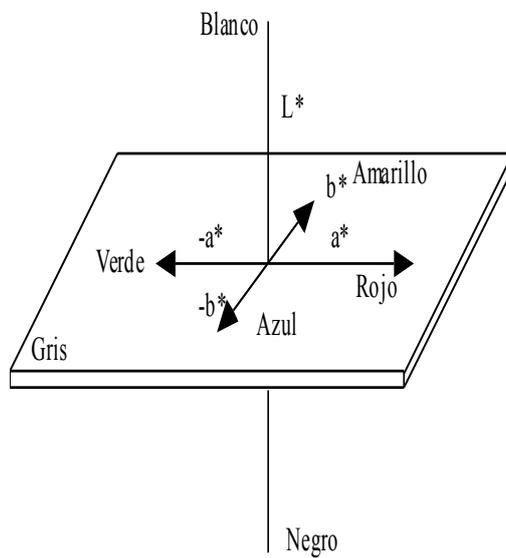
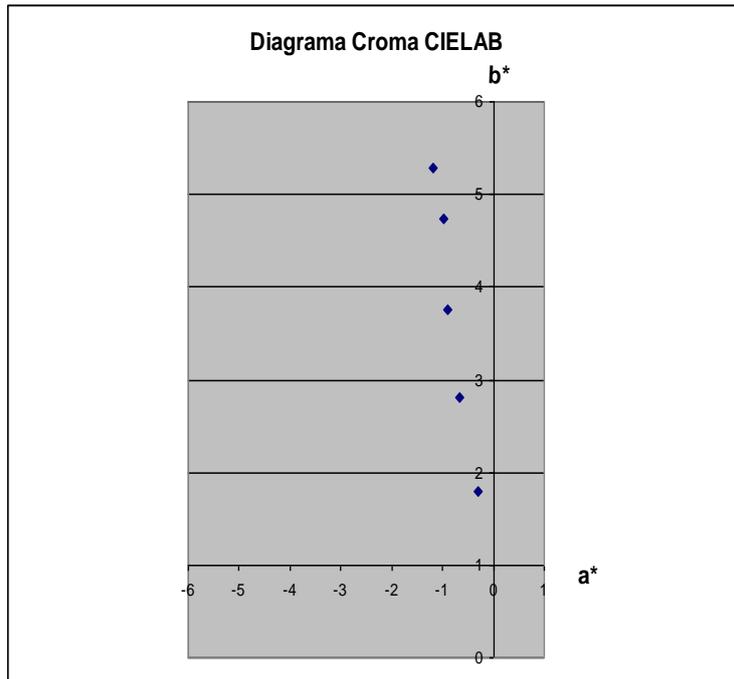
Las siguientes curvas espectrales nos muestran cómo el tejido sin tratamiento es el que presenta mayor reflectancia y por tanto mayor grado de blanco, disminuyendo dicha reflectancia a medida que aumenta la irradiación del tejido



La percepción visual de la amarillez se debe a la absorción en la región del azul del espectro (18). La amarillez, como ya se ha comentado anteriormente, está asociada con la degradación de los tejidos por la radiación beta.

También se han determinado las coordenadas de color del espacio CIE $L^*a^*b^*$; coordenadas colorimétricas (a^* y b^*) y la claridad (L^*) para cada uno de los tejidos, corroborándose una vez más todo lo expuesto anteriormente.

	0 KGy	50KGy	100 KGy	150 KGY	200KGy
L*	95,4752	95,4666	95,4512	94,5131	94,8152
a*	-0,3038	-0,6729	-0,8954	-0,9833	-1,1798
b*	1,7932	2,815	3,7644	4,7365	5,2801

