



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

INJERTOS DE MONOMEROS VINILICOS DERIVADOS
DE ACRILATO EN PELICULAS DE
POLI(ETILENTEREFTALATO)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

GABRIELA LOPEZ RODRIGUEZ



MEXICO, D.F.

2000

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE PROF. S. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA
VOCAL PROF. CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS
SECRETARIO PROF. EMILIO BUCIO CARRILLO
1ER. SUPLENTE PROF. REYES CASIMIRO CHIRINOS FLORES
2DO. SUPLENTE PROF. MARCOS FRANCISCO BAEZ FERNÁNDEZ

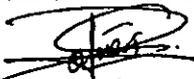
ESTE TRABAJO SE DESARROLLO EN EL LABORATORIO DE
MACROMOLECULAS II DEL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES; U.N.A.M..

ASESOR DEL TEMA



DR. EMILIO BUCIO CARRILLO

ASESOR TECNICO



MA. DEL PILAR CARREON CASTRO

SUSTENTANTE



GABRIELA LÓPEZ RODRIGUEZ

**Esta tesis se desarrolló en el Laboratorio
de Macromoléculas del Instituto de
Ciencias Nucleares de la UNAM.**

Asesor del Tema

Dr. Emilio Bucio Carrillo

Asesor Técnico

Dra. Ma. del Pilar Carreón

Sustentante

Gabriela López Rodríguez

DEDICATORIAS

A DIOS POR ESTAR SIEMPRE A MI LADO.

A MIS PADRES CON MUCHO AMOR POR SU CARIÑO, SU APOYO Y TODA LA COMPRESION QUE ME BRINDARON A LO LARGO DE MI CARRERA QUE SÉ LES ROBÓ MUCHO DE MI TIEMPO.

A MIS HERMANOS PEPE, ARTURO Y JUAN POR SER PARTE MUY IMPORTANTE EN MI VIDA.

A TODA MI FAMILIA Y AMIGOS.

QUIERO HACER UN AGRADECIMIENTO MUY ESPECIAL A EMILIO BUCIO CARRILLO (EMILIO) PORQUE SIEMPRE ESTUVO CONMIGO EN LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO, POR LA PACIENCIA, LOS CONSEJOS Y SOBRETUDO POR SER MI AMIGO.

A LA DRA. GUILLERMINA BURILLO (DRA. GUILLE) POR ACEPTARME EN EL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES Y DARMÉ ASÍ LA OPORTUNIDAD DE REALIZAR ESTE TRABAJO.

AGRADECIMIENTOS

A HORACIO POR ESTAR CONMIGO EN TODO MOMENTO.

A MIS PROFESORES POR SUS ENSEÑANZAS.

A BERTHA MILLA POR SU AYUDA EN ASUNTOS SECRETARIALES Y POR SU AGRADABLE AMISTAD.

A BENJAMIN POR SER UN BUEN AMIGO,

AL SR. SALVADOR HAM POR SU AYUDA EN LA ELABORACION DEL MATERIAL DE VIDRIO PARA LA REALIZACION DE MIS EXPERIMENTOS.

AL FIS. ANTONIO RAMIREZ POR SU AYUDA EN EL AREA DE COMPUTO.

A SAUL TRUJILLO PORQUE SIEMPRE ESTA LISTO PARA AYUDAR EN EL LABORATORIO Y POR SU AGRADABLE COMPAÑIA.

A EPIFANIO CRUZ POR SU AYUDA Y AMISTAD.

A FRANCISCO GARCÍA POR EL APOYO EN LA IRRADIACION DE LAS MUESTRAS..

A LA I.Q. LETICIA BANOS, POR SU COLABORACIÓN EN LA
OBTENCIÓN DE LAS DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS-X.
QUIERO AGRADECER A TODOS MIS COMPAÑEROS DE LA
FACULTAD, DEL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES Y
DEL TAE KWON DO POR SU AMISTAD Y POR COMPARTIR
CONMIGO MI VIDA UNIVERSITARIA.

DE VERDAD, GRACIAS A TODOS USTEDES.

INDICE

CAPITULO I	INTRODUCCION	9
CAPITULO II	OBJETIVOS	12
CAPITULO III	GENERALIDADES	14
	3.1 NOMENCLATURA	15
	3.2 QUIMICA DE RADIACIONES EN POLIMEROS	15
	3.2.1 RAYOS X Y RAYOS γ	16
	3.2.2 PARTICULAS β	17
	3.2.3 PARTICULAS α	17
	3.3 INTERACCION DE LA RADIACION ELECTROMAGNETICA CON LA MATERIA.	18
	3.3.1 EFECTO FOTOELECTRICO	18
	3.3.2 EFECTO COMPTON	18
	3.3.3 PRODUCCION DE PARES	18
	3.4 CAMBIOS QUIMICOS EN LOS POLIMEROS POR RADIACION	19
	3.4.1 ENTRECRUZAMIENTO	19
	3.4.2 DEGRADACION	20
	3.5 POLIMERIZACION	20
	3.5.1 CONSTITUCION DE LOS POLIMEROS	21
	3.5.2 MECANISMOS DE POLIMERIZACION	21
	3.6 COPOLIMEROS	24
	3.6.1 COPOLIMEROS AL AZAR	24
	3.6.2 COPOLIMEROS ALTERNADO	25
	3.6.3 COPOLIMEROS DE BLOQUES	25
	3.6.4 COPOLIMEROS DE INJERTO	25

3.7 PROPIEDADES DE LAS ESTRUCTURAS POLIMERICAS	26
3.7.1 ESTRUCTURA	26
3.7.2 PROPIEDADES TERMICAS	27
3.7.3 CRISTALINIDAD	28
3.7.4 RAMIFICACIONES	29
3.8 PROPIEDADES MECANICAS	29
3.9 METODOS DE INJERTO INDUCIDOS POR RADIACION	30
3.9.1 IRRADIACION DIRECTA	30
3.9.2 PREIRRADIACION OXIDATIVA	30
3.9.3 IRRADIACION DIRECTA EN PRESENCIA DE VAPOR	31
3.10 CARACTERIZACION	33
3.10.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	33
3.10.2 DIFRACCION DE RAYOS X	34
3.10.3 MICROSCOPIO DE LUZ POLARIZADA	34
3.11 ACRILATOS	34
CAPITULO IV DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
CAPITULO V RESULTADOS Y DISCUSIONES	44
CAPITULO VI CONCLUSIONES	72
GLOSARIO	75
BIBLIOGRAFIA	77

ABREVIATURAS

PET = poli (tereftalato de etileno) (español)
poli (etilentereftalato) (inglés)

DMAPMA = meta acril amida de dimetil amino propilo (español)
di metil amino propil meta acril amida (inglés)

CA = cloruro de acrilóilo

graft (-g-) = injerto

NOTA:

En este trabajo se menciona la palabra **velocidad** refiriéndose a velocidad de reacción, velocidad de polimerización aunque en sentido estricto debiéramos poner rapidez de reacción y rapidez de polimerización.

(rate ≠ velocity)

CAPITULO I
INTRODUCCION

INTRODUCCION

Como una alternativa a la ruta química para obtener polímeros con diferentes propiedades, encontramos a los copolímeros de injerto, estos se pueden obtener de varias maneras utilizando la ruta química, la luz ultravioleta o por medio de radiación ionizante.

En este caso se emplea radiación ionizante (radiación γ) debido a que es una buena opción para la formación de sitios activos debido a la gran penetración de este tipo de radiación sobre la materia.

Por el momento no existe suficiente información sobre los injertos inducidos por radiación en películas de poli(etilentereftalato), las propiedades de este polímero como lo son su alta cristalinidad y resistencia a los disolventes han presentado varios obstáculos para este trabajo, por ejemplo es una película que se hincha muy poco con los disolventes utilizados, impidiendo que haya una buena difusión del monómero que se quiere injertar sobre el poli(etilentereftalato), ya que mientras más se hinche la película en el disolvente y el monómero con los cuales se trabaja, se espera que se obtengan mejores resultados.

Se llevaron a cabo los injertos del dimetilaminopropilmetacrilamida (DMPMA) y el cloruro de acrililo (CA) en poli(etilentereftalato) (PET) con la finalidad de obtener una matriz sólida polimérica en la cual se pueda dispersar un cristal líquido para formar sales en el primer caso o injertos directamente por medio de una esterificación del cristal líquido el cual contenga un grupo $-OH$ terminal, aunque en este trabajo se estudió únicamente la esterificación del cloruro de acrililo del copolímero de injerto con metanol y de esta manera tener potenciales aplicaciones prácticas.

La formación de un copolímero de injerto se debe a que la mayoría de los polímeros que pueden formar sales son muy higroscópicos y resulta difícil manejarlos por sus pobres propiedades mecánicas, por lo que al obtener un

copolímero hay una combinación de las propiedades como la elasticidad, la resistencia, etc. y se eliminan los problemas de higroscopicidad.

En este trabajo se encontraron las condiciones apropiadas para la síntesis del copolímero de injerto de DMAPMA-g-PET, así como un estudio preliminar que nos permita posteriormente lograr nuestro objetivo de obtener cristales líquidos dispersos en una matriz sólida polimérica, que en este caso es el PET.

CAPITULO II

OBJETIVOS

OBJETIVOS

El objetivo principal de este proyecto de investigación es obtener cristales líquidos dispersos en una matriz sólida polimérica, para lo cual se injertó un monómero vinílico derivado de acrilato en películas de polietilentereftalato (PET) a partir de los cuales se pueden obtener nuevos materiales con posibles aplicaciones tecnológicas.

El primer objetivo es obtener el copolímero del dimetilaminopropilmetacrilamida injertado en polietilentereftalato (poli (DMAPMA-g-PET)), para lo cual se estudió la cinética de injerto variando la dosis e intensidad de radiación, tiempo y temperatura de reacción, así como concentración de monómero. Para el estudio de este sistema se emplearon los métodos de irradiación directa y preirradiación oxidativa.

El segundo objetivo es sintetizar el copolímero de cloruro de acrilato injertado en polietilentereftalato (poli (CA-g-PET)), empleando el método de irradiación directa en presencia de vapor y su esterificación con metanol.

Otro de los objetivos es obtener películas transparentes que no presenten higroscopicidad, además que presenten buenas propiedades mecánicas.

Posteriormente caracterizar los copolímeros de injerto obtenidos mediante técnicas de espectroscopia FTIR-ATR, microscopía y difracción de rayos X.

CAPITULO III
GENERALIDADES

GENERALIDADES

3.1 NOMENCLATURA

Los polímeros preparados de monómeros vinílicos son nombrados simplemente poniéndole el prefijo poli antes del nombre del monómero. Si el monómero tiene más de una palabra, o si este nombre es precedido por un número o letra, entonces este nombre es puesto en un paréntesis con el prefijo poli. Los nombres sistemáticos de los copolímeros son: [4]

Copolímero alterado: poli (monómero A -alt- monómero B)

Copolímero de bloque: poli (monómero A - b - monómero B)

Copolímero de injerto: poli (monómero A - g - monómero B)

3.2 QUIMICA DE RADIACIONES EN POLIMEROS

La materia emite radiaciones cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares o radiación electromagnética sin carga, dándose un intercambio de energía al mismo tiempo. [3]

Para que los núcleos emitan partículas debe ocurrir un proceso de desintegración por el cual los núcleos se transformen en algún otro elemento pero en otro estado de energía, este proceso se conoce como decaimiento radiactivo.

Las unidades que se emplean en la medición de la radiación son:

El rad (rd), que es la unidad antiguamente utilizada para medir la dosis absorbida y se refiere a la energía de las radiaciones ionizantes que interactúan con la materia. [3]

El roentgen (R), se utiliza para expresar la dosis de radiación.

Actualmente la unidad que se utiliza para la medición de dosis absorbida es el gray (Gy) el cual es el equivalente a 100 rads. [3]

El rem y el Sievert (Sv) son unidades que se utilizan para contar con una relación definida entre la dosis absorbida y el efecto biológico que produce.

El Curie (Ci) y el Becquerel (Bq) son utilizadas para medir la razón de desintegración del elemento en consideración y se refiere a desintegraciones por segundo que sufre el material. [3]

Las radiaciones emitidas por un núcleo atómico son de cuatro tipos principales:

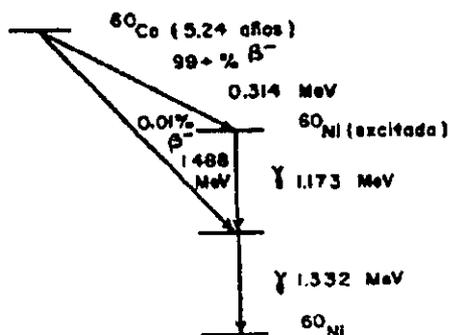
3.2.1 Rayos X y rayos γ

Los rayos γ son radiaciones de longitud de onda mucho más corta que la de los rayos X, siendo las dos radiaciones electromagnéticas, ambas tienen energías bien definidas, los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo, mientras que los rayos γ provienen del núcleo de los átomos. [3]

Los rayos γ

El Co^{60} , es el elemento frecuentemente utilizado en la generación de radiación gamma.

El esquema de decaimiento del Co^{60} se presenta a continuación. [3]



De acuerdo a este diagrama podemos decir que para nuestro trabajo es mejor emplear Co^{60} por las siguientes razones :

- Tiene un tiempo de vida media no tan corto que nos permite tener intensidades casi constantes durante un período de tiempo determinado.
- Es la fuente de radiación que se tiene en el lugar donde se lleva a cabo este trabajo de investigación
- Posee radiación de alta energía.
- Es relativamente fácil de producir mediante la reacción:



3.2.2 PARTICULAS β

Pueden presentar partículas positivas y negativas.

Las partículas β son pequeñas y ligeras de masa despreciable y se mueven más rápido que las partículas α que son menos ionizantes y tienen una trayectoria más larga.[3]

3.2.3 PARTÍCULAS α

Estas partículas constan de dos neutrones asociados con dos protones y pueden ser consideradas como núcleos de átomos de helio. Si un núcleo atómico es radiactivo y emite una partícula α , pierde 2 unidades de carga y 4 unidades de masa.

Ya que todas las partículas α emitidas por un radioisótopo tienen la misma energía, serán detenidas como un todo por un determinado espesor de materia. [3]

3.3 INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA CON LA MATERIA [1]

Los intervalos de energía de los rayos γ abarcan desde keV a MeV. El modo de interacción de los rayos γ y rayos X con la materia es casi el

mismo, en lo único que difieren es en la cantidad de energía que disipan en la materia al ser absorbidos. Hay tres tipos de interacción de la radiación electromagnética con la materia y son: [1]

3.3.1 Efecto fotoeléctrico

El rayo incidente desaparece ya que es absorbido por un átomo. La radiación incidente transfiere toda su energía a un electrón orbital que de este modo, resulta liberado. Este proceso es de lo más común en rayos X y rayos γ de baja energía y la probabilidad de que ocurra depende en gran medida del número atómico de los átomos del medio atravesado; si el número atómico es grande la probabilidad es mayor.

3.3.2 Efecto Compton

El rayo incidente es desviado de su trayectoria inicial debido a que choca con un electrón orbital, continua en otra dirección con energía menor mientras el electrón es liberado. Este es el principal mecanismo de interacción con el medio de la radiación que más comúnmente emiten las fuentes radiactivas.

3.3.3 Producción de pares.

Un rayo γ de más de 1.02 MeV de energía produce un par de electrones, uno

negativo y uno positivo (llamado positrón), al acercarse al núcleo de un átomo del medio. La radiación electromagnética inicial desaparece y en su lugar se han creado dos partículas cargadas. Este mecanismo es el más común para los rayos γ de altas energías.

3.4 CAMBIOS QUIMICOS EN LOS POLIMEROS POR RADIACION.

La formación de enlaces intermoleculares y la degradación de moléculas poliméricas es un proceso por lo general irreversible, dando lugar a cambios en la estructura y en las propiedades de los polímeros como resultado de la radiación. Normalmente estos procesos suelen ocurrir simultáneamente, pero la proporción de formación de enlaces o entrecruzamiento y la degradación pueden variar dependiendo del polímero, las sustancias presentes en el sistema y las condiciones de irradiación. [13]

3.4.1 Entrecruzamiento

Algunas técnicas de entrecruzamiento involucran el uso de radiación ionizante o reacciones químicas de grupos funcionales específicos. [13]

El entrecruzamiento es la formación de cadenas ramificadas hasta la formación de una malla tridimensional insoluble, en la cual hay un decremento en el movimiento rotacional, y también el material se vuelve casi infusible.

El entrecruzamiento en una molécula polimérica puede variar dependiendo de las características del sistema, dando diferentes formas de entrecruzamiento.

- 1) Hay enlaces intermoleculares tetrafuncionales, los cuales se forman entre dos moléculas vecinas del polímero.
- 2) Los enlaces intermoleculares trifuncionales, se forman como resultado de la adición de un grupo con una terminal activa dándose la unión como

resultado de la degradación de la cadena principal de la macromolécula por la radiación.

- 3) Cuando hay una estructura polimérica cristalina (altamente ordenada) hay una mayor probabilidad de formación de enlaces entre moléculas vecinas de la misma molécula.

3.4.2 Degradación

Existen tres principales métodos de degradación en polímeros; 1) la degradación química; 2) degradación térmica y 3) degradación por radiación.

La degradación por radiación sucede cuando las cadenas del polímero sufren rompimientos al azar con el aumento de la dosis de radiación o calentamiento y se caracteriza por un constante decremento en el peso molecular. [13]

Una regla empírica para saber si los polímeros se entrecruzan o degradan, se puede pensar observando los siguientes polímeros.

$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-$ por lo general se degradan, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-$ los cuales forman enlaces cruzados (se reticulan).

Se ha visto que la reactividad de los radicales libres formados reducen su actividad si estos se encuentran inmersos en un medio viscoso. En algunos casos los radicales pueden quedar atrapados por periodos que van de varios minutos, días y a veces durante meses. Por lo que los radicales libres formados pueden quedar fijos más rígidamente cuando la sustancia se conserva a una temperatura inferior al punto de su transición vítrea.

3.5 POLIMERIZACION

Los polímeros se van formando por medio de una reacción en cadena, preferentemente por radicales libres en la que se van uniéndose entre sí muchas

moléculas pequeñas a las que normalmente se conoce como monómeros, dando como resultado la formación de homopolímeros, en otras ocasiones cuando existen por lo menos dos moléculas diferentes para que reaccionen la una con la otra, da origen a un copolímero.

3.5.1 Constitución de los polímeros.

La mayoría de los polímeros están formados por elementos como el carbono, el hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, aunque actualmente podemos encontrar elementos como silicio, cloro, bromo, fósforo y azufre.

En realidad la configuración electrónica de cada elemento determina como terminara unido a otro elemento por medio de su valencia, la capa externa de electrones tiende a completar su octeto, excepto para el caso del hidrógeno que es de dos, de esta manera los átomos comparten sus electrones para lograr completar su capa externa, ya sea con dos u ocho electrones, con los pares de electrones compartidos damos lugar a la formación de enlaces químicos.

Los átomos con la capacidad de formar más de un enlace constituyen el esqueleto de las cadenas poliméricas y los átomos que sólo pueden formar un enlace como es el caso del hidrógeno casi siempre le corresponde la posición de átomo colgante.

3.5.2 Mecanismos de polimerización. [6]

Existen dos clases principales de polimerización: de adición y de condensación.

Los polímeros de adición son el resultado de la adición rápida de una molécula a la vez, a una cadena creciente del polímero, por lo general, a través de un intermediario reactivo (catión, radical o anión) en el extremo creciente de esa

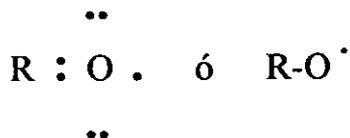
cadena los monómeros son, por lo general alquenos, y la polimerización implica adiciones sucesivas a dobles enlaces.

Polímeros de condensación resultan entre la reacción entre dos moléculas y la pérdida de una molécula pequeña. Las condensaciones más comunes implican la formación de amidas y ésteres.

El mecanismo de crecimiento en cadena implica la adición del extremo reactivo de la cadena creciente al doble enlace del monómero. Dependiendo de la estructura de éste, los reactivos intermediarios pueden ser radicales libres, carbocationes o carbaniones. [13]

Polimerización por radicales libres.

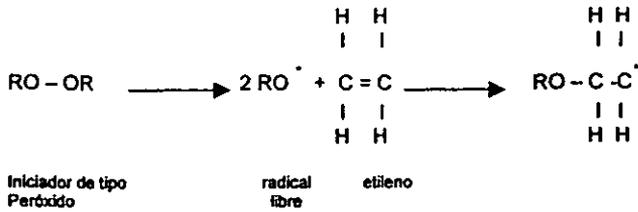
El radical libre es un iniciador muy común, ya que hay dos electrones sin aparear lo cual lo hace un radical altamente reactivo.



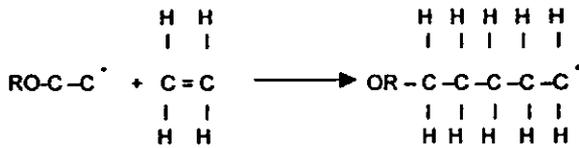
Muchos alquenos participan en la polimerización por radicales libres al calentarse con iniciadores de radicales. Este tipo de reacción llega a su fin, ya sea por acoplamiento de dos cadenas, o por reacción con una impureza como podría ser el oxígeno del aire, o simplemente por agotamiento del monómero.

Este tipo de radical libre se puede obtener por la ruptura de un enlace peróxido (-O-O-), llevándose acabo la reacción por los siguientes pasos:

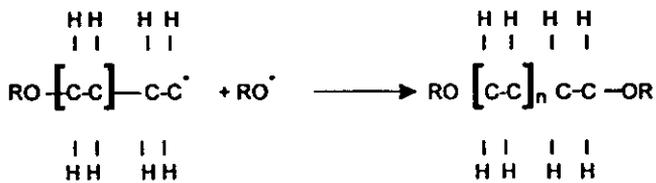
INICIACIÓN



PROPAGACIÓN



TERMINACIÓN



La polimerización por adición continúa su propagación hasta que algo la termina, esta terminación puede deberse a la presencia de otro radical libre.

Polimerización catiónica

La polimerización catiónica se lleva a cabo por un mecanismo semejante al proceso de radicales libres. Se emplean catalizadores muy ácidos para iniciar la polimerización. La diferencia que hay entre estos dos tipos de polimerización es que el proceso catiónico necesita que un monómero forme un carbocatión relativamente estable al reaccionar con el extremo catiónico de la cadena creciente.

Polimerización aniónica.

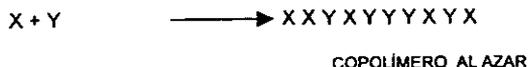
Depende de la presencia de un grupo estabilizador, y para que se lleve a cabo el doble enlace debe estar unido a un grupo que atraiga electrones, por lo general la polimerización aniónica se inicia con un carbanión fuerte como un reactivo de Grignard.

3.6 COPOLIMEROS

Si un polímero es preparado de un sólo monómero X, entonces el producto se le llama homopolímero, pero si más de un monómero participa en la reacción entonces el producto es un copolímero.

Si los monómeros X y Y son polimerizados juntos, el copolímero resultante puede tener no de los cuatro arreglos posibles en la estructura polimérica que son:

3.6.1 Copolímero al azar



polímeros con propiedades altamente específicas las cuales, se pueden ajustar para optimizar su aplicación.

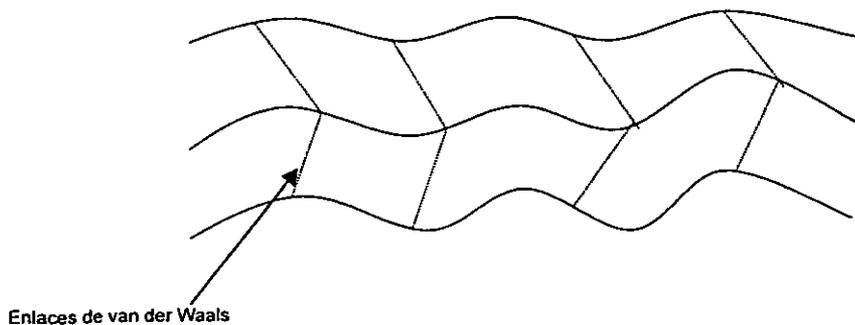
Cada uno de estos copolímeros presentan características diferentes, de esta manera se han sintetizado muchos tipos de ellos, que pueden dar lugar a un polímero con mejores características de los monómeros involucrados.

3.7 PROPIEDADES DE LAS ESTRUCTURAS POLIMERICAS

Las propiedades de los materiales poliméricos dependen de la naturaleza química y física del polímero. Cuando se conoce a fondo las propiedades de los monómeros que se van a hacer reaccionar es un poco factible poder controlar las características y propiedades que tendrá el polímero final.

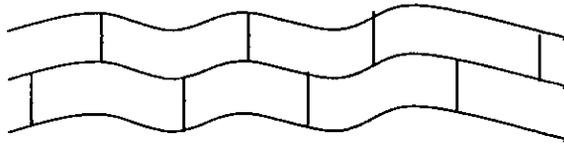
3.7.1 Estructura

De acuerdo a su estructura los polímeros pueden clasificarse en tres grupos, la principal diferencia entre ellos son las relaciones intermoleculares.



Estructura termoplástica.

Los polímeros termoplásticos solo tienen enlaces de tipo van der Waals entre las cadenas moleculares, estas atracciones se contrarrestan con facilidad al calentar y esto da como resultado la fusión del polímero.



Estructura termofija

Los polímeros termofijos tienen un alto grado de entrecruzamiento, por lo que los hace prácticamente insensibles al efecto del calor obviamente cuando no se alcanza su temperatura de descomposición.

Las fuerzas que mantienen unidos a los polímeros termoplásticos son atracciones de tipo van der Waals, este tipo de fuerzas son similares a las atracciones electrostáticas, entre las moléculas de hidrocarburos como en el caso del polietileno las fuerzas de atracción son débiles, pero si se encuentran grupos polares diferentes, por la formación de puentes de hidrógeno los enlaces se vuelven mucho más fuertes.

3.7.2 Propiedades térmicas

A bajas temperaturas, los polímeros de cadena larga son sólidos e inelásticos y un fuerte impacto provoca su fractura, cuando se eleva su temperatura, el polímero pasa por una temperatura de transición vítrea (T_g), por arriba de la T_g , un polímero muy cristalino se vuelve flexible y moldeable. Se dice que es

termoplástico por lo que la aplicación de calor lo ha hecho moldeable, a medida que va aumentando más la temperatura el polímero alcanza la temperatura de fusión cristalina (T_m). En esta temperatura los cristalitas se funden y las moléculas individuales se deslizan entre sí.

Los polímeros de cadena larga con baja cristalinidad (llamados polímeros amorfos) se hacen elásticos cuando se calientan por arriba de la temperatura de transición vítrea. [13]

Los polímeros que se han entrecruzado durante el proceso de polimerización pueden permanecer elásticos y no fundir hasta que la temperatura sea tan alta que el polímero se comienza a descomponer.

3.7.3 Cristalinidad

Aunque los polímeros rara vez forman grandes cristales característicos de otros compuestos orgánicos, muchos de ellos si llegan a formar regiones cristalinas microscópicas llamadas cristalitas. Un polímero muy regular que se empaqueta bien en una red cristalina será cristalino, y por lo general más denso, fuerte y rígido que un polímero semejante con un menor grado de cristalinidad. La estereoquímica del polímero también afecta su cristalinidad, ya que los polímeros isotácticos y sindiotácticos estereoregulares por lo general son más cristalinos que los atácticos.[13]

Otra característica importante en el comportamiento de los termoplásticos es la cristalinidad, los termoplásticos no cristalizan por completo como lo hacen los metales, esto es porque no hay una orientación en la cadena polimérica, es decir que en una cadena polimérica se pueden encontrar partes amorfas y otras partes cristalinas.

El porcentaje de cristalinidad puede variar desde muy bajo como el poliestireno, medio como el polietileno de baja densidad hasta una cristalinidad alta como los teflones y los nylons.

3.6.5 Ramificaciones

Los materiales termoplásticos son básicamente polímeros de cadena lineal, es posible introducir ramificaciones, con lo cual se puede lograr cambiar las propiedades originales del polímero, aunque no siempre estos cambios pueden ser controlados durante la polimerización, dando como resultado una estructura ramificada casi siempre con una menor cristalinidad y mayor transparencia, en cuanto al punto de fusión este se puede ver afectado, porque si ocurre el entrecruzamiento de los grupos laterales se incrementa la temperatura de fusión, mientras que entre menos cristalinidad la temperatura de fusión se reduce.

3.8 PROPIEDADES MECANICAS. [10]

La aplicación de los materiales, depende en gran parte de sus propiedades mecánicas, tales como la resistencia, dureza y ductibilidad, por medio de estas pruebas patrón como lo son la prueba de tracción, impacto, fluidez y fatiga, se pueden obtener valores que describan el comportamiento de los materiales de una manera más detallada y acertada.

La capacidad de un material para soportar una carga estática puede determinarse mediante una **prueba de tensión o compresión**.

Prueba de dureza, de esta forma se deduce su resistencia a deformar permanentemente.

Prueba de impacto, con esta prueba se determina la tenacidad de un material a las cargas de choque, cuando estas pruebas se hacen sobre un intervalo de temperaturas, pueden aprovecharse para determinar la existencia de cualquier transición de comportamiento dúctil a frágil en función de la temperatura.

Prueba de fatiga, estas pruebas miden el periodo de vida útil de un material sometido a cargas cíclicas.

Pruebas de fluencia y ruptura bajo carga, se efectúan para evaluar el comportamiento de un material sometido a una carga.

3.9 METODOS DE INJERTO INDUCIDOS POR RADIACION

Debido a que los copolímeros son el resultado de la combinación química de dos moléculas de diferente naturaleza y que las radiaciones son creadoras de sitios activos en los polímeros, esto nos conduce a numerosos procesos de química de radiaciones en macromoléculas, dando como resultado copolímeros de injerto.

3.9.1 Irradiación directa.

En este método se pone en contacto la película que desee injertar y un monómero diluido en un solvente que no presente efectos secundarios a la radiación, se elimina el oxígeno presente en el sistema y se irradia el sistema película-monómero-solvente para obtener un copolímero de injerto. Por este método; hay ocasiones en las que el porcentaje de injerto es menor con respecto al homopolímero formado. En este método se puede variar la dosis e intensidad de irradiación y concentración de monómero. [14]

3.9.2 Preirradiación oxidativa.

En este método primero se irradia la película a injertar para la formación de peróxidos y/o hidroperóxidos, se pone en contacto con una solución monómero-disolvente, posteriormente se somete a calentamiento durante un tiempo de reacción que puede variar de 1 a 24 horas para formar los radicales libres de los peróxidos correspondientes, iniciar la polimerización del monómero y obtener el copolímero de injerto. En este método se pueden variar algunos

parámetros como: temperatura de injerto, tiempo de reacción, concentración de monómero, dosis de preirradiación e intensidad de radiación, etc. [14]

3.9.3 Irradiación directa en presencia de vapor

Para llevar a cabo la irradiación por este método, se utiliza una ampollita especial, esta ampollita está hecha de tal forma que el monómero y la película que se desea injertar no están en contacto, al igual que en los otros métodos, se elimina el oxígeno presente en el sistema, y la ampollita se coloca en un dispositivo de plomo, que cubre únicamente la parte de la ampollita que contiene al monómero, lo que permite que la radiación ionizante incida sobre la parte que contiene a la película, la cual está en contacto solo con los vapores que desprende el monómero y de esta manera se iniciará el proceso de injerto.

Efecto de la intensidad de radiación.

A altas razones de dosis, la polimerización vía radicales libres decrece y debido a la recombinación de los macrorradicales en formación. La velocidad de polimerización en injertos en muchos casos es proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de radiación $V \sim I^{1/2}$.

Efecto de la dosis.

A altas dosis de radiación la velocidad de polimerización se incrementa debido a un proceso de autoaceleración; pero depende de la naturaleza del monómero y de la intensidad de radiación.

La autoaceleración se debe a un incremento de viscosidad en el sistema ocasionando una terminación prematura.

Efecto de la temperatura.

La velocidad de polimerización se incrementa con el aumento de la temperatura; en este caso también dependerá de la naturaleza del monómero ya que al llegar a una cierta temperatura combinada con factores como la difusión, concentración, dosis etc. puede haber una homopolimerización.

Como se mencionaba anteriormente a mayor temperatura se incrementa el porcentaje de injerto hasta llegar a una temperatura óptima en que el solvente no disuelva al copolímero de injerto o a la matriz a injertar.

Efecto de la concentración.

En esta variable la concentración de monómero en el solvente utilizado va a depender de la velocidad del injerto y la formación o no de homopolímero, cuando el monómero es muy reactivo conviene usar concentraciones de monómero para evitar la homopolimerización.

Efecto del disolvente.

En el caso de la irradiación del sistema: polímero-monómero-solvente (método directo), es importante que la estructura química del monómero y el solvente sea similar para que el polímero no precipite en el solvente. En el caso del método de preirradiación también debe ser compatible el monómero con el solvente. En ambos casos es muy importante tomar en cuenta que el solvente empleado, pero no la matriz polimérica a injertar ni el copolímero de injerto, dicho solvente debe ser capaz de hinchar el polímero a injertar, para facilitar la difusión del monómero.

Efecto del espesor.

En el proceso de injerto de polímeros el incremento depende de la difusión del monómero en la película. Existen varios trabajos en los cuales se estudia la cinética de injerto con respecto al espesor. El efecto de la difusión del monómero

trae como resultado una reducción de la velocidad de injerto en películas gruesas comparadas con películas delgadas.

3.10 CARACTERIZACION

3.10.1 Espectroscopía de Infrarrojo.

La espectroscopía de infrarrojo (IR) ha llegado a ser una de las técnicas más importantes para la determinación de grupos funcionales en una estructura molecular. Sus aplicaciones de tipo analítico la han convertido en una herramienta indispensable en el laboratorio químico. La región del infrarrojo es una determinada zona de la radiación electromagnética, situada más allá de la parte roja de la región visible. Como toda radiación electromagnética, la radiación infrarroja es un movimiento ondulatorio, formado por un campo magnético oscilante. La radiación infrarroja, puede caracterizarse por la longitud de onda.

Se utilizó un espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier Perkin Elmer 1600 Series, acoplado a un 7475^a Plotter Hewlett Packard, utilizando una celda de Reflexión Total Atenuada (ATR) Perkin Elmer.

La caracterización se realizará en el Instituto de Ciencias Nucleares; UNAM.

3.10.2 Difracción de Rayos X.

Esta técnica nos ayuda a determinar el ordenamiento en la estructura de un compuesto, es decir, si el compuesto tiene un alto ordenamiento presentará una estructura cristalina; si por el contrario, no hay ordenamiento el compuesto presenta una estructura amorfa.

Las gráficas representativas de esta técnica se llaman difractogramas; cuando se presentan máximos orientados se considera que el compuesto es cristalino y cuando no hay máximos, sino una zona ancha de dispersión el compuesto es amorfo.

Para la caracterización por ésta técnica se utilizó un Difractómetro Siemens D-500 con un monocromador de grafito acoplado a un tubo de rayos X de anticátodo de cobre y un software "Diffrac at de Socabim". El análisis se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales; UNAM.

3.10.3 Microscopio de Luz Polarizada.

Con esta técnica podemos saber si la muestra analizada presenta reflexión de luz por planos orientados. Conforme se va calentando la muestra se pueden observar si ocurren cambios cristalinos. Esta técnica permite observar la superficie de la película injertada, y los cambios en ella al aumentar la temperatura hasta su punto de fusión.

La caracterización por esta técnica de llevo acabo en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

3.11 ACRILATOS

El ácido acrílico y metacrílico y sus ésteres están incluidos en el grupo de los acrilatos, los acrilatos pueden ser elaborados en un solo paso a partir de acetileno o en un proceso de dos pasos a partir de oxido de etileno. Los metacrilatos se pueden elaborar por la oxidación selectiva del isobutileno seguida de una esterificación por un proceso en dos etapas a partir de acetona.

CAPITULO IV
DESARROLLO EXPERIMENTAL

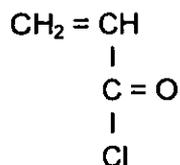
DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIALES

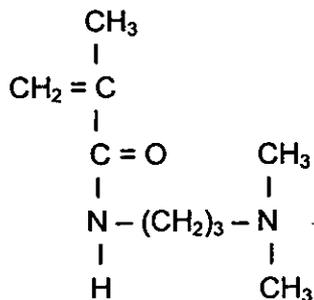
Los monómeros injertados fueron dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMA) y cloruro de acrilóilo (CA).

Ambos monómeros utilizados en la preparación de los copolímeros de injerto fueron destilados a vacío para eliminar inhibidor e impurezas, estos fueron adquiridos de Aldrich Chemical Corporation, Inc.

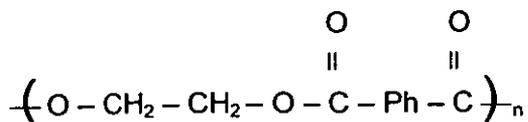
Cloruro de acrilóilo. (CA)



DMAPMA



POLIETILENTEREFTALATO (PET)



El PET con el cual se trabajó tiene un espesor de 0.25 mm, 79 % de área cristalina, estas películas se adquirieron en GOODFELLOW.

Los fragmentos utilizados fueron de 1 cm de ancho por 5 cm de largo.

Se utilizó una fuente de ^{60}Co GAMMABEAM 651 PT con una actividad de 52600 Curies (1° de agosto de 1999).

Como primer paso, antes de utilizar algún método de injerto, es necesario hacer pruebas de hinchamiento con diferentes solventes para saber cual es el más adecuado para hinchar la matriz polimérica y facilitar la difusión del monómero en el proceso del injerto, y saber cuanto tiempo se requiere esperar con el sistema polímero y solución de monómero antes de iniciar la irradiación (en el método directo) o el calentamiento (en el método de pre irradiación oxidativa).

Se estudiaron 4 posibles solventes (diclorometano, cloroformo, metanol y tolueno a temperatura ambiente y a 40 °C.

Las pruebas de hinchamiento se realizan de la siguiente forma:

- 1) Se pesa la película de PET
- 2) Se coloca la película en distintos disolventes a diferentes temperaturas y tiempo de hinchamiento controlado, para conocer el tiempo necesario para que la película alcance el máximo hinchamiento.
- 3) Se retira la película del disolvente y se seca con un papel absorbente y se procede a pesar inmediatamente, se coloca la película de nueva cuenta en el disolvente para continuar con el proceso de hinchamiento.
- 4) Se procede de la misma manera hasta alcanzar el hinchamiento máximo.
- 5) Se calcula el porcentaje de hinchamiento por una diferencia de pesos.

$$\% \text{ de hinchamiento} = \frac{\text{peso final} - \text{peso inicial}}{\text{peso inicial}} \times 100$$

Nota: El hinchamiento es un método cualitativo.

4.1.1 INJERTOS POR EL METODO DIRECTO

Para injertar por el método directo se siguen los pasos:

- a) Se lavan las películas de poli(etilentereftalato) con metanol para eliminar impurezas y secan a vacío para eliminar la humedad y el disolvente (metanol).
- b) Se pesan las películas del poli(etilentereftalato) y se colocan en una ampollita de vidrio (pyrex).
- c) En la misma ampollita agregar 8 ml. de una solución a 60% de monómero y 40% de disolvente (por ciento en volumen) también con diferentes concentraciones de monómero-disolvente. El disolvente empleado fué diclorometano, que es el mejor disolvente, por ser el que más hincha a la película y por consiguiente permite una mayor difusión del monómero en la película a injertar.
- d) Se desgasifican las ampollitas para que estas queden libres de oxígeno y se sellan a vacío.
- e) Se irradian las ampollitas a la dosis deseada, a una intensidad constante.
- f) Se abren las ampollitas se separa el copolímero de injerto, del homopolímero formado y del monómero residual.
- g) Se extrae el copolímero de injerto con un disolvente que disuelva al homopolímero, pero que sea un no-disolvente (metanol) del copolímero injertado, agitando magnéticamente durante 24 horas para eliminar el homopolímero formado en el sistema.
- h) Se seca a vacío y se pesa, para saber el porcentaje de injerto por diferencia de pesos, se utiliza la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de injerto} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

Donde: W = Peso final, W₀ = Peso inicial

- i) Caracterizar las películas injertadas

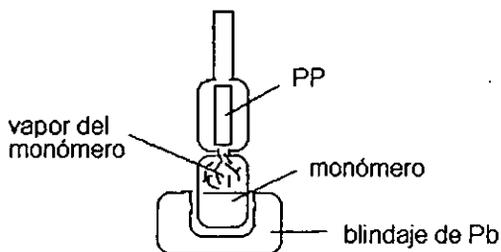
4.1.2 INJERTOS POR EL METODO DE PREIRRADIACION

Se siguieron los pasos:

- a)** Se lavan las películas de poli(etilentereftalato) con metanol para eliminar impurezas y secarlas en un desecador a vacío para eliminar humedad y disolvente.
- b)** Se irradia el poli(etilentereftalato) a la dosis deseada en presencia de oxígeno, a una intensidad de dosis constante.
- c)** Se pesa el poli(etilentereftalato) y se coloca en una ampollita de vidrio (pyrex).
- d)** Se agrega una solución de monómero y disolvente a diferentes concentraciones, para cubrir en su totalidad la película de poli(etilentereftalato).
- e)** Se desgasifica la ampollita con el sistema poli(etilentereftalato) -monómero-disolvente hasta quedar libre de oxígeno y se sella a vacío.
- f)** Se coloca la ampollita en un baño de temperatura controlada a la temperatura y tiempo de reacción deseados, para romper las uniones peroxídicas y formar radicales libres.
- g)** Se abre la ampollita y se lava el copolímero de injerto por medio de agitación con un disolvente que disuelva el homopolímero formado pero que sea un no disolvente del copolímero, por un periodo de 24 horas.
- h)** Se secan a vacío y se pesan, para calcular el porcentaje de injerto por diferencia de pesos.
- i)** Se caracterizan las películas de injerto.

4.1.3 IRRADIACIÓN DIRECTA EN PRESENCIA DE VAPOR

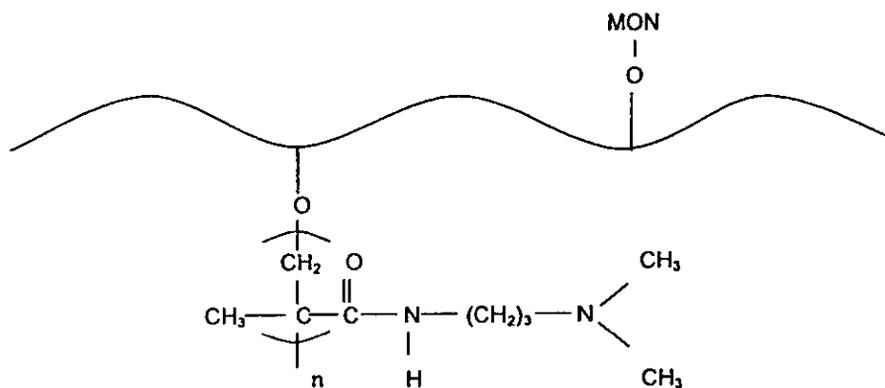
- a) Lavar las películas de poli(etilentereftalato) con metanol para eliminar impurezas y posteriormente secar a vacío en un desecador para eliminar la humedad y el disolvente residual.
- b) Poner la película en la ampolleta de vidrio (Pyrex), especial para separar a la película del monómero y permitir que solo lleguen vapores de éste.
- c) En la misma ampolleta agregar el monómero.
- d) Colocar la ampolleta en la línea de vacío para degasificar el sistema poli(etilentereftalato). – monómero – disolvente, hasta que quede libre de oxígeno y posteriormente se sella a vacío.
- e) Irradiar la ampolleta a la dosis e intensidad deseada en presencia de un plomo que cubra la parte que contiene el monómero o el monómero con el disolvente, para evitar la homopolimerización durante la irradiación.
- f) Se abre la ampolleta para retirar el copolímero de injerto.
- g) Se extrae el copolímero de injerto con metanol, agitando magnéticamente durante 24 horas, para eliminar el homopolímero formado.
- h) Secar a vacío y pesar, para que por diferencia de pesos saber el porcentaje de injerto
- i) Caracterizar.



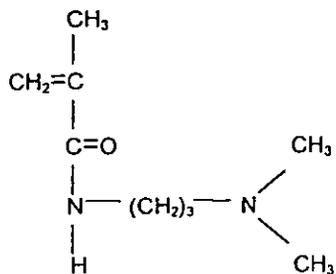
4.1.4 ESTRUCTURAS DE LOS COPOLÍMEROS DE INJERTO

PREIRRADIACION OXIDATIVA

DMAPMA-g-PET

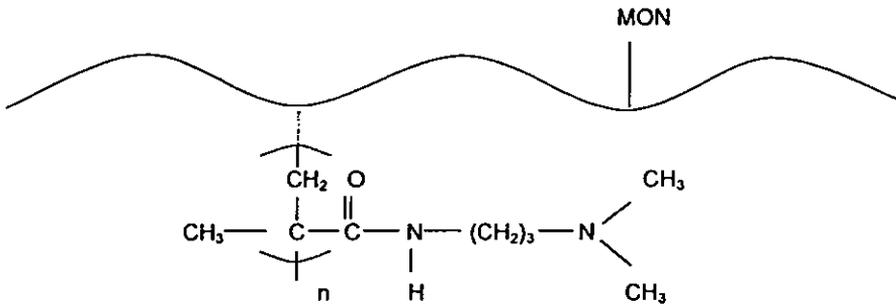


MON = DMAPMA

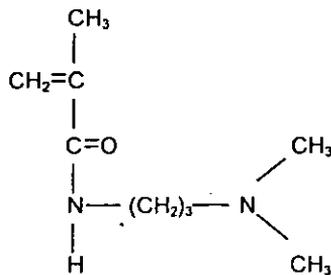


ESTRUCTURA DEL COPOLIMERO DE INJERTO POR EL METODO DE
IRRADIACION DIRECTA Y DIRECTA EN FASE VAPOR

DMAPMA-g-PET

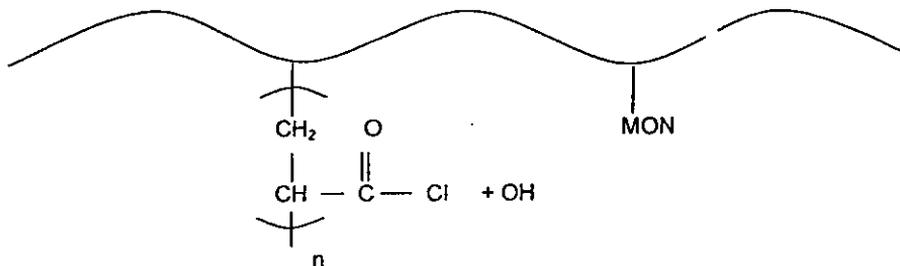


MON = DMAPMA

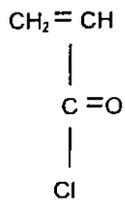


ESTRUCTURA DEL COPOLIMERO DE INJERTO POR EL METODO DE
DIRECTA EN FASE VAPOR

CLORURO DE ACRILOILO - g-PET

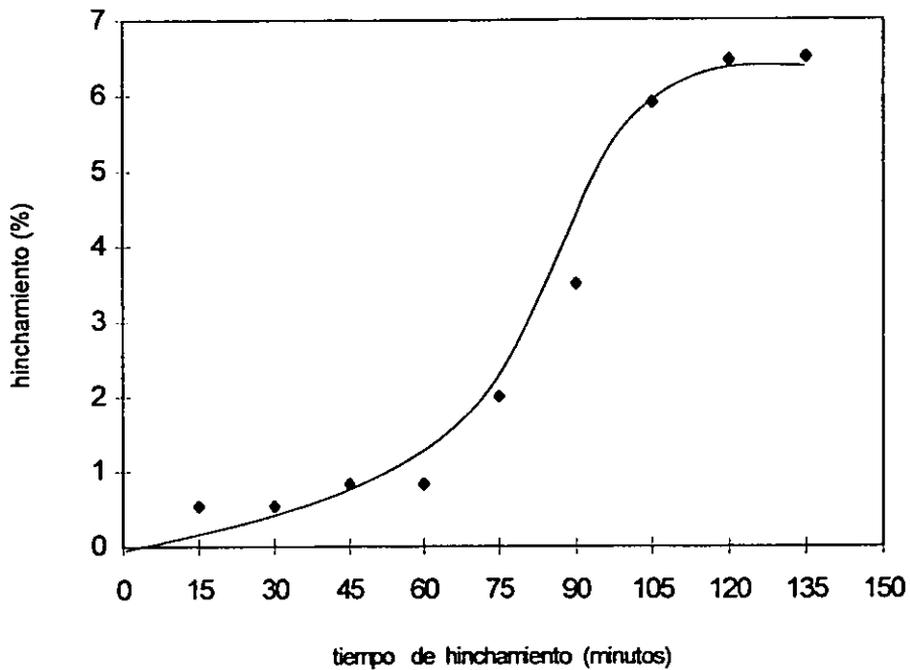


MON = CLORURO DE ACRILOILO



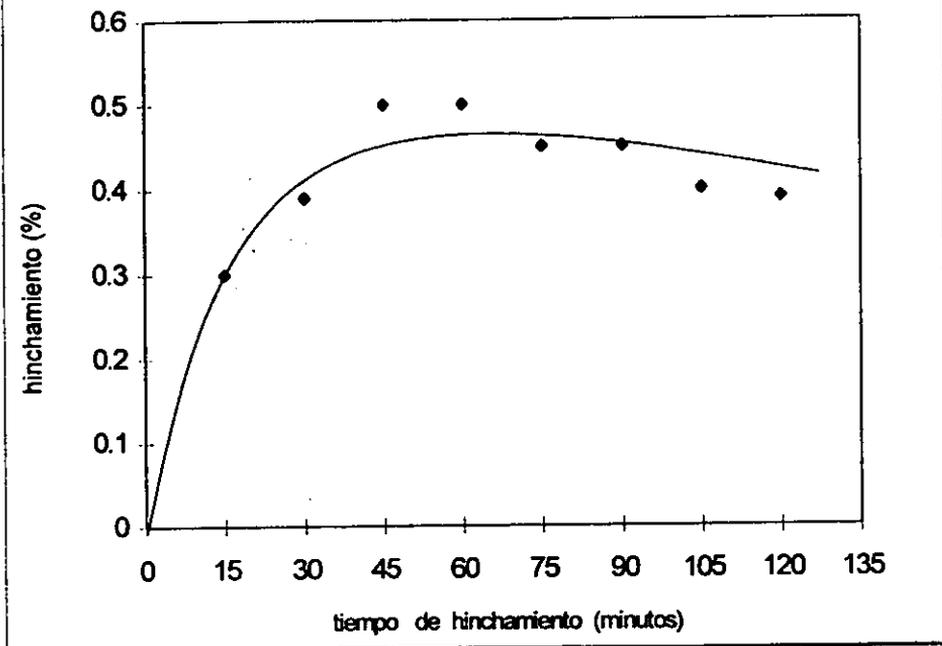
CAPITULO V
RESULTADOS Y DISCUSIONES

Fig. 5.1.1 Hinchamiento del PET en MeOH a 40°C



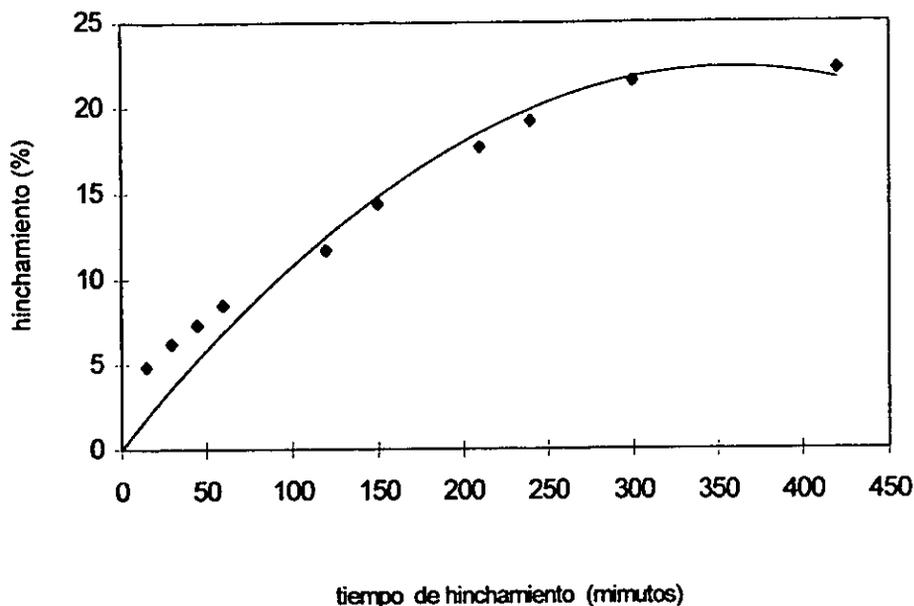
La Fig. 5.1.1 Muestra el hinchamiento de la película de PET a 40°C y se observa que se alcanza el máximo hinchamiento a partir de dos horas, pero no lo suficiente para obtener una buena difusión del monómero, porque solo alcanza un hinchamiento de poco más de 6%.

Fig. 5.1.2 Hinchamiento del PET en tolueno a 40°C



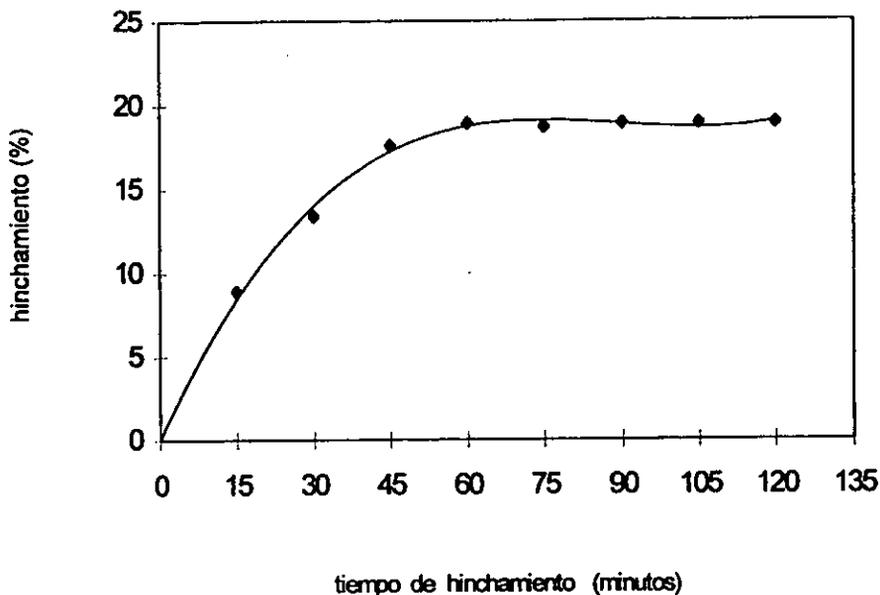
La Fig. 5.1.2 En esta gráfica se puede observar que el tolueno no hincha al PET, ya que en el experimento realizado de 0 a 135 minutos, no superó el 0.5% de hinchamiento; por lo que se descartó este disolvente.

Fig. 5.1.3 Hinchamiento del PET en cloroformo a 40°C



En la Fig. 5.1.3 se puede observar que el hinchamiento de la película de PET con cloroformo a 40°C presenta mejores resultados, aquí el tiempo que se dejó en contacto la película con el disolvente fue más largo porque el hinchamiento seguía incrementándose hasta llegar a un máximo de 22% en 7 horas y en comparación con otros disolventes ofreció un mejor resultado por lo que se consideró para llevar a cabo los experimentos del injerto del DMAPMA-g-PET.

Fig. 5.1.4 Hinchamiento del PET en diclorometano a 40°C



Al igual que el hinchamiento con cloroformo a 40°C, la Fig. 5.1.4 muestra que el hinchamiento obtenido con diclorometano es favorable dando 19% de hinchamiento tan solo en dos horas, lo que representa una ventaja con respecto al tiempo que le lleva al cloroformo hinchar la misma película de PET; por lo que también se puede utilizar para obtener injertos de DMAPMA-g-PET en tiempos más cortos.

Fig. 5.1.5 Hinchamiento del PET en CH_2Cl_2 / DMAPMA a 40°C

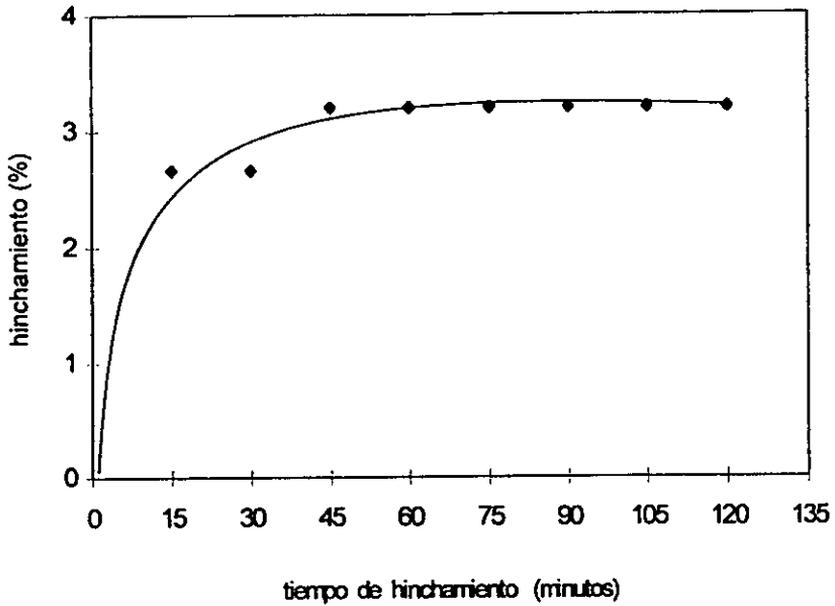


Figura 5.1.5 podemos decir que no presentó buenos resultados ya que se obtuvieron hinchamientos demasiado pobres por lo que no se le puede utilizar, para difundir el monómero al realizar el injerto.

Fig. 5.1.6 Hinchamiento del PET en diclorometano a temperatura ambiente (25°C).

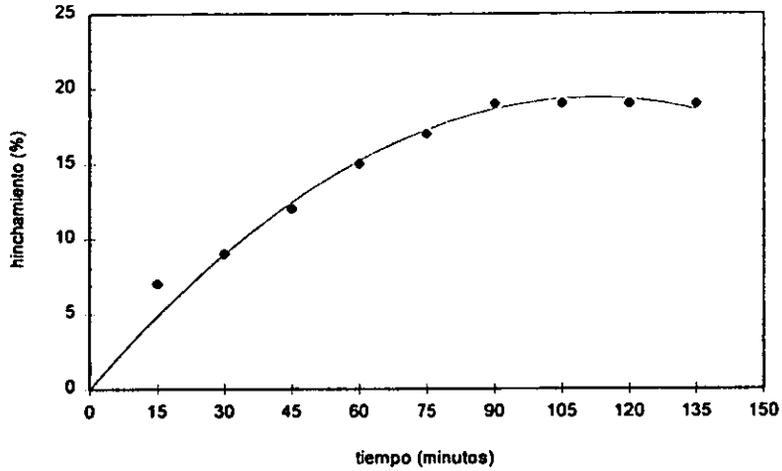
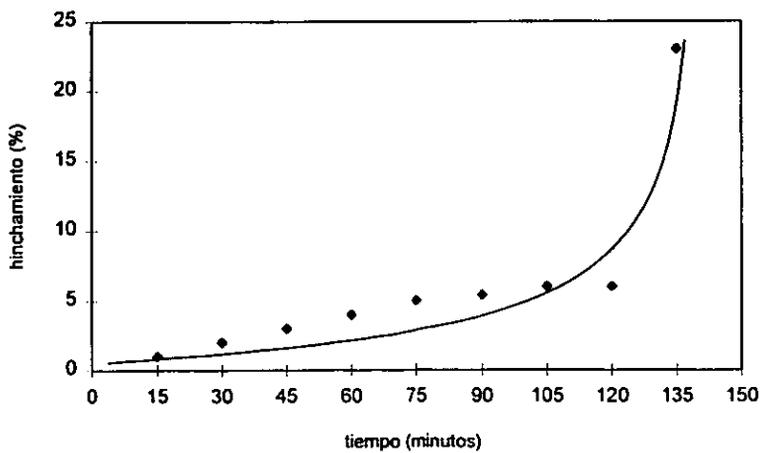
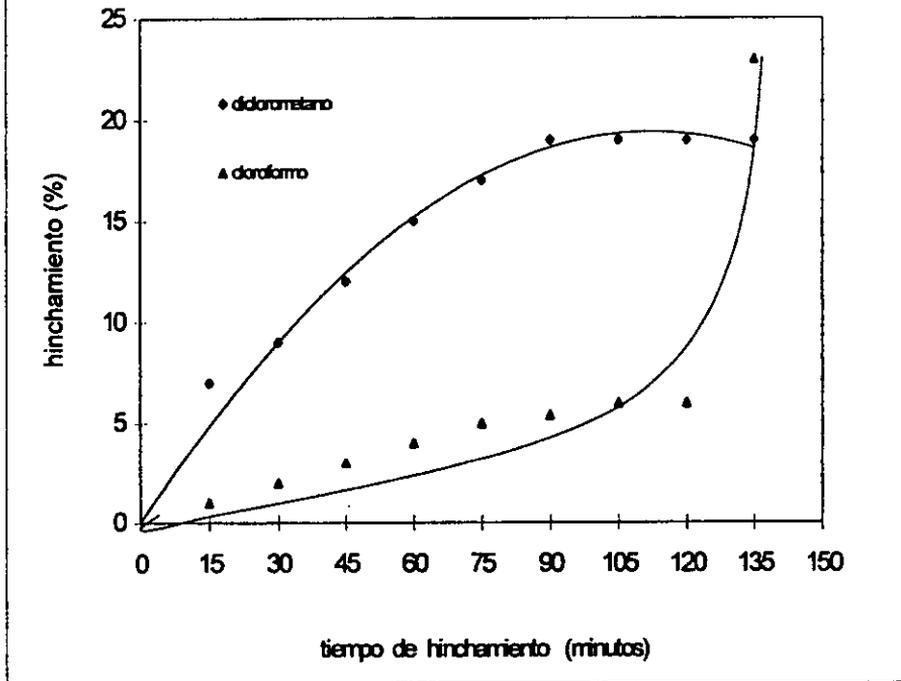


Fig. 5.1.7 Hinchamiento del PET en cloroformo a temperatura ambiente (25°C).



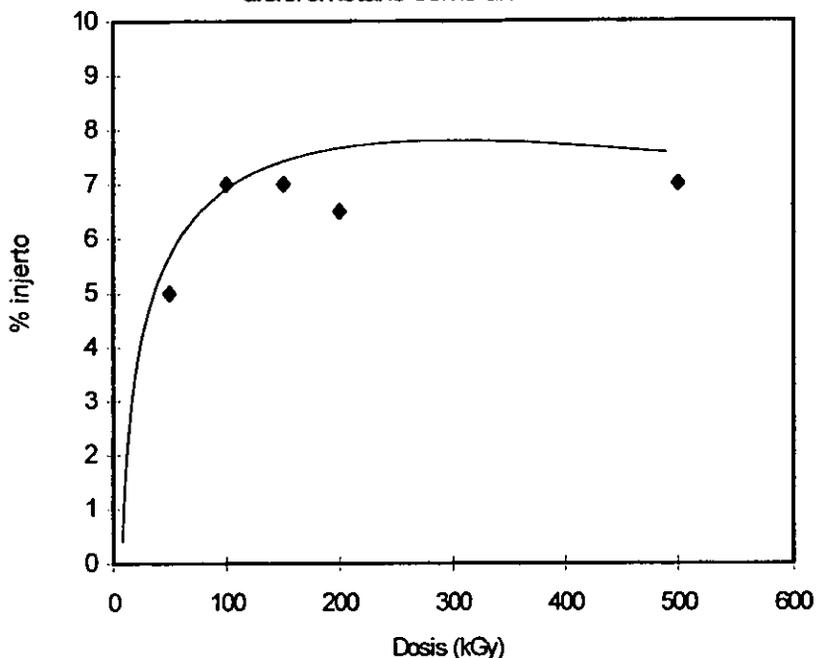
Las figuras 5.1.6 y 5.1.7 muestra el hinchamiento de las películas de PET con los disolventes que mejor hincharon (diclorometano y cloroformo) a temperatura ambiente (controlada a 25 °C), dando resultados similares.

Fig. 5.1.8 Comparación del hinchamiento del PET en diclorometano y cloroformo a temperatura ambiente (25°C)



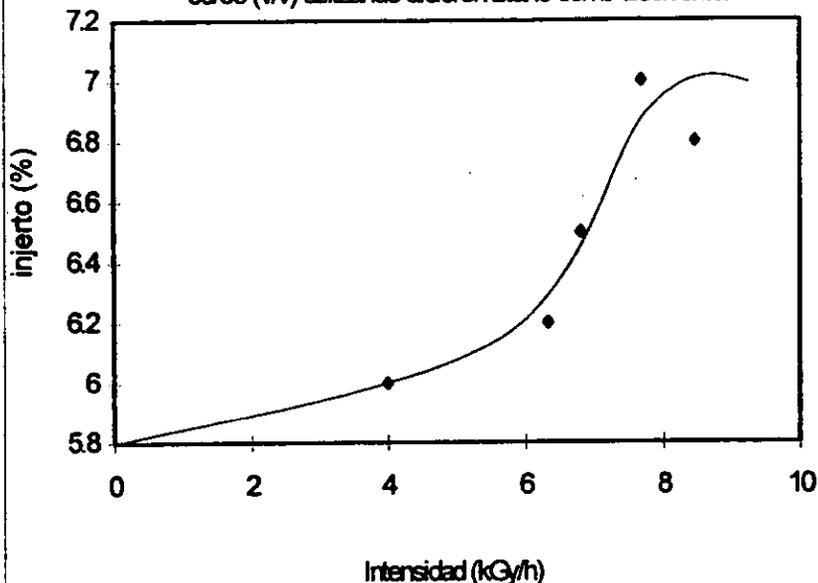
En la Fig. 5.1.8 se muestra una comparación entre los hinchamientos obtenidos con diclorometano y con cloroformo y se puede observar que estos dos disolventes son los adecuados por ser los que presentan el hinchamiento mas alto, hay una diferencia peculiar entre estos dos disolventes que podríamos citar en ventajas y desventajas, porque aunque el cloroformo hincha mas la película se tarda mas tiempo en obtener el máximo de hinchamiento, y el diclorometano aunque al final solo se obtiene un máximo de 19%, solo se lleva dos horas.

Fig. 5.2.1 Efecto de la dosis de irradiación en la formación de copolímeros de injerto (DMAPMA-g-PET), por el método de preirradiación, $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=22\text{ hrs}$, concentración 50/50 (v/v), Intensidad = 8.4 kGy/h y diclorometano como disolvente.



En esta figura podemos observar que el efecto de la dosis en las condiciones mencionadas y podemos ver que desde 100 kGy se alcanza el máximo de injerto (7%), esto es debido a que la difusión monómero-disolvente en el sistema es baja, porque el hinchamiento del PET es bajo (24%); además se puede observar que se llegó a la meseta a una dosis de 200 kGy.

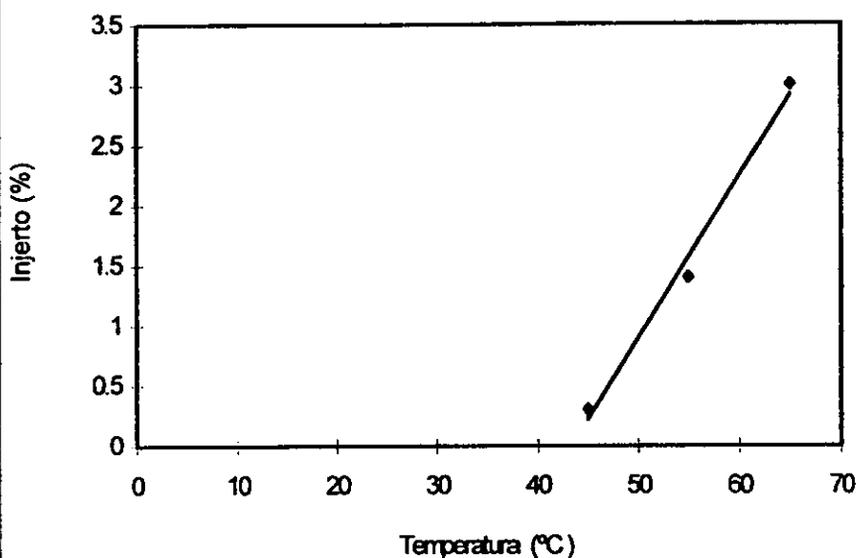
Fig. 5.22 Efecto de la intensidad de irradiación en la formación de copolímeros de injerto (DMAPMA-g-PET), por el método de preirradiación, $T=60^{\circ}\text{C}$, $t=22$ hrs, Dosis = 50 kGy, concentración 50/50 (v/v) utilizando diclorometano como disolvente.



En esta gráfica se muestra el efecto de la intensidad de irradiación, a una dosis constante de 50 kGy, hemos visto en la figura anterior (5.2.1) que el injerto alcanza el máximo a 10 kGy por lo cual se trabajó a esta dosis constante y lo que se varió fue la intensidad de irradiación.

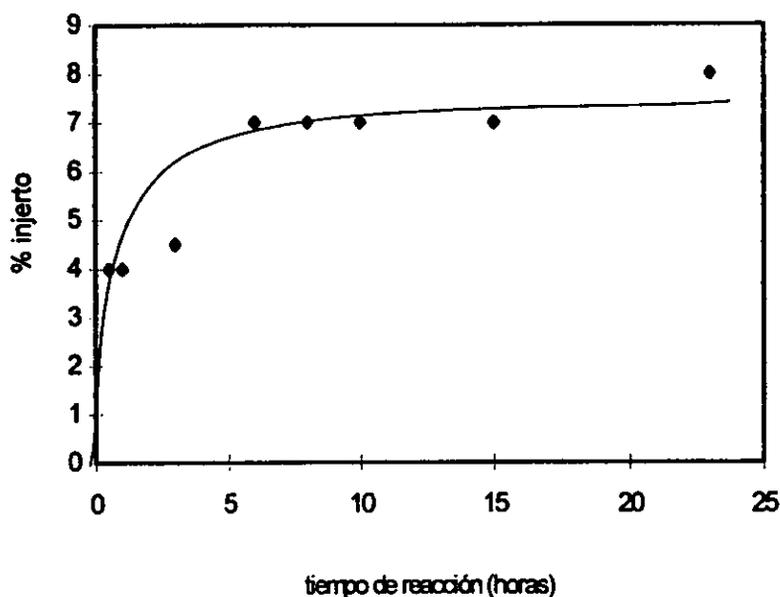
Observamos que a una intensidad más alta que fué de 6.7 kGy/h se obtienen injertos bajos, por lo cual se utilizó una intensidad de 7.7 kGy/h, que fue la dosis mas alta y con la cual se obtuvieron los mejores resultados, alcanzando un 7%.

Fig. 5.2.3 Efecto de la temperatura en la obtención de copolímeros de injerto (DMAPMA-g-PET), por el método de preirradiación, a una concentración 50% DMAPMA y 50% cloroformo, Dosis = 200 KGy, Intensidad = 8.94 kGy/h y un tiempo de reacción de 22 horas.



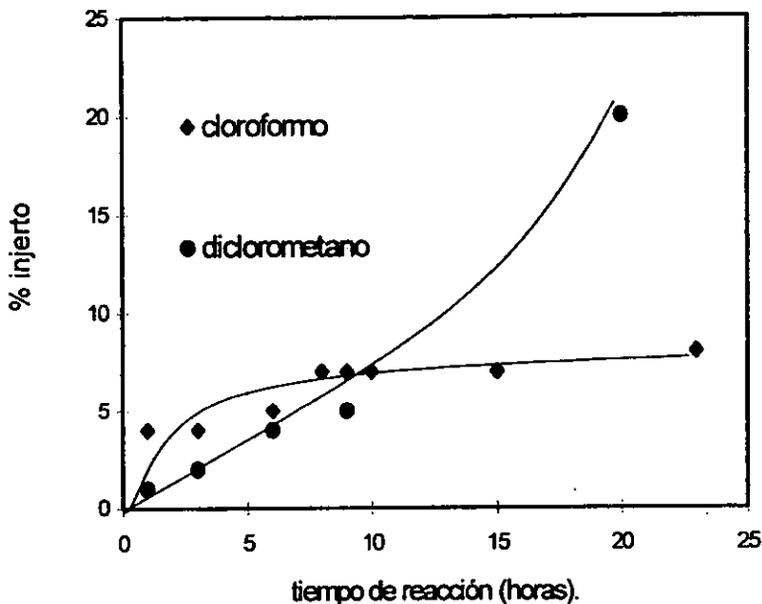
La temperatura en el sistema DMAPMA/PET no es un parámetro determinante, ya que el aumento del injerto no muestra un incremento considerable apenas 1-2 % por cada 10°C que se incrementó la temperatura. Debido a que el hinchamiento es muy bajo y hay una baja difusión del monómero, solo se logra un injerto de aproximadamente 3% a 65 C.

Fig. 5.2.4 Efecto del tiempo de reacción en la formación de copolímeros de injerto (DMAPMA-g-PET), por el método de preirradiación, a $T = 70^{\circ}\text{C}$, Intensidad = 7.7 kGy/h , dosis = 100 kGy , concentración 50/50 (v/v) utilizando como disolvente diclorometano.



En este caso se realizó un estudio de porcentaje de injerto en función del tiempo de reacción, se observa que después de 5 horas de reacción se alcanza un máximo de injerto y se obtiene la meseta, por lo que no es necesario seguir calentando más.

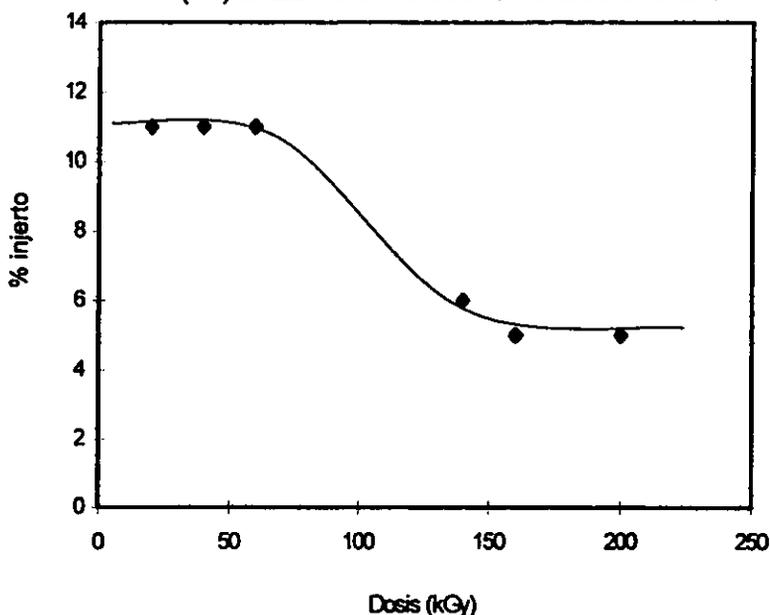
Fig. 5.2.5 Efecto del disolvente en la formación de copolímeros de injerto (DMAPMA-g-PET), metodo en fase vapor, $T=60^{\circ}\text{C}$, concentración 50/50 (v/v), Dosis = 100kGy, Intensidad = 7.7 kGy/h.



En esta gráfica podemos apreciar el efecto del disolvente a una intensidad de 7.7 kGy/h a diferentes tiempos de reacción, de acuerdo a esto podemos decir que el sistema funciona mejor en cloroformo siempre y cuando los tiempos de reacción sean mayores de 10 hasta 20 horas donde el injerto se vuelve constante.

En cuanto al sistema tratado con diclorometano conviene utilizarlo a tiempos cortos, ya que a tiempos menores de 8 horas el injerto es mayor en comparación con el resultado obtenido con cloroformo.

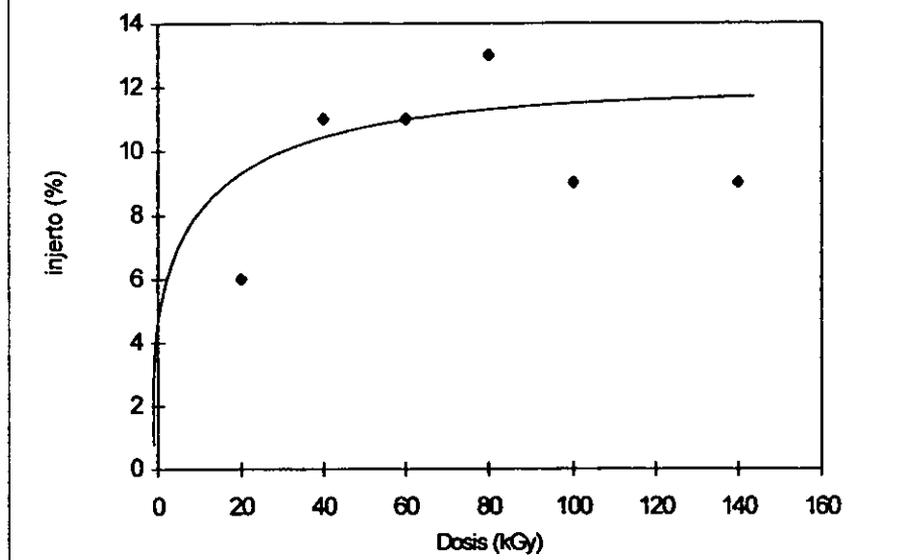
Fig. 5.3.1 Efecto de la dosis de radiación en la formación de copolímeros de injerto (DMAPMA-g-PET), por el método directo, Intensidad = 1.8 kGy/h, concentración 50/50 (v/v) utilizando como disolvente diclorometano.



En esta figura se muestra el efecto de la dosis de radiación en la formación de copolímeros de injerto de DMAPMA-g-PET por el método de irradiación directa.

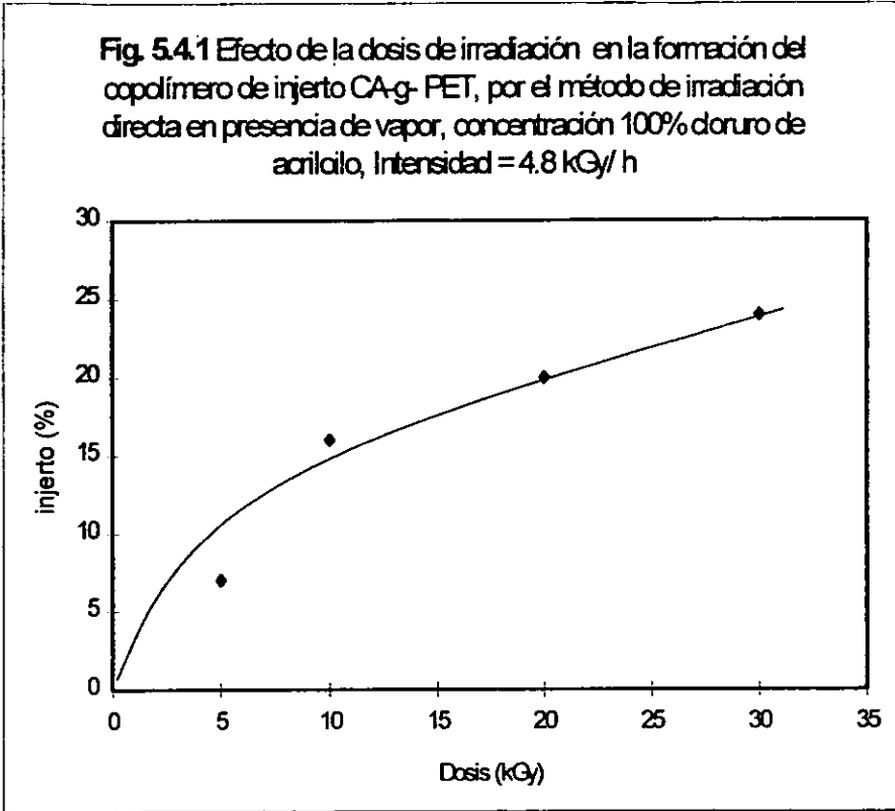
De la gráfica se puede observar que a dosis de 10 a 50 kGy se logra un injerto de aproximadamente 11%, pero a dosis superiores a 140 kGy hay un decremento del porcentaje de injerto, esto se debe a que se presenta una degradación del copolímero de injerto. Porque después de 100 kGy no hay incremento en el injerto e inicia una degradación de copolímero.

Fig. 5.3.2 Efecto de la dosis de irradiación en la formación del copolímero de injerto (DMAPMA-g-PET), por el método de preirradiación oxidativa a una concentración 50/50 (v/v), Intensidad = 1.8 kGy/h, temperatura de 60°C en diclorometano.



En esta gráfica se obtuvo el copolímero de injerto por el método de preirradiación, en el cual se observa que a 40 kGy se alcanza el máximo de injerto; a diferencia del método directo, en este no hay degradación del copolímero de injerto a dosis cercanas a 140 kGy/h.

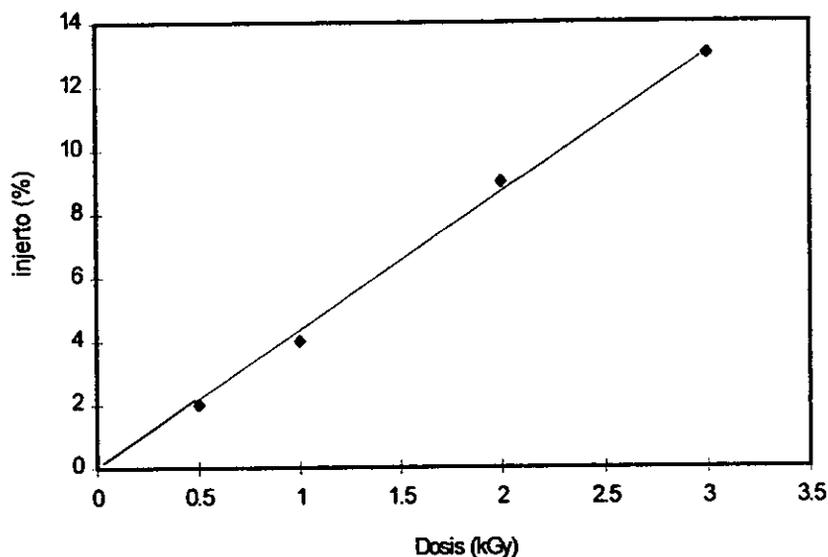
INJERTO DE CLORURO DE ACRILOILO



Esta figura muestra el efecto de la dosis en la formación del copolímero de injerto CA-g-PET pero se observa que al aumentar la dosis de irradiación el injerto se incrementa, obteniéndose un máximo de injerto de aproximadamente 25% a dosis bajas (30 kGy).

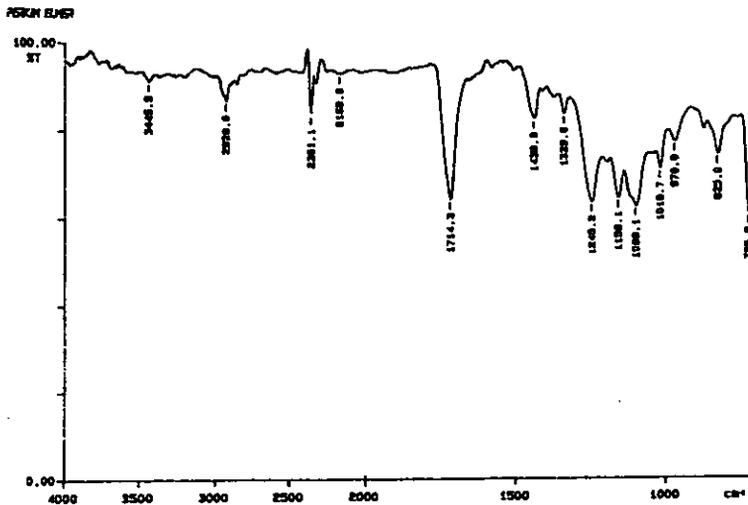
Es importante recalcar que la concentración es 100% monómero, por lo cual no se puede trabajar a dosis mayores porque el monómero se homopolimeriza.

Fig. 5.4.2 Efecto de la dosis de irradiación en la formación del copolímero de injerto de CA-g-PET por el método de irradiación directa en presencia de vapor, concentración 60 CA- 40% Tolueno, Intensidad = 4.8 kGy/h



En esta figura también podemos observar como se incrementa el injerto en función de la dosis; haciendo una comparación con la figura anterior (5.4.1) vemos que varía proporcionalmente con la dosis y que a una misma dosis se podrán obtener mayores porcentajes de injerto que con monómero sin disolvente, porque en este caso tenemos el cloruro de acrililo diluido en tolueno (60/40 % en volumen), para evitar la homopolimerización del cloruro de acrililo.

CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

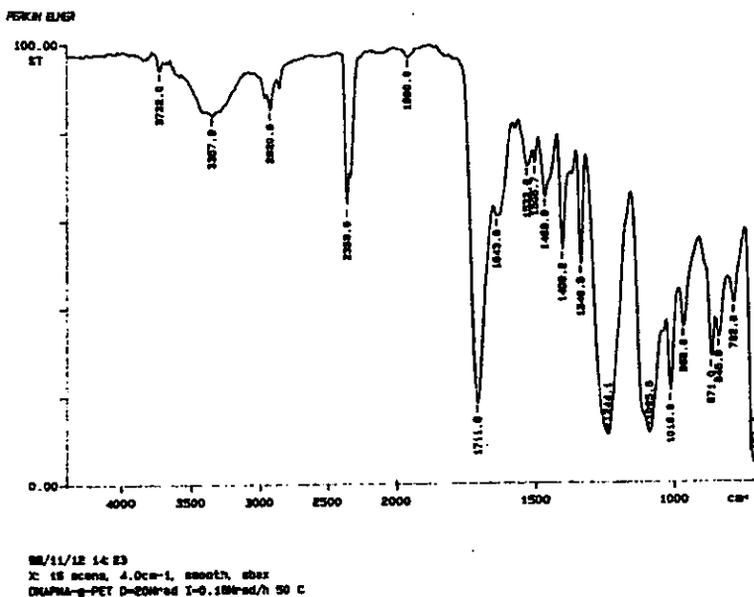


98/08/23 10:49
cappet24 18 scans, 4.0cm-1, 6177, smooth, abs
CA-8-PET, KIDPV 243, 22-V-88

Por el método en fase vapor se obtuvo este espectro del copolímero de cloruro de acrililo-g PET de 27% de injerto.

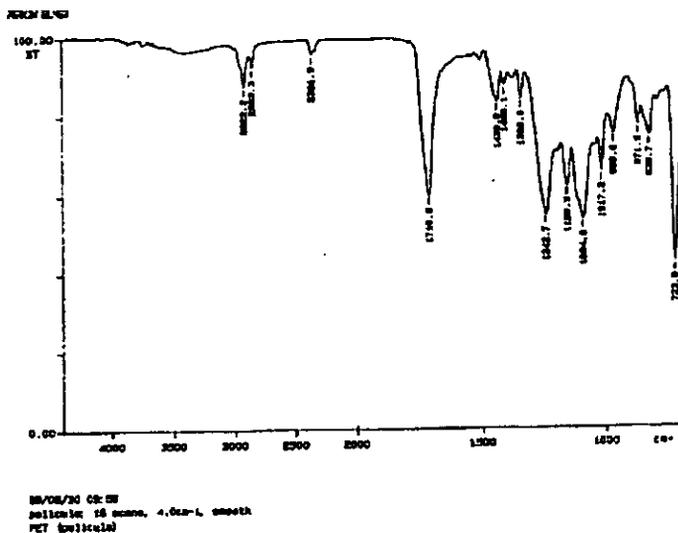
Podemos observar en 3445 cm^{-1} una banda ancha que proviene del grupo OH de la esterificación con metanol.

En 2928 cm^{-1} se ven las bandas de las insaturaciones de metilos y metilenos que se confirman con las bandas en 1436 cm^{-1} , también tenemos la banda correspondiente al grupo carbonilo del éster en 1714 cm^{-1} que se confirman con dos bandas anchas en 1243 y 1098 cm^{-1} .



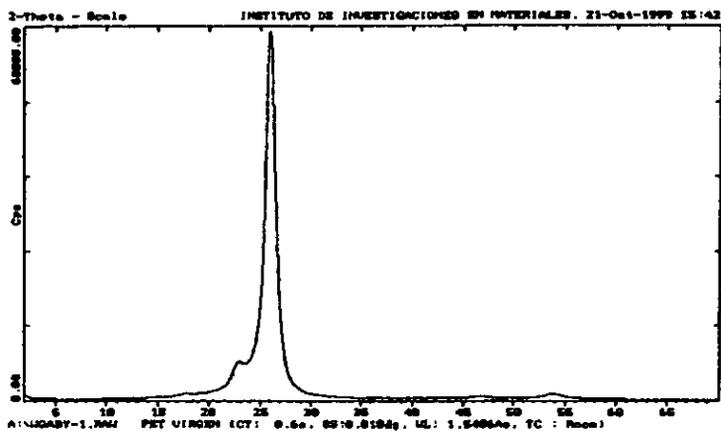
En este espectro vemos el copolímero *DMAPMA-g-PET* de 10% de injerto por el método directo y observamos una banda ancha en 3357 cm^{-1} de las vibraciones N-H, en 2921 cm^{-1} tenemos las bandas de metilos y/o metilenos que confirmamos en 1470 cm^{-1} y 1408 cm^{-1} .

Se observa también la banda del grupo carbonilo muy marcada en 1711 cm^{-1} proveniente de un carbonilo de un grupo éster que confirmamos en 1244 y 1095 cm^{-1} que son dos bandas anchas características de los ésteres.

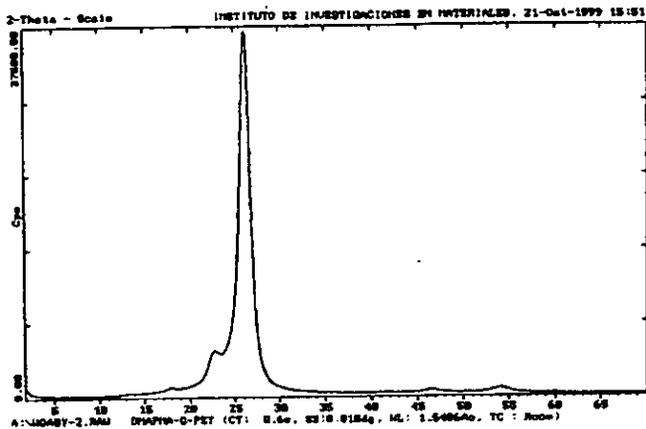


La figura corresponde a una película de *PET virgen*, se observan las bandas de metilos a una longitud de 2930 a 2850 cm^{-1} y se confirman a 1460, cm^{-1} , se observa también la banda correspondiente a la interacción carbono-oxígeno del grupo carbonilo de éster en 1710 cm^{-1} que se confirma con dos bandas anchas en 1250 y 1090 cm^{-1} .

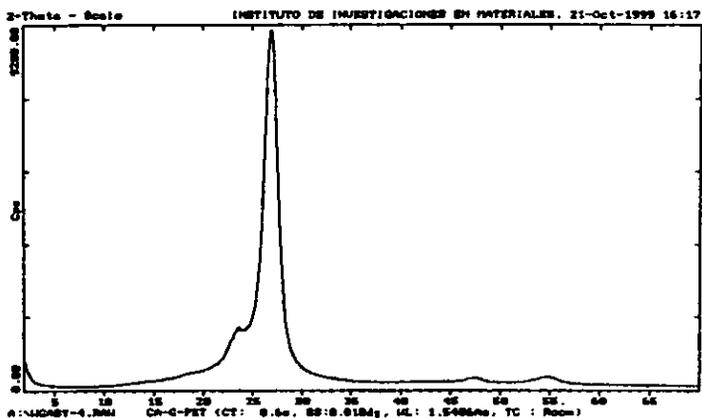
CARACTERIZACION POR DIFRACCION DE RAYOS X



Este es el espectro de difracción de Rayos X de la película de Polietilentereftalato (PET) virgen, en el cual se indica que la película sin injertar presenta un área cristalina de 87.55 %.

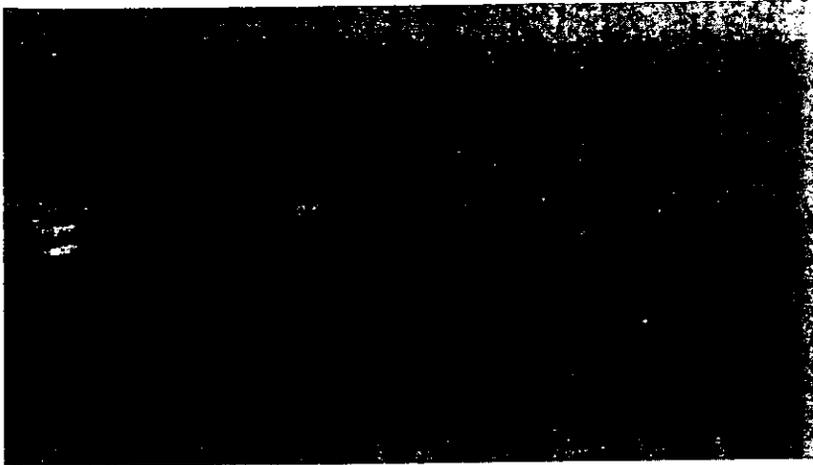


Este es el espectro de difracción de Rayos X de la película del copolímero de injerto poli (DMAPMA-g-PET) en el cual se indica que la película injertada presenta un área cristalina de 84.78%, que es ligeramente menos cristalina que la película de PET sin injertar.



Este es el espectro de difracción de Rayos X de la película del copolímero de injerto poli (CA-g-PET) en el cual se muestra que la película injertada presenta un área cristalina de 75.14%, de esta manera podemos observar que mientras el injerto es mayor la estructura cristalina tiende a disminuir.

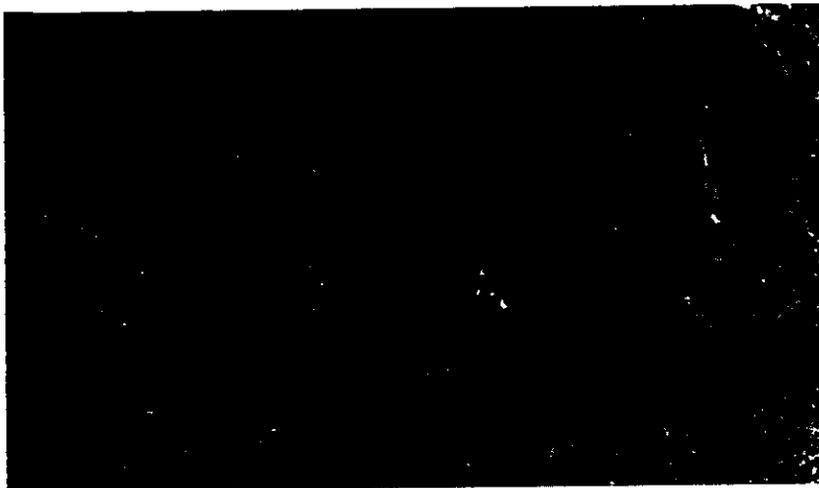
CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA



Película de poli(etilentereftalato) sin injertar, se calentó hasta su temperatura de fusión en 253°C, a 10°C por minuto (foto a 200°C).

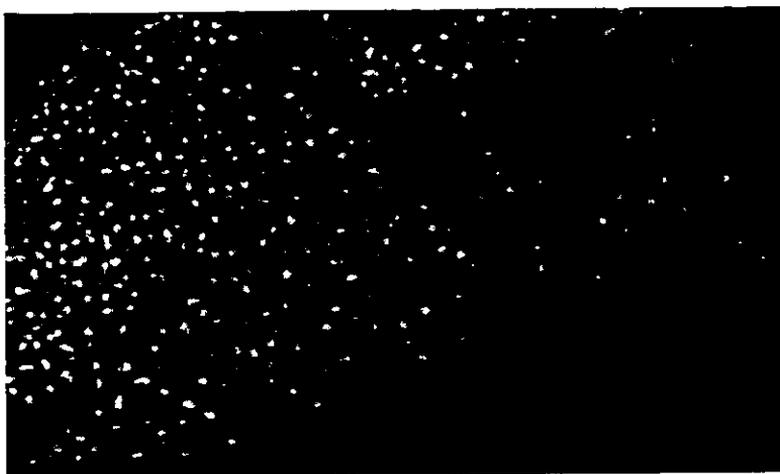
La película permanece casi sin cambio hasta llegar a su temperatura de fusión.

Se utilizó un microscopio de luz polarizada Olympus BH-2.



Injerto de DMAPMA en poli(etilentereftalato), 11% de injerto con un punto de fusión de 249-253°C (foto a 200°C).

Una de las diferencias que existen entre esta película y la película sin injertar es que el punto de fusión disminuyó y el color con respecto a la otra también cambió, tenemos un PET modificado con DMAPMA, en la mayoría de los copolímeros de injerto después de su modificación disminuye el punto de fusión, el cambio de color es debido a que hay una combinación de PET con el monómero injertado.



Injerto de cloruro de acrililo en poli(etilentereftalato), 27% de injerto, punto de fusión de 240-243°C (foto a 90°C).

Como se puede observar en esta película hay una acumulación de cadenas del monómero injertado y una estructura definida, con respecto a la otra película se ve que es diferente.

El punto de fusión de esta película fue mas bajo que el punto de fusión de la película con mas bajo injerto.



Foto del injerto de DMAPMA-g-PET unos instantes después de su temperatura de fusión (257°C).

En esta película podemos observar como al aumentar la temperatura mas allá de su punto de fusión el monómero que se injertó en la película se empieza a acomodar de tal manera que se observa la formación de una especie de burbujas.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Como se mencionó en los objetivos, este trabajo se desarrolló con la finalidad de obtener un copolímero de injerto que sirviera como soporte sólido polimérico a un cristal líquido de lo cual se logró lo siguiente.

Se encontraron las condiciones óptimas para la obtención de los copolímeros de injerto de poli (DMPMA-g-PET) y poli (CA-g-PET), de lo cual podemos mencionar que para el caso del dimetilaminopropilmetacrilamida el mejor método para la obtención del copolímero de injerto es el de preirradiación oxidativa.

En este caso (DMPMA-g-PET) se encontraron que las mejores condiciones son a una dosis de 100 kGy, una intensidad de 7.7 kGy/h y un tiempo de reacción aproximado de 10 horas, utilizando cloroformo como disolvente a una temperatura de 60°C alcanzando un máximo de 20% de injerto.

Para el caso de método directo se presenta la desventaja de que se forma homopolímero y eso minimiza la síntesis de copolímero de injerto, lográndose con este método un máximo de 13% de injerto.

Para el copolímero de injerto de cloruro de acrilóilo-g-PET la mejor opción es por el método directo en presencia de vapor, debido a que el cloruro de acrilóilo es muy volátil facilitando que los vapores estén en contacto directo con la película de PET, durante el proceso de radiación, llevándose con éxito el injerto.

Las variables que nos proporcionaron el mejor injerto son por el método directo en presencia de vapor a una concentración de 100% cloruro de acrilóilo, una intensidad de 4.8 kGy/h y una dosis de 30 kGy.

En cuanto a la caracterización de los copolímeros de injerto obtenidos, se encontró que por espectroscopia de infrarrojo las bandas se hicieron más intensas conforme aumentaba el porcentaje de injerto, además de obtener

bandas mas notorias (1720 cm^{-1} del C=O) provenientes del acrilato injertado, con respecto a las bandas de una película de PET.

Con el microscopio de luz polarizada podemos ver como se encuentra el injerto y se puede observar que a un bajo injerto se ven solo algunas líneas y a mayor injerto se incrementa el número de líneas provenientes de las cadenas del DMAPMA injertadas en el PET.

Cuando se obtuvieron los resultados de Rayos-X, de ante mano sabíamos que la cristalinidad del PET es muy alta y los resultados de los difractogramas revelan que en efecto para los injertos muy bajos la cristalinidad de la película sigue siendo muy alta (del orden de 80 – 86%) y para los copolímeros con el porcentaje de injerto mas alto, la cristalinidad decrece dando como resultado películas de aspecto no tan transparente y con una cristalinidad de 75%.

Podemos decir que en base a los resultados el injerto se lleva a cabo solo sobre la superficie de la película del PET, ya que después de realizado el injerto las películas quedan del mismo tamaño pero mas gruesas y con apariencia mas opaca conforme aumenta el injerto, por medio del injerto de cloruro de acrililo y posterior esterificación con metanol, el resultado es un injerto de acrilato de metilo en PET.

GLOSARIO

Copolímero Polímero constituido por dos o más monómeros distintos.

Cristalinidad Cantidad relativa del polímero que forma parte de los cristalitas.

Cristalitos Regiones cristalinas microscópicas que se encuentran dentro de un polímero sólido, por debajo de la temperatura de fusión cristalina.

Curie (Ci) Corresponde a 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo de núcleos presentes en cualquier material radiactivo.

Gray (Gy) Unidad creada en 1975 para medir la dosis absorbida. Su equivalencia con el rad es la siguiente:

$1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$ (o sea que $1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy}$)

Homopolímero Polímero constituido por unidades idénticas de monómero.

Isótopos Especies nucleares con igual número atómico pero diferente número de masa y número de neutrones.

Monómero Una de las pequeñas unidades que se enlazan entre si para formar el polímero.

Polimerización Proceso de unir moléculas de monómero para formar un polímero.

Polimerización aniónica Proceso de formación de polímeros de adición por polimerización de crecimiento en cadena, que implica a un anión en el extremo de la cadena creciente.

Polimerización catiónica Proceso de formación de polímeros de adición por polimerización de crecimiento en cadena, que implica un catión en el extremo de la cadena creciente.

Polimerización por radicales libres Proceso de formación de polímeros de adición por polimerización de crecimiento en cadena, que implica un radical libre en el extremo de la cadena creciente.

Polímero Molécula grande compuesta de muchas unidades más pequeñas (monómeros) enlazadas entre sí.

Polímero amorfo Polímero de cadena larga con baja cristalinidad.

Polímero atáctico Polímero con los grupos laterales orientados al azar hacia los lados del esqueleto del polímero

Polímero de adición (polímero de crecimiento en cadena) Polímero que resulta de la adición rápida de una molécula a la vez, al extremo de una cadena creciente, por lo general, con un intermediario reactivo (catión, radical, o anión).

Polímero de condensación (polímero de crecimiento en etapas) Polímero que resulta de la condensación (formación de enlaces con pérdida de una molécula pequeña) entre los monómeros: En una polimerización por condensación, se puede condensar cualquier par de moléculas, no necesariamente al extremo de una cadena creciente.

Polímero isotáctico Polímero en el que los grupos laterales están en lados alternantes del esqueleto del polímero.

Polímero sindiotáctico polímero en que los grupos laterales están en lados alternantes del esqueleto del polímero.

Rad Unidad para medir la dosis absorbida. Su equivalencia con el gray es la siguiente:

1 rad = 0.01 Gy (o sea que 1 Gy = 100 rads).

Rayos X Radiación electromagnética emitida por el átomo y originada cuando un electrón orbital pasa de una órbita a otra reduciendo su energía.

Rayos γ Emisiones nucleares sin masa ni carga, constituidas por pura radiación electromagnética: Los núcleos que emiten rayos γ permanecen con igual masa y carga, pero pierden energía.

Temperatura de fusión cristalina (T_m) Temperatura a la cual se presenta la fusión de los cristalitos en polímero cristalino.

Temperatura de transición vítrea (T_g) Temperatura a la cual un polímero cristalino se hace flexible y moldeable.

Termoplástico Polímero que se hace moldeable a altas temperaturas.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Brandan S. María Ester (1986). La radiación, origen, beneficios y peligros, Secretaría de Educación Pública y Universidad Nacional Autónoma de México.
- 2) Tournier Michele (1987), Chimie Nucléaire, Centre Educatif et Culturel Inc.
- 3) Navarrete y Cabrera (1993), Introducción al estudio de los radioisótopos. Segunda Edición. Facultad de Química. México.
- 4) L.G. Wade (1993), Química Orgánica, Segunda Edición. Prentice Hall.
- 5) E. Bucio Carrillo (1996), "Injertos de monómeros funcionales derivados de acrilatos en películas de polietileno inducidos por radiación Gamma", Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM.
- 6) Katime Issa (1994), Química Física Macromolecular, Bilbao, España.
- 7) Guillermo Garzón (1983), Fundamentos de Química General, Serie Shaun.
- 8) E. Bucio and G. Burillo (1996). Radiation-grafting of 2-bromoethylacrylate onto polyethylene film by preirradiation method. Radiat. Phys. Chem.
- 9) López Rafael (1995), Estudios de la microestructura de películas de polietileno modificadas con ácido acrílico y metacrílico por espectroscopía de aniquilación del positrón. Tesis de Doctorado, Facultad de Química de la UNAM.
- 10) Irvin i. Rubin (Editor), (1990), Handbook of Plastic Materials and Technology . John Wiley & Sons, Inc.
- 11) Varios Autores (1999). Caracterización de polímeros.
<http://abaco.uam.mx/lineas/polime.html>
- 12) Microsoft Encarta 2000.
- 13) Stevens, Malcolm P.(1975) Polymer Chemistry an Introduction, Addison Wesley Publishing. Co.
- 14) A. Chapiro (1962) radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience, New York.