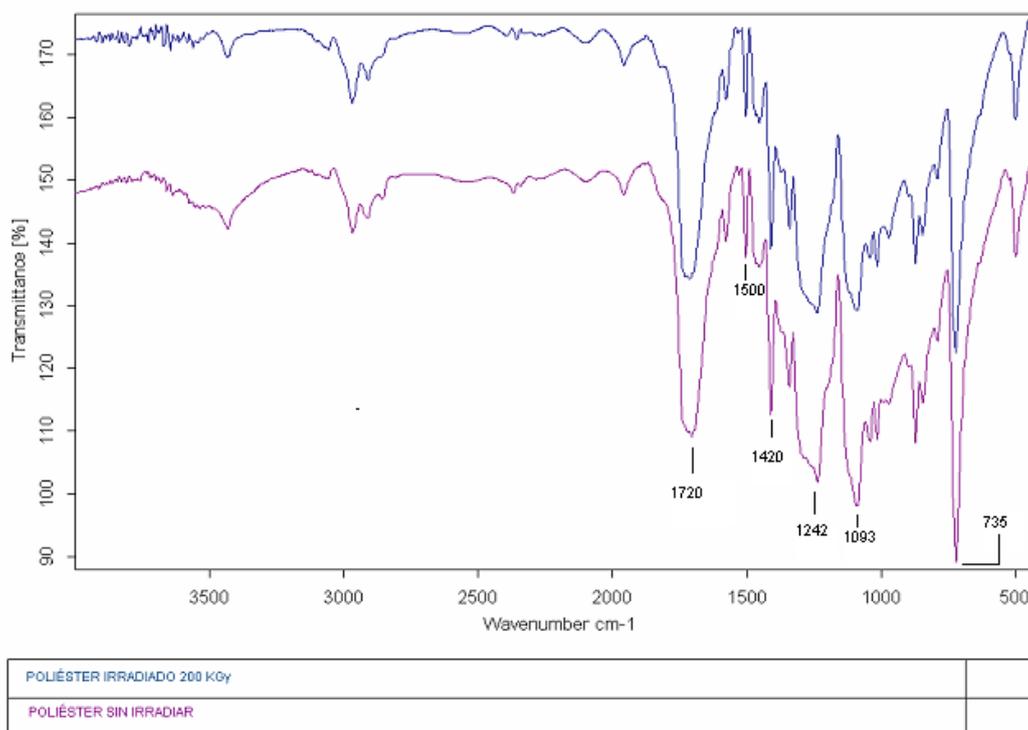


Espacio de color CIELAB

4.4 Espectroscopía de infrarrojo (IRFT)

Para la realización de los espectros de IR se ha empleado un espectrofotómetro Bruker Tensor 27, con una resolución de 4 cm^{-1} .

Los IR que figuran a continuación han sido realizados por transmisión, en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} y con un promedio de 32 barridos. Se corresponden con la muestra sin irradiar y la muestra irradiada con 200 KGy .



En la siguiente tabla se especifica el tipo de enlace en las principales bandas de absorción de ambos IR

ν (cm-1)	Grupo
1720	Enlace C=O, éster
1242-1093	Enlace C-O, éster
735	p-substitución del grupo ftalato

Ambos espectros presentan idénticas bandas de absorción que identifican a la fibra de poliéster (polietileno tereftalato).

La muestra de poliéster irradiado con una dosis de 200 KGy teóricamente debería mostrar un pequeño hombro a 1710 cm^{-1} , debido a la presencia de grupos terminales carboxílicos (19), del ácido carboxílico, formado por la degradación que experimenta el poliéster. El que este pico no aparezca puede deberse a que la concentración de dichos grupos carboxílicos no supere el límite de detección que se puede medir con esta técnica.

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se derivan de este trabajo son:

- El tratamiento con radiaciones Beta provoca una degradación física de las fibras de poliéster, tal y como queda demostrado en las fotografías realizadas con el microscopio electrónico.
- El tratamiento de irradiación disminuye gradualmente el índice de blanco y aumenta el índice de amarillo, lo que puede ser considerado como indicio de degradación química del poliéster.
- La degradación química del poliéster no ha podido demostrarse mediante espectroscopia infrarroja IRFT, al no detectarse banda alguna a 1710 cm^{-1} , asociada al carbonilo del ácido carboxílico, que se encuentra presente en polímeros de polietileno tereftalato degradados, como respuesta a posibles reacciones de rotura de cadena, por tanto no podemos concluir que el tratamiento con radiaciones Beta produzca una despolimerización.
- Con el estudio de los parámetros térmicos se concluye que el tratamiento con radiaciones Beta produce un aumento de la cristalinidad, este dato apoya la teoría de que el polímero ha sufrido una despolimerización, ya que cuanto más cortas son las cadenas

poliméricas, mayor tendencia a la formación de estructuras cristalinas. La temperatura de fusión oscila en un rango completamente normal para este tipo de fibras.

6. LINEAS FUTURAS

- Aplicación del proceso de radiación con electrones acelerados para la reticulación de productos adicionados a los textiles para la obtención de planchados permanentes, ignífugos, hidrofugantes...
- Aplicación del proceso de radiación con electrones acelerados a textiles que han sido impregnados con distintos productos para que modifiquen el comportamiento de las fibras.
- Estudio de la degradación de las fibras de poliéster al someterlas a dosis superiores de irradiación (500 KGy, 1000 KGy...)
- Estudio de la variación del peso molecular, de la viscosidad del polímero fundido y de las propiedades mecánicas.

7. AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento al grupo de investigación de la Industria Textil de la UPV Alcoy, por la ayuda prestada al facilitarme información sobre la irradiación en los textiles y a AITEX, ya que la parte experimental de éste trabajo ha sido desarrollada en sus laboratorios.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 C. Klauber ; R.S. Smart. Surface Analysis Methods in Materials Science. D.J. O'Conor; B.A. Sexton, R.S.C. Smart, eds., Springer-Verlag, Berlin, (2003). p. 3-84.
- 2 M.D. Landete-Ruiz, J.M. Martín Martínez. Internacional Journal of Adhesión and Adhesives, 25 (2). 2005. pp.139 - 145.
- 3 E.M. Liston et al. In Plasma surface modification of Polymers: Relevane to adhesion. M. Strobel; C.S. Lyons ; K.L. Mittal eds., VSP BV, Utretch. 1994. pp. 3 – 42.
- 4 N. Inagaki. Macromoleular Symposia 159. 2000. 151 – 161.
- 5 L. Auditore et al. Physical Review Special Topics – Accelerators and Beams. Vol 7. 030101 (2004). Pp. 1-5.
- 6 K.J. Hemmmerich. The online Information Source for the Medical Device Industry. <http://www.Devicelink.Com/mddi/archive/00/02/006>.
- 7 S. Urano et al. Mitsubishi Heavy Indsutries. Technical Review vol 40. no 5. octubre 2003.
- 8 <http://www.sterigienics.com>
- 9 M. Ueda; S. Tokino. Rev. Coloration. Vol 26. 1996. pp 9 – 18.
- 10 <http://www.ua.es/es/investigación/sti/sem.htm>
Página web del secretariado de instrumentación científica y tecnología de la Universitat d'Alacant
- 11 <http://www.uv.es/vsanz/microscopia%20electronica.ppt>
"Microscopía electrónica" Vicente Sanz
- 12 "Colorimetry and Thermal Analysis of Polymers". Vicent B.F. Mathot, L. Benoist et al. Ed. Hanser Publisher, Munich Viena New York. 1993
- 13 "Instrumental Colour measurements and Computer aided colour Matching for textiles". H.s. Shah, R.S. Gandhi. Edición castellana Julio 1993. AIDO

- 14 “Análisis instrumental”. D.A. Skoog, J.J. Leary. Ed. McGraw Hill. 4^a edición (1994)
- 15 “Espectroscopia infrarroja”. Robert T. Conley. Ed Alhambra 1990
- 16 D. Cayuela y J. Gacén. Estudio mediante DSC de la variación de la cristalinidad de un poliéster termofijado. Boletín Intexter (U.P.C.) Nº 110 (1996).
- 17 “Introducción a la ciencia e ingeniería de los polímeros” R. Balart, J. López, L. Sánchez, A. Nadal. Alcoy 2001
- 18 “Medida del color” Eduardo J. Gilabert. Editorial de la UPV
- 19 John Coates. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers