



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MODIFICACION DE POLIPROPILENO CON DIMETILAMINOETILMETACRILATO (DMAEMA) Y 4-VINILPIRIDINA (4-VP) EN FORMA INDIVIDUAL Y BINARIA MEDIANTE EL INJERTO POR RADIACION EN PASOS

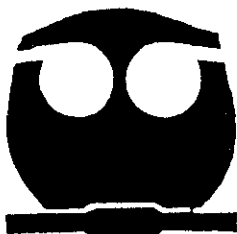
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

DAVID RICARDO HIDALGO OLGUIN



MEXICO, D.F.

2001



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA



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.	J. Manuel Navarrete Tejero
Vocal	Prof.	S. Guillermina Burillo Amezcua
Secretario	Prof.	Emilio Bucio Carrillo
1er Suplente	Prof.	Joaquin Palacios Alquistra
2o. Suplente	Prof.	Ernestina Cervera Flores

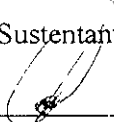
Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Macromoléculas
del Instituto de Ciencias Nucleares; UNAM.

Asesor del tema



DR. Emilio Bucio Carrillo

Sustentante



David Ricardo Hidalgo Olguin

DEDICO ESTE TRABAJO A MI FAMILIA:

A VICTORIA, AUGUSTO, ADRIANA,
JESUS, CRISTINA, MARISOL, ISABEL, DAVID, LUCY.

A MIS HERMANOS QUE ANDAN POR AHÍ
VICTOR, JUAN, CARLOS Y MARTHA

A MI ABUELA
PORQUE ME ENSEÑO EL VALOR DE LA VIDA

... PORQUE TODOS USTEDES HAN MODIFICADO MI VIDA

A MI PADRE:

GRACIAS POR ESTAR SIEMPRE CONMIGO.

A MI MADRE:

DONDE QUIERA QUE ESTES SIEMPRE SERE PARTE DE TI.

A REME

QUE CASI SIEMPRE ESTAS CONMIGO.

AGRADECIMIENTOS

AL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES POR HABERME PERMITIDO LA REALIZACIÓN DE ESTA TESIS.

A MIS PROFESORES QUE COMPARTIERON CONMIGO SUS CONOCIMIENTOS.

A LA UNAM PORQUE SIEMPRE SERA LA MAXIMA CASA DE ESTUDIOS.

A BERTHA MILLA POR SU AYUDA EN EL AREA SECRETARIAL.

A GERARDO CEDILLO POR SU AYUDA ACADEMICA.

AL SR SALVADOR HAM POR SU AYUDA Y MULTIPLES ATENCIONES.

A SAUL TRUJILLO POR SU AYUDA EN EL LABORATORIO.

A FRANCISCO GARCIA POR SU TRABAJO EN LA IRRADIACIÓN DE MUESTRAS.

A MIS COMPAÑEROS DEL LABORATORIO DE MACROMOLECULAS DE QUIENES TUVE UNA COMPAÑÍA AGRADABLE

AGRADEZCO MUY ESPECIALMENTE:

LA ATENCIÓN DE LA DOCTORA

GUILLERMINA BURILLO

POR ACEPTARME EN EL INSTITUTO DE
CIENCIAS NUCLEARES POR TENERME
PACIENCIA Y DARMÉ LA OPORTUNIDAD
DE REALIZAR ESTE TRABAJO.

LA ESMERADA Y DEDICADA ATENCIÓN
DEL DOCTOR

EMILIO BUCIO CARRILO

QUE SIEMPRE ME APOYO EN TODO Y
QUIEN ES MAESTRO Y AMIGO

RESUMEN

Se obtuvieron copolímeros de injerto del Polipropileno en DMAEMA y 4-VP en tolueno por medio de Irradiación Directa.

En este método, la película de polipropileno se pone en contacto con el monómero a injertar diluido en un disolvente que no presenta efectos secundarios con la radiación. Se elimina el oxígeno presente en el sistema y se irradia el sistema película-monomero-disolvente para obtener un copolímero de injerto.

Por este método, se puede realizar un estudio de la cinética de injerto variando la dosis e intensidad de radiación, concentración de monómero, así como el disolvente.

Finalmente los copolímeros obtenidos son estudiados mediante técnicas de análisis instrumental. IR, DSC, MLP, SEM.

INDICE

CAPITULO I	Pág.
Introducción	4
CAPITULO II	
Objetivos	7
CAPITULO III	
Generalidades	9
3.1 Polímeros	10
3.2 Polimerización	14
3.3 Copolímeros	17
3.3.1 Copolímeros estadísticos	17
3.3.2 Copolímeros alternantes	17
3.3.3 Copolímeros de bloque	17
3.3.4 Copolímeros de Injerto	18
3.4 Configuración y conformación de los polímeros	19
3.5 Polipropileno (PP)	21
3.6 Reacciones de polimerización	21
3.6.1 Efectos por resonancia	21
3.6.2 Efectos estéricos	22
3.6.3 Efectos polares	22
3.6.4 Polimerización por radicales libres	23
3.7 Análisis Térmico	24
3.7.1 Calorimetría Diferencial de Barrido	27
3.8 Birrefringencia y rotación óptica	29
3.9 Fuentes de Irradiación	30
3.10 Dosimetría	32
3.11 Interacción de la radiación electromagnética con la materia	33

CAPITULO IV

Parte Experimental	36
4.1 Pruebas de hinchamiento	37
4.2 Injertos por irradiación directa	38
4.2.1 Preparación de PP	38
4.2.2 Monómeros	38
4.2.3 Disolventes	38
4.2.4 Técnica de degasificación	38
4.3 Irradiación de muestras	40
4.3.1 Extracción de muestras	40
4.4 Determinación de la tácticidad del PP	42
4.5 Injertos binarios	44

CAPITULO V

Resultados	45
5.1 Hinchamiento de PP en varios disolventes y temperatura de 25° C	46
5.2 Hinchamiento de PP en DMAEMA al 50%	47
5.3 Hinchamiento de PP en 4-VP al 50%	48
5.4 Injertos de DMAEMA y 4-VP en PP al 50% a diferentes intensidades y temperatura de 25° C	49
5.4.1 Injerto de DMAEMA-g-PP	49
5.4.2 Injerto de 4-VP-g-PP	50
5.5 Injerto de DMAEMA al 50% en PP a Intensidad de 5.5 kGy/h	51
5.6 Injerto de 4-VP al 50% en PP a intensidad de 5.5 kGy/h, en tolueno, cloroformo, DCE y temperatura de 25° C	52
5.7 Hinchamiento de los copolimeros de injerto	53
5.7.1 Hinchamiento de DMAEMA-g-PP en tolueno DCE y metanol	53
5.7.2 Hinchamiento de 4-VP-g-PP en DCE, tolueno y cloroformo	54

5.8 Injertos binarios de 4-Vinilpiridina y Dimetilaminoetilmetacrilato a temperatura de 25°C	55
5.9 Discusión de resultados	57

CAPITULO VI

Caracterización de los Copolímeros Injertados	58
6.1 DSC para polipropileno testigo	60
6.2 DSC de injerto DMAEMA-g-PP	61
6.3 DSC de injerto 4-VP-g-PP	62
6.4 DSC de injertos binarios 4-VP sobre DMAEMA-g-PP	63
6.5 DSC de injertos binarios DMAEMA sobre 4-VP-g-PP	63
6.6 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	64
6.7 Microscopio de Luz Polarizada (MLP)	68
6.8 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	71
6.9 Discusión de resultados	73

CAPITULO VII

Discusión y conclusiones	74
7.2 Discusión	75
7.1 Conclusiones	79
Bibliografía	80

ABREVIATURAS

4-VP	4-Vinilpiridina
4-VP-g-PP	4-Vinilpiridina injertado en polipropileno
DCE	Dicloroetano
DMF	Dimetilformamida
DMAEMA	Dimetilaminoetilmetacrilato
DMAEMA-g-PP	Dimetilaminoetilmetacrilato injertado en polipropileno
DSC	Calorímetro Diferencial de Barrido
DTA	Análisis Térmico Diferencial
g	graft (injerto)
I	Intensidad de radiación
IR	Infrarrojo
kGy	Kilogray
MeOH	Metanol
MLP	Microscopio de Luz Polarizada
PP	Polipropileno
SEM	Microscopio Electrónico de Barrido
TA	Analizador Térmico

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCION

El estudio sobre materiales nuevos o materiales modificados ha abierto un campo muy extenso dentro de la investigación.

El campo de los polímeros es por demás uno de los que compite seriamente con los metales como Cobre, Fierro, Aluminio o las aleaciones que poseen propiedades útiles tales como la dureza, flexibilidad, resistencia, propiedades eléctricas como conductividad, propiedades ópticas, etc. (12).

Una de las disciplinas que estudia precisamente los efectos químicos y las modificaciones que inducen las radiaciones sobre materiales poliméricos es la *Química de Radiaciones* (16). La química nuclear estudia la producción de elementos artificiales como el ^{60}Co y el ^{137}Cs los cuales son fuente de radiaciones ionizantes que permiten la síntesis de *copolímeros de injerto* sobre polímeros en estado sólido.

El método de *injerto* permite la síntesis de copolímeros con propiedades completamente diferentes que por otros métodos no sería posible sintetizar(2).

Las propiedades físicas y químicas útiles de materiales poliméricos pueden modificarse (18) mediante el *injerto* de monómeros para su aplicación en la producción de membranas permeoselectivas (Chapiro y Jendrychowska – Bonamoury 1980, Lawler y Charlesby 1890, Chapiro y colaboradores 1981, Ellinghorst y colaboradores 1981, Stannet 1981, Sidorova y colaboradores 1986, Gupta y Chapiro 1989), para la remoción de metales pesados en aguas residuales, Biomateriales, películas protectoras a la fricción, vestido, aparatos, microelectrónica, y tecnología de películas delgadas. En general propiedades superficiales y composición química especial, hidrofiliidad, hidrofóbidad, rugosidad, cristalinidad, conductividad, lubricidad, y entrecruzamiento (2).

El avance logrado en el desarrollo de tratamiento de superficies que alteran los polímeros sin afectar su volumen y tamaño, permite entre otras:

- I. Producir grupos funcionales especiales para interacciones con otros.
- II. Incrementar la energía superficial.
- III. Incrementar la Hidrofóbidad o Hidrofilidad.

- IV. Mejorar superficies inertes.
- V. Introducir entrecruzamiento superficial.
- VI. Remover contaminantes
- VII. Modificar superficies por incremento o disminución de la rugosidad o cristalinidad superficial.
- VIII. Incremento de la conductividad superficial.

Sin embargo existen muy pocos trabajos en los que se injertan 2 monómeros diferentes en una matriz polimérica (13, 18).

El presente trabajo presenta un estudio sobre las condiciones que permiten la modificación de polipropileno mediante injerto binario de Dimetilaminoetilmetacrilato y de 4-Vinilpiridina mediante dos pasos, utilizando el método de Irradiación directa, a una concentración de 50% de los monómeros en diferentes disolventes. Se emplean diferentes intensidades de radiación.

CAPITULO II

OBJETIVOS

OBJETIVOS

- Obtener nuevos materiales poliméricos para la inmovilización posterior de biomaterias o cristales líquidos.
- Modificar Polipropileno por medio de injertos inducidos por radiación gamma de 4-Vinilpiridina (4-VP) y Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA) en forma individual (un paso) y binario (dos pasos).
- Encontrar las condiciones óptimas así como la cinética de injerto del copolímero individual y binario.
- Caracterizar mediante FTIR-ATR, DSC, Microscopio Electrónico de Barrido y Microscopio de Luz Polarizada.

CAPITULO III

GENERALIDADES

GENERALIDADES

3.1 POLÍMEROS (14, 20)

La palabra polímero proviene del griego: *poli+meros* que significa poli = mucho y *mero* = partes, “**muchas partes**”. En la industria se emplean diferentes términos como.

Terminología en la industria	⊃ Plásticos	• PE, PVC. PS
	⊃ Resinas	• Cualquier material polimérico puro
	⊃ Elastomeros	• Tienen elasticidad y flexibilidad a temperatura ambiente
	⊃ Hules	
Polímeros naturales	⊃ Polisacaridos	
	⊃ Grasas	
	⊃ Proteínas	
	⊃ Grafito	
Polímeros sintéticos	⊃ Derivados del petróleo	• Polietileno PE
		• Policloruro de Vinilo PVC
		• Poliestireno PS, etc.

Comportamiento
Térmico Mecánico

- Termoplásticos
 - El 80% de derivados suavizables y procesables con Temperatura (T) y Presión (P)
- Termofijos (no se modifican con P y T)
 - Fenol-formaldehído
 - Epóxicos
 - Hules vulcanizados

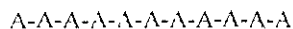
Composición
Química

- Poliolefinas
 - PE, PP, Polibutadieno PB
- Cloruro de Vinilo
 - PVC-U ó PVC. PVC-P. PVC-flexible, PVCC
- Polímeros de estireno
 - PS, PB-estireno (SBR ó HIPS), Poliacrilonitrilobutadieno-estireno. (ABS)
- Polímeros Fluorados
 - Polifluoruro de vinilo (PVF). Polidifluoruro de vinilo (PVDF), Politetrafluoruro-etileno (PTFE), Policlorotrifluoro-etileno (PCTFE)
- Heteropolímeros
 - Poliamidas (PA), Polioxido de metileno. (POM). Policarbonatos (PC)

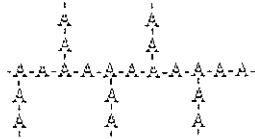
Otras clasificaciones que responden a una clasificación económica son:

- | | |
|---|--|
| Polímeros de Gran tonelaje, alta producción bajo precio | <ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Polietileno<input type="checkbox"/> Polipropileno<input type="checkbox"/> Poliestireno<input type="checkbox"/> Policloruro de vinilo |
| Polímeros de Ingeniería, baja producción | <ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Poliacetatos<input type="checkbox"/> Poliamidas<input type="checkbox"/> Policarbonatos<input type="checkbox"/> Polioxido de fenilo<input type="checkbox"/> Plásticos de especialidad (alto costo)<ul style="list-style-type: none">• Propiedades de superficie• De optoelectronica• Conductividad eléctrica |

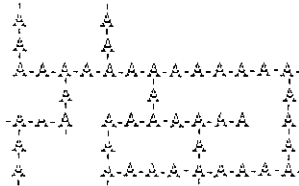
Los polímeros pueden tener estructuras de tipo lineal (5,9,12):



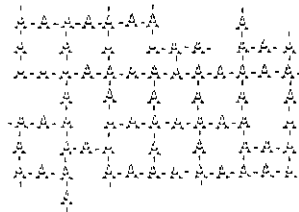
Cadenas ramificadas:



Cadenas ramificadas de bajo entrecruzamiento; elástomeros y geles (hule natural, hule vulcanizado), suelen llamarse también polímeros reticulados:



Cadenas de entrecruzamiento alto; termofijos (resinas fenólicas):



Todos estos homopolímeros, con un cierto grado de polimerización (DP) igual al número de unidades repetitivas que lo forman, y cuyo peso molecular es igual a:

$$PM \text{ (polímero)} = DP * PM \text{ (monómero)}$$

3.2 POLIMERIZACIÓN (12)

La polimerización en fase sólida fue descubierta por Leborg en 1913 cuando purificaba acetaldéido por cristalización. Este, polimerizaba en forma espontánea cuando se fundía (-123.5°C) Posteriormente Mesrobian utilizaba rayos gamma, polimerizó una gran cantidad de derivados vinílicos, acrilatos, aldéhdicos y cetónicos, etc. a temperatura ambiente como a bajas temperaturas. Algunos monómeros polimerizaban en estado sólido a temperaturas inferiores a la de su fusión.

Entre los monómeros que pueden polimerizarse de esta manera, están el trióxano, el N-Vinilborbazol, Vinilpirrolidona, estireno, acrilato, metacrilato de metilo y derivados, los mono y diilacnatos de árido y alquilo, acrilónitrilo, metacrilónitrilo, dícetona, formaldehído, β -propiolactona, estéarato de vinilo entre otros.

En la actualidad el mecanismo de este tipo de polimerización no es bien conocido de forma que no se conoce con certeza si transcurre de forma de radical o iónica, Se ha detectado, no obstante en la mayoría de las reacciones estudiadas, la presencia de radicales libres. Esto sin embargo no es una prueba contundente a favor de la polimerización radical. En los casos en que la polimerización se inicia por apertura de ciclo se puede pensar que el mecanismo puede ser del tipo iónico.

En algunos casos de iniciación empleando radiación se obtienen polímeros de alto peso molecular, mientras estos mismos monómeros polimerizados en disolución dan pesos moleculares pequeños.

En casos específicos como formaldehído y acrílonitrilo, utilizando RMN se ha podido comprobar el carácter radical de polimerización.

La mayor parte de las polimerizaciones en fase sólida se inician utilizando radiaciones ionizantes, por ejemplo Rayos-X y gamma. La iniciación se efectúa en forma homogénea en toda la masa sólida. Generalmente, la temperatura a la que se encuentran inicialmente los monómeros oscila entre -196 y 100 °C. Se cree que la polimerización va asociada siempre a defectos de los cristales en el polímero. Este tipo de polimerización es heterogénea ya que tanto el monómero como el polímero que se forma están en fase sólidas distintas.

Los grados de conversión son muy variables y no se ajustan a ningún esquema general. La mayor parte de los monómeros que polimerizan en fase sólida mediante el empleo de la radiación gamma tienen una velocidad de reacción máxima justo por debajo de su temperatura de fusión.

El método de irradiación directa involucra sólo un paso que es muy eficiente el injerto puede ocurrir en la superficie y en la masa del polímero, la profundidad del injerto esta principalmente controlado por la interacción entre el disolvente y la matriz polimérica.

Si el hinchamiento de la película polimérica en el monómero o en una solución de este es bajo, el injerto en la superficie predomina. Por el otro extremo, si la solución difunde uniformemente dentro de la película de polímero, entonces ocurre el injerto en volumen, es decir las cadenas injertadas se encuentran en toda la película (2) ver figura 1.

En el método directo hay una competencia entre el proceso de injerto y de formación de homopolímero, debido a la irradiación de todo el sistema.

Se puede utilizar un método de dos pasos que puede minimizar la formación de homopolímero. El polímero se preirradia en presencia de aire para producir grupos peróxidos. Subsecuentemente el injerto se inicia térmicamente en contacto con el monómero. Otros métodos son la descarga de corona, tratamiento con ozono y plasma, que generan peróxidos sobre la superficie.

La radiación ionizante no es un procedimiento selectivo, y procede mediante un gran número de moléculas ionizadas y excitadas a lo largo del curso.

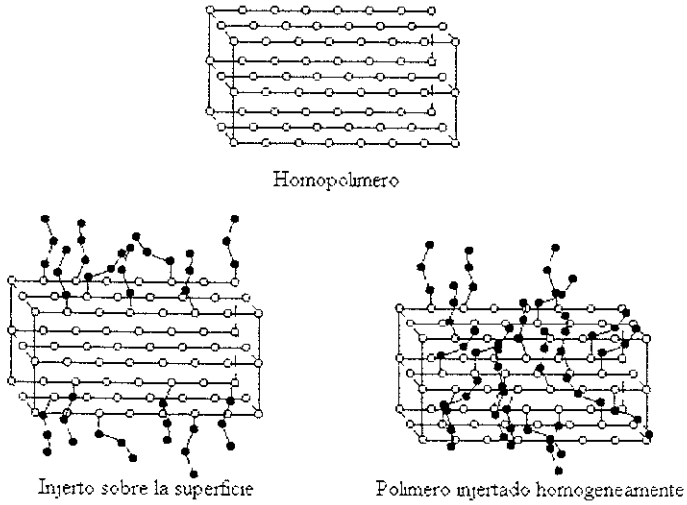


Fig 1

Representación tridimensional del corte de una película sin injertar y con injerto sólo sobre la superficie y en toda la masa .

Métodos de Injerto:

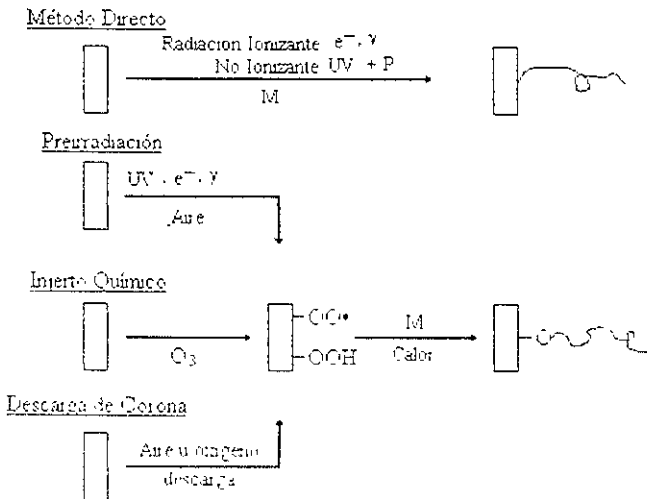


Fig 2

M = monómero

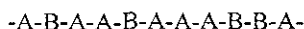
P = fotosensibilizador o fotoiniciador

3.3 COPOLÍMEROS

Los copolímeros se pueden clasificar por el orden en que están situados dentro de la estructura del polímero.

3.3.1 COPOLÍMEROS ESTADÍSTICOS

Las unidades estructurales se disponen al azar una respecto de otras originando estructuras del tipo:



suelen designarse por la nomenclatura *poli(A-co-B)*

3.3.2 COPOLÍMEROS ALTERNANTES

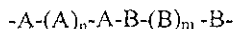
Las unidades estructurales se disponen de modo alternado a lo largo de la estructura del copolímero:



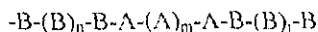
suelen designarse como *poli(A-alt-B)*

3.3.3 COPOLÍMEROS DEL BLOQUE

Las unidades estructurales se disponen de modo secuencial agrupándose los monómeros A y B en secuencias homogéneas:



ó



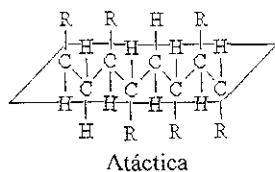


Fig.4

En la práctica nunca se dan los tipos Isotáctico y sindiotáctico puros, por lo que todos los polímeros deberían tener una configuración atáctica. Sin embargo puede definirse un cierto orden local de grupos o unidades, por lo que puede hablarse de *Microtácticidad*. La microtácticidad influye en propiedades como la solubilidad, reactividad química, densidad, temperatura de transición vítrea, cristalinidad, temperatura de fusión y de cristalización, etc.

Existen dos métodos para determinar la tácticidad:

- | | | |
|-------------------|------|---------------------------------|
| | I. | Temperatura de fusión |
| | II. | Volumen específico |
| Los Semiempíricos | III. | Momento dipolar |
| | IV. | Propiedades en disolución |
| | V. | Absorción en el Infrarrojo y UV |
| Los Absolutos | I. | Difracción de Rayos-X |
| | II. | RMN |

3.5 POLIPROPILENO

El Polipropileno puede fabricarse en forma isotáctica, sindiotáctica o atáctica. La Cristalinidad del PP isotáctico es la única forma con propiedades de interés comercial. Es esencialmente lineal, altamente cristalino con un punto de fusión de 165° C y densidad de 0.905.

Los catalizadores y condiciones de operación permiten el tipo de fabricación del PP su alta cristalinidad le proporciona una elevada resistencia a la fricción, rigidez y dureza.

Se utiliza en moldeados por inyección y la utilización amplia en automóviles y herramientas es de casi la mitad de la producción, otro tercio se utiliza en filamentos (sogas redes cordeles) y fibras para alfombras.

3.6 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN (5, 20)

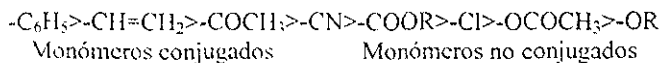
Existen cuatro mecanismos de Polimerización. Polimerización Iónica (cátionica y aniónica), polimerización por coordinación, polimerización por etapas y polimerización por radicales libres. Los cuales caben en dos tipos de clasificaciones; *Polimerización por adición* y *Polimerización por condensación*.

En la polimerización por adición, las moléculas monoméricas simplemente se adicionan.

En la polimerización por condensación las moléculas monoméricas se adicionan perdiendo moléculas sencillas.

3.6.1 EFECTOS POR RESONANCIA

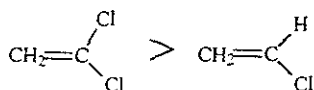
La reactividad de los monómeros aumenta debido a los sustituyentes en el mismo monómero según :



Un sustituyente más sobre el mismo carbono causa un efecto aditivo, la copolimerización de un monómero estabilizado por resonancia y otro no estabilizado será muy difícil.

3.6.2 EFECTOS ESTÉRICOS

Tienen un marcado efecto en la reactividad. La localización y tamaño de los sustituyentes puede favorecer o impedir el acercamiento de los monómeros a los radicales. El efecto de un segundo sustituyente en un mismo átomo de carbono aumenta la reactividad del monómero.



Cloruro de Vinílideno 2-10 veces más reactivo que el Cloruro de vinilo

Monómeros con un sustituyente en cada carbono son mucho menos reactivos debido a impedimentos estéricos. Sin embargo monómeros con estas características que tienen poca tendencia a homopolimerizar, copolimerizan fácilmente ya que el impedimento estérico al adicionar otro monómero diferente así mismo será menor que al adicionar su propio monómero.

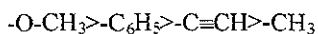
3.6.3 EFECTOS POLARES

En las primeras copolimerizaciones se observó la existencia de una relación de alternancia en la disposición de los monómeros en el copolímero y las propiedades polares de los monómeros. Sustituyentes electropositivos o electronegativos provocan un exceso o defecto de carga en el radical y dado que las cargas opuestas se atraen, la copolimerización de monómeros con distintas electronegatividades presentarán una gran tendencia a la alternancia.

Sustituyentes electronegativos que empobrecen en electrones el doble enlace de más a menos electronegativo:



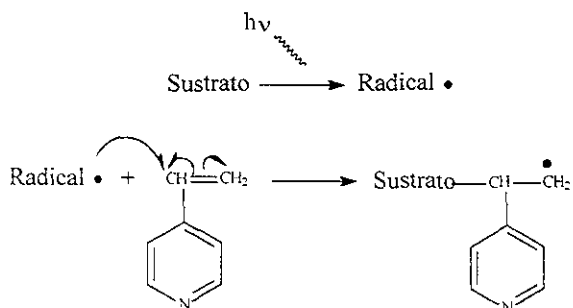
Sustituyentes electropositivos que aumentan el número de electrones en el doble enlace siguen el siguiente orden de más a menos electropositivo:



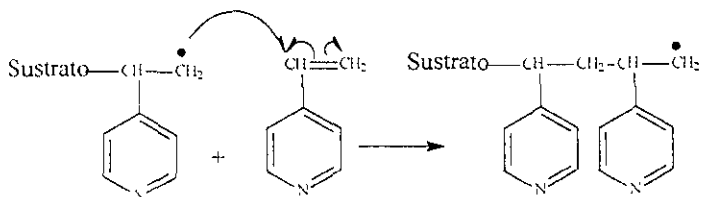
3.6.4 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES

En este tipo de polimerización existen tres etapas las que son bien conocidas. Aunque se cree que en la polimerización mediante injertos inducidos se dan tres tipos de polimerización excepto la de coordinación, solo se ejemplifica la de radicales libres.

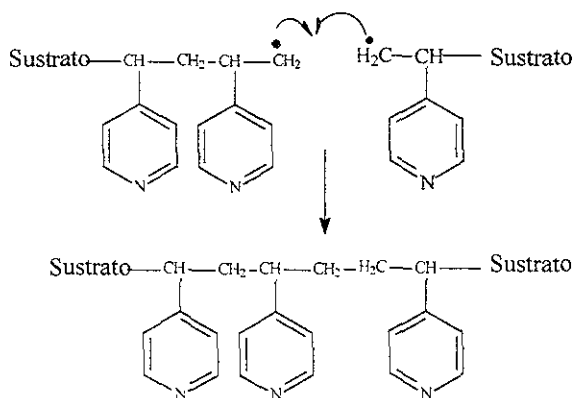
Etapa de iniciación:



Etapa de Propagación o crecimiento de cadena:



Etapa de terminación:



3.7 ANÁLISIS TÉRMICO (19)

Para el análisis de polímeros rutinariamente se estudian antes de empezar cualquier análisis espectral, las temperaturas de transición de la muestra y las características de descomposición. Las ventajas son básicas, por ejemplo:

- i. La muestra puede ser analizada sobre un intervalo amplio de temperaturas usando varias temperaturas programables.
- ii. Para alguna de las formas físicas de la muestra (sólido, líquido o gel) pueden colocarse usando una variedad de recipientes adecuados.
- iii. Se requiere una cantidad de muestra muy pequeña 0.1 mg — 10 mg
- iv. Los alrededores de la muestra pueden controlarse mediante un sistema cerrado.
- v. El tiempo requerido para completar un experimento puede ser de varios minutos a varias horas.
- vi. Los instrumentos tienen un precio razonable.

Algunos inconvenientes; el que los datos obtenidos son bajo condiciones de no-equilibrio y se ven influenciados por parámetros experimentales como:

- I. Las dimensiones de la muestra.
- II. Velocidad de calentamiento enfriamiento.
- III. Naturaleza de la composición de la atmósfera en la región de la muestra y la historia mecánica y térmica de la misma.

Diagrama esquemático de un AT:

La zona sombreada representa los límites de los alrededores de la muestra

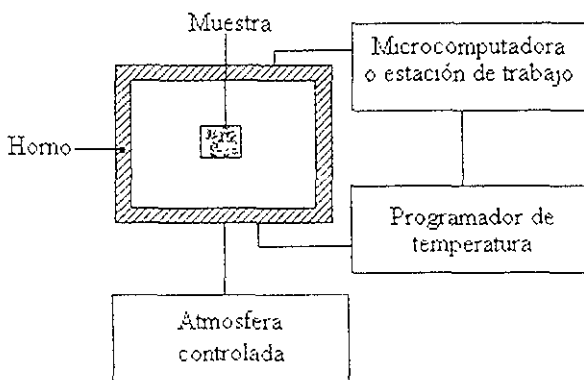
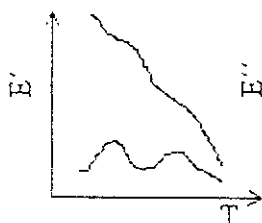
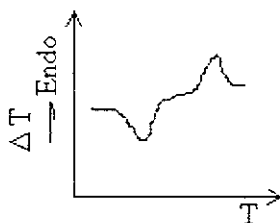


Fig.5

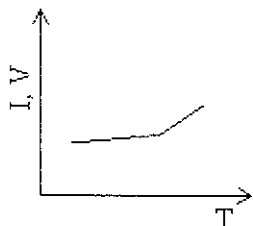
Los isotermas de análisis térmico son del tipo siguiente:



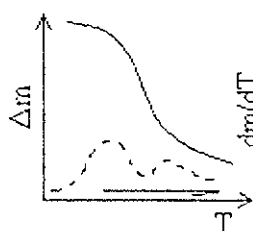
Análisis Mecánico
Dinámico (DMA)



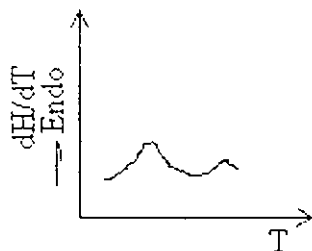
Análisis Térmico
Diferencial (DTA)



Dilatometría, Analisis
Termomecánico (TMA)



Termogravimetría
(TG)



Calorimetría Diferencial
de Barrido (DSC)

Fig. 6

Puede observarse que los isotermas del DTA y del DSC son en esencia similares, excepto porque la técnica de DSC permite determinar entalpías de las muestras en estudio.

Las propiedades que cada tipo de análisis térmico puede establecer son:

PROPIEDAD	MÉTODO TA
Masa	Termogravimetría
Diferencia de T	Análisis Térmico Diferencial
Temperatura Alternada	Calorimetría de Corriente Alterna
Entalpía	Calorimetría Diferencial de Barrido
Longitud, Volumen	Dilatometría
Deformación	Análisis Termomecánico y Análisis Mecánico Dinámico
Corriente Eléctrica	Corriente Termoestimulada
Luminiscencia	Termoluminiscencia

3.7.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (19)

El análisis mediante Calorimetría Diferencial de Barrido es uno de los más empleados.

En la determinación experimental se fijan dos termopares a la base de contenedores que poseen uno la muestra problema y el otro la referencia. Una segunda serie de termopares miden la temperatura del horno y del plato sensible al calor.

Durante un cambio de fase el calor es emitido o absorbido por la muestra, alterando el flujo de calor a través del plato sensible al calor, la variación de la difusión de calor causa una diferencia de incremento en la temperatura que puede medirse entre el plato y el horno.

La capacidad calorífica del plato sensible al calor como una función de la temperatura es determinada mediante calorimetría adiabática durante el proceso de manufactura del aparato, permitiendo una estimación de la entalpía de transición causada por la fluctuación del incremento de temperatura.

Para un rendimiento óptimo de un sistema cuantitativo de DTA, la muestra puede pesar menos de 10 mg así como también debe ser plana y delgada como sea posible.

La sensibilidad de un DTA cuantitativo es típicamente de 35 μ W. El horno puede operar hasta 1000 °K y si el contenedor esta construido de Platino y Alúmina hasta de 1500 °K.

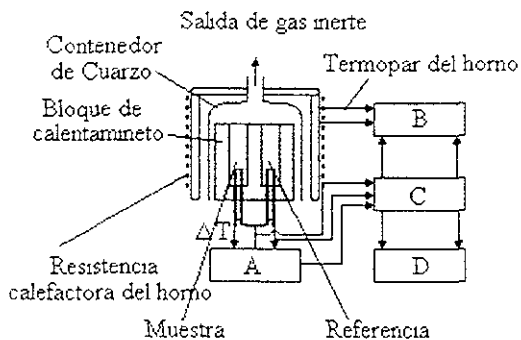


Fig. 7

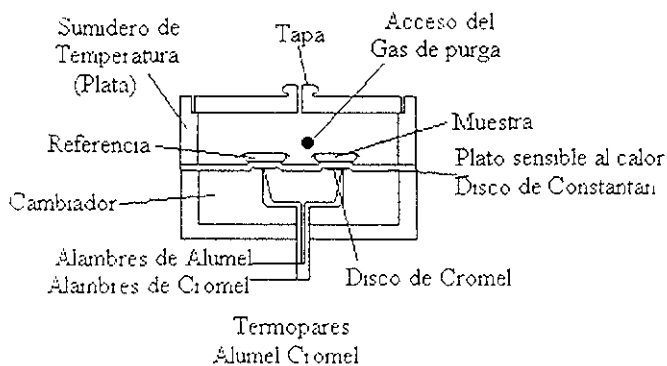


Fig. 8

La *figura 8* muestra un diagrama de DTA clásico, Donde *A*=Amplificador *B*=Controlador de temperatura *C*=Computadora *D*=Graficador. La *figura 9* muestra un DTA cuantitativo de los fabricantes *TA-Instruments*.

El constantan (-) es una aleación de 60–45% de Cu, 40–55% de Ni; el Cromel (+) de Ni 89%, Cr 9.8%, y trazas de Si₂O₃; el Alumel (-) Ni 94%, Mn 3%, Al 2%, Si₂O₃ 1%, la señal que registra un termopar es del orden de milivoltios.

3.8 BIRREFRIGENCIA Y ROTACIÓN ÓPTICA

Una sustancia es anisotrópica si la transmisión de la luz o radiación a través de ella, varía en función del ángulo. Si la luz presenta diferentes propiedades en diferentes direcciones, esta puede ser una doble refracción o birrefringencia (en especial para materiales transparentes).

La Birrefringencia es evidencia de que un material tiene habilidad para rotar el plano de la *luz polarizada* y esta definida como la diferencia en índices de refracción en las direcciones paralelas y perpendiculares a la dirección de orientación.

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$$

La birrefringencia puede ser una propiedad natural o artificial inducida, mediante medios de campos de fuerzas. La birrefringencia no se restringe a la luz visible (dicróismo), algunas de las bandas de absorción en el infrarrojo de polímeros orientados muestran dicróismo en el infrarrojo.

De modo natural la birrefringencia se encuentra principalmente en sustancias cristalinas (materiales cristalinos). La birrefringencia artificial esta normalmente basada en la orientación mecánica entre cualquiera de las dos, estado sólido o líquido, respectivamente; orientación de flujo y estiramiento. Soluciones de estados fundidos pueden mostrar birrefringencia, causados por fenómenos como:

a) Orientación mecánica: Birrefringencia de flujo

b) Campos eléctricos: efecto Kerr

c) Campos magnéticos: Efecto Cotton - Mouton

Aunque datos de este último son escasos. La orientación en polímeros normalmente es un efecto del estiramiento. La birrefringencia es una buena medida de la cristalinidad en películas poliméricas.

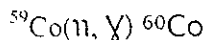
3.9 FUENTES DE RADIACIÓN (17, 22)

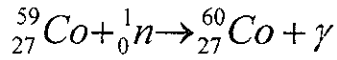
Existen varias fuentes de radiación:

- | | | | |
|----------------------|--------------------------|---------------------|--|
| | <input type="checkbox"/> | Radioisotopos | <ul style="list-style-type: none">• ^{60}Co. γ• ^{137}Cs. γ• ^{90}Sr. β |
| Fuentes de radiación | <input type="checkbox"/> | Aceleradores | |
| | <input type="checkbox"/> | Reactores Nucleares | |

Entre los radioisótopos que son fuente de radiación gamma estan. el ^{60}Co y el ^{137}Cs , ambos son fuente de radiación artificial. El ^{60}Co se obtiene mediante el bombardeo de ^{59}Co , el ^{59}Co se sujeta a bombardeo de neutrones en un reactor nuclear, produciéndose el ^{60}Co mediante una reacción de n y γ .

Así para obtener el ^{60}Co , la notación de la reacción nuclear es:





Diagramas de desintegración de ${}^{60}\text{Co}$ y ${}^{137}\text{Cs}$.

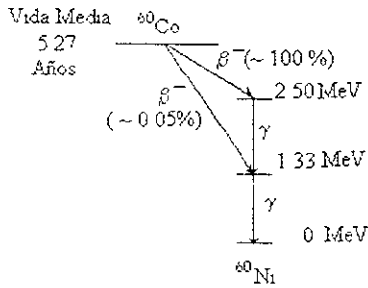


Fig. 9

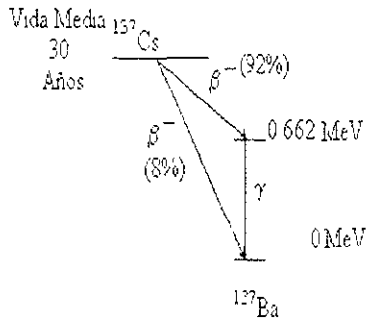


Fig. 10

3.10 DOSIMETRÍA (1, 10)

Se llama rendimiento Radioquímico de la reacción a:

$$G(x) = n(x) / \bar{E}$$

Donde $n(x)$ es la cantidad medida de sustancia de una entidad específica x , producción desintegración, o cambio mediante el promedio de energía impartido \bar{E} a la materia. Aquí la radiación química producida en el Dosímetro de sulfato ferroso es la que nos ocupa.

La técnica de medición de dosis, basada en el dosímetro de sulfato ferroso esta bién establecida (1). Se asume así como dosímetro estándar, el uso de la solución consistiendo de 1 mol/m^3 de sulfato ferroso $\text{FeSO}_4 \cdot 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, 400 ml/m^3 de ácido sulfúrico $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0.8 \text{ M}$ y 1 mol/m^3 de cloruro de sodio NaCl .

La temperatura de referencia durante la irradiación y medidas espectrométricas se consideran a 25°C .

La dosis absorbida por la solución dosimétrica Di esta determinada por la relación:

$$Di = \frac{\Delta At}{\rho^\ell (\epsilon_m)_t G_t}$$

Donde Di es la dosis absorbida por la solución dosimétrica ΔAt es el incremento en la absorbancia debido a la irradiación a temperatura de 25°C durante las medidas espectrofotométricas, ρ es la densidad de la solución, ℓ es la longitud del paso de la luz en la celda fotométrica, $(\epsilon_m)_t$ es la diferencia entre el coeficiente de extinción molar lineal para iones férricos a la temperatura de 25°C y G_t el rendimiento radioquímico, producto de los iones férricos a la temperatura de radiación t' (25°C).

Para fuentes de radiación gamma como ^{60}Co con un valor de G es 15.3 ± 0.2 por 100 eV. Valores recientes de 83 investigadores encontraron un ϵ_m de $220.5 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ para una $G = 15.5$ por 100 eV correspondiente a un valor de $\epsilon_m G = 354 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ Kg}^{-1} \text{ Gy}^{-1}$.

Las medidas de absorbancia se hacen a longitud de onda 304 nm para los dosímetros de Fricke.

La BIPM (Oficina Internacional de Pesos y Medidas) determina la dosis absorbida en un cambiador de ionización con cavidad de paredes de grafito.

3.11 INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA CON LA MATERIA

Cuando un núcleo excitado decae a un nivel inferior de energía se emiten los *rayos gamma*. Así mismo cuando en el átomo ocurre un cambio electrónico de un estado de mayor energía a uno de menor energía se emiten los *rayos X*. Estos procesos tienen niveles de energía definidos por lo tanto las radiaciones resultantes también tienen una dimensión energética específica.

La energía de los rayos gamma abarca un intervalo de los keV a MeV, la de los rayos X de cero hasta los 50 keV. Ambos tipos de radiación pueden considerarse como fotones.

La interacción de ambos, rayos X y gamma con la materia, es esencialmente la misma, difieren solo en la cantidad de energía que disipan al ser absorbidos por la materia. Existen tres tipos interacción con la materia; el *efecto fotoeléctrico*, el *efecto Compton* y la *producción de pares*.

Efecto Fotoeléctrico. El fotón interacciona con la materia cediendo toda su energía. Este efecto tiene lugar, cuando se trata de radiaciones electromagnéticas de baja energía, como resultado un electrón; fotoelectrón es lanzado fuera del átomo desde una órbita exterior al núcleo. Luego el fotoelectrón pierde energía causando producción de pares iónicos.

La vacante orbital es ocupada por otro electrón proveniente de órbitas exteriores, emitiéndose un rayo X con una energía específica, igual a la

diferencia entre ambos niveles. Esta energía emitida puede no ser un rayo X, también puede ser transferida a otro electrón en una órbita cercana al núcleo con un nivel bajo de energía mismo que es lanzado del átomo, este se conoce como electrón Auger.

Efecto Compton. Cuando un rayo gamma tiene una mayor energía que el caso anterior, no es absorbido completamente en una colisión. A causa de la colisión con un electrón desvía su trayectoria para continuarla con menor energía, mayor longitud de onda y en consecuencia menor frecuencia, y que puede transmitir energía a otros electrones. El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones antes de ser absorbido mediante el fenómeno fotoeléctrico.

Producción de pares. Si la energía del rayo incidente es muy alta, al interactuar con el campo electromagnético del núcleo se transforma en masa y produce 2 partículas β , una negativa y otra positiva. Como se producen 2 masas electrón, es necesaria al menos una energía equivalente a ellas ($0.51 \text{ MeV} \times 2$). Si la energía del rayo inicial es mayor que este valor umbral, el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. El negatrón a su vez causa ionización y el positrón existe hasta que interacciona con otro electrón, para aniquilar el par, produciéndose ahora 2 rayos gamma de 0.51 MeV cada uno, conocido como radiación de aniquilación.

Las relaciones que describen a la radiación electromagnética son:

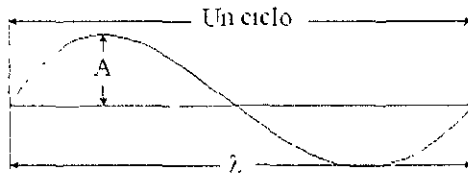


Fig 11

$\lambda = c/v$ longitud de onda (distancia de un ciclo)

$\Lambda =$ amplitud de onda l

$\tau =$ Período (tiempo de un ciclo) t

$\nu = c/\lambda$ frecuencia de oscilación (n° de ciclos que ocurren cada segundo)
ciclo/seg o Hertz.

$$\nabla = 1/\lambda \quad n^\circ \text{ de onda}$$

$$E = h\nu \text{ energía}$$

Espectro electromagnético.

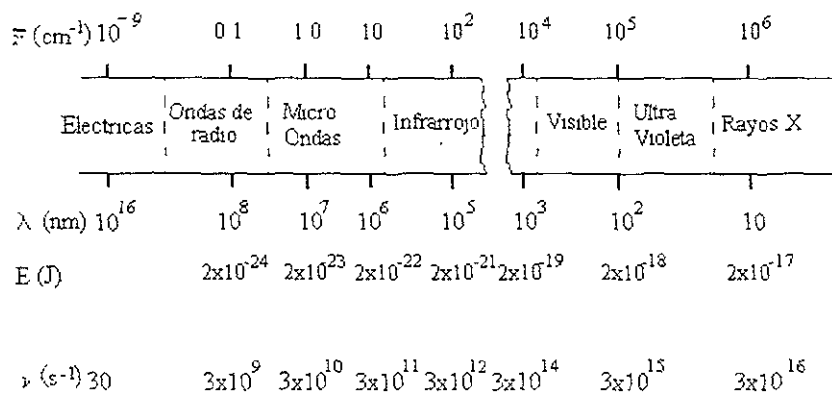


Fig. 12

En esta figura puede observarse la pequeña región útil de la zona de Infrarrojo para análisis espectral.

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES OPTIMAS PARA OBTENER LOS COPOLIMEROS DE INJERTO

4.1 PRUEBAS DE HINCHAMIENTO

Cuando las fuerzas de unión en los polímeros debidas a enlaces reticulados, cristalinidad o enlaces de puentes de hidrogeno, son muy fuertes los polímeros no se disuelven, el disolvente solo se difunde dentro del polímero produciendo un gel hinchado.

Así el grado de hinchamiento de un polímero ligeramente reticulado puede medirse y relacionarse con las propiedades termodinámicas del sistema. La extensión de la reticulación determina el grado de disolución, aunque la ausencia de reticulación no implica solubilidad, la cristalinidad es otro factor que evita la solubilidad.

La termodinámica de polímeros que solubilizan esta ampliamente desarrollada, tal es el caso de polímeros lineales con ausencia de cristalinidad.

Se realizaron diferentes pruebas para encontrar las mejores condiciones para la preparación de injertos binarios. *Pruebas de hinchamiento de Polipropileno en diferentes disolventes, hinchamiento del PP en los monómeros a injertar, hinchamiento del PP en combinaciones de monómeros y disolventes; pruebas de injerto del PP de los monómeros a diferentes intensidades utilizando el método de irradiación directa.*

El hinchamiento consiste en colocar una muestra de película de PP sumergida en un disolvente durante un tiempo, luego se retira la película e inmediatamente se seca el exceso de disolvente con papel absorbente para luego pesar la muestra y este se continúa hasta que se llega a un hinchamiento límite (no hay más aumento de peso)

4.2 INJERTOS POR IRRADIACIÓN DIRECTA

4.2.1 PREPARACIÓN DE POLIPROPILENO

Se cortaron películas de Polipropileno con dimensiones de 1.0 cm de ancho por 5.0 cm de largo y se lavaron con metanol durante 24 horas.

Transcurrido el tiempo se secan al vacío por 24 horas para eliminar el metanol, (se guardan en un recipiente limpio y seco).

Se coloca la película limpia y pesada dentro de un tubo de ensaye marca pyrex, se solda un tubo de vidrio sobre la boca del tubo de ensaye formando una ampolleta como se muestra en la figura:



Fig. 13

4.2.2 MONÓMEROS

Los monómeros, Dimetilaminoetilmetacrilato y 4-Vinilpiridina, son de la marca *Sigma Aldrich*. Se utilizan recién destilados a presión reducida, para eliminar el inhibidor.

4.2.3 DISOLVENTES

Se utilizan tal y como se adquieren.

4.2.4 TÉCNICA DE DEGASIFICACIÓN

Se agregan 4 ml del monómero a injertar en la ampolleta, se agregan 4 ml del disolvente y se homogeneiza; se coloca la ampolleta en una línea de vacío para degasificar. Durante el montaje el vacío debe permanecer cerrado.

Colocada la muestra se procede a enfriar con nitrógeno líquido conteniéndolo en un vaso Dewar. Congeladas las muestras; —durante aproximadamente cinco minutos después— se abre el vacío por un tiempo igual para extraer los gases que quedan dentro de la ampollita y aquellos disueltos en el disolvente. Se cierra el vacío, se lleva a temperatura ambiente la ampollita con agua de la llave. Se secan las paredes de la ampollita, se coloca nuevamente el Dewar con nitrógeno líquido para volver a congelar figura sig:

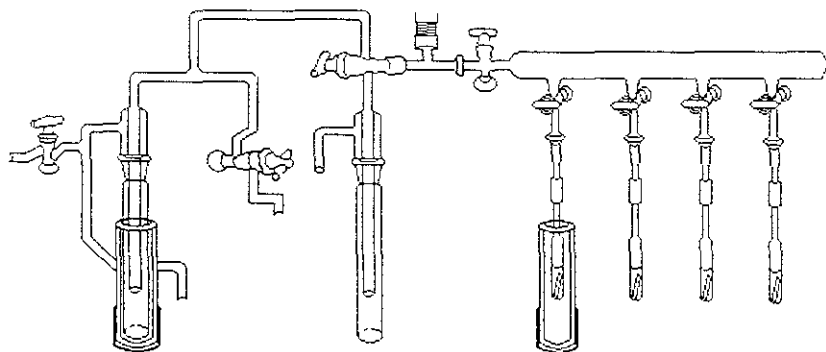


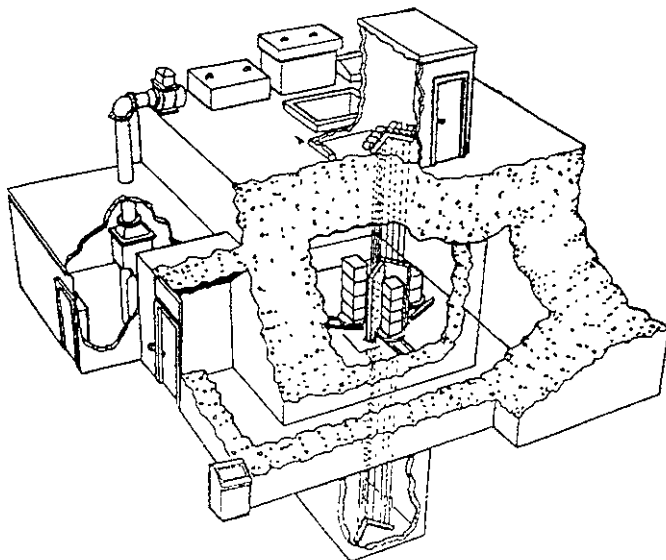
Fig. 14

Se repite el mismo procedimiento por lo menos cinco veces para asegurar una buena degasificación. Finalmente con las muestras congeladas y con el vacío abierto, se sellan las ampollitas auxiliándose de un soplete.

Así las muestras ya están preparadas para injerto y una composición al 50%. Los disolventes empleados para la irradiación son; *cloroformo*, *dicloroetano*, *dimetil formamida*, *metanol*, *tolueno*. El volumen de 8 ml basta para cubrir la película.

4.3 IRRADIACIÓN DE MUESTRAS

Por último estas ampollitas se irradian a las intensidades y dosis requeridas en una fuente de irradiación Gammabeam de Co^{60} .



GAMMABEAM 651PT

Fig 15

4.3.1 EXTRACCIÓN DE MUESTRAS

Una vez expuestas las películas a las diferentes intensidades y dosis requeridas, las ampollitas se fracturan cuidadosamente para separar las películas de la mezcla disolvente-monómero. Las películas injertadas se lavan y extraen por dos procedimientos, dependiendo el tipo de monómero injertado.

A. **Si el injerto es 4-Vinilpiridina.** Las películas se lavan con dimetil formamida (DMF) y se colocan en frascos con suficiente DMF y se continúan lavando con agitación magnética por 24 horas. Transcurrido el tiempo, se cambia el disolvente por metanol (MeOH), se continúa agitando por 12 horas más. Finalmente se colocan en un desecador de vacío por 12 horas.

B. **Si el injerto es Dimetil(aminoetil)metacrilato.** Las películas se lavan con tolueno, se colocan en frascos con suficiente tolueno y se continúan lavando con agitación por 24 horas. Transcurrido el tiempo, se colocan en un desecador de vacío por 12 horas.

Las muestras secas se pesan en una balanza analítica, se registra el peso y se determina la cantidad de injerto como:

$$\%Injerto = \frac{(W - W_0)}{W_0} \times 100$$

donde:

I = injerto

W = peso final

W₀ = peso inicial

4.4 DETERMINACIÓN DE LA TÁCTICIDAD DEL POLIPROPILENO

Se extrajeron muestras de polipropileno por cuadruplicado. La película se coloca en un equipo de extracción Soxhlet con n-heptano, se mantiene la muestra a la temperatura de ebullición del disolvente durante 30 hrs. Luego se separa la película del disolvente y se seca por 12 horas en un desecador a vacío. La película se pesa, posteriormente se determina el porcentaje de tacticidad como:

Parte soluble = polipropileno atáctico ($w_i - w_f$)

Parte insoluble = polipropileno isotáctico

$$\% \text{ Isotáctico} = \frac{(w_f - w_i) * 100}{w_i}$$

w_i = peso inicial

w_f = peso final

el % de tacticidad para $n = 4$

$$\% \text{ Isotáctico} = \frac{\sum \text{Isotáctico}}{n} = 97.6\%$$

Espectro de IR del polipropileno Isotáctico de Sigma Aldrich.

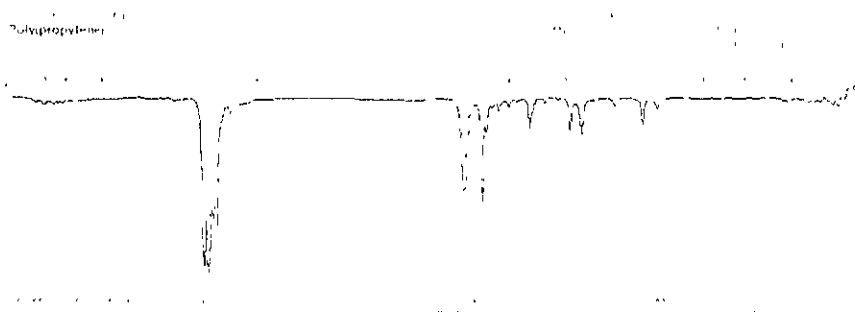


Fig 10

4.5 INJERTOS BINARIOS

El injerto de monómeros se lleva a cabo mediante dos pasos. En el primero se injerta indistintamente, puede ser la **4-Vinilpiridina** o el **Dimetilaminoetilmetacrilato**.

Se Irradian las películas de PP en presencia del monómero a dosis de 10, 20, 30 y 40 kGy, utilizando el método directo y a intensidad de 5.2 kGy/h.

La extracción se hace como se describió anteriormente en el punto 4.3.1 según sea el caso.

En el segundo paso se injerta el siguiente monómero, —nunca se injertan ambos monómeros de manera simultanea—.

Se extraen las películas con el disolvente adecuado, tolueno para DMAEMA, DMF y MeOH para 4-VP y se determina el porciento de injerto como:

$$\%Injerto = \frac{(Wf - Wi)}{Wi} \times 100$$

donde:

I = injerto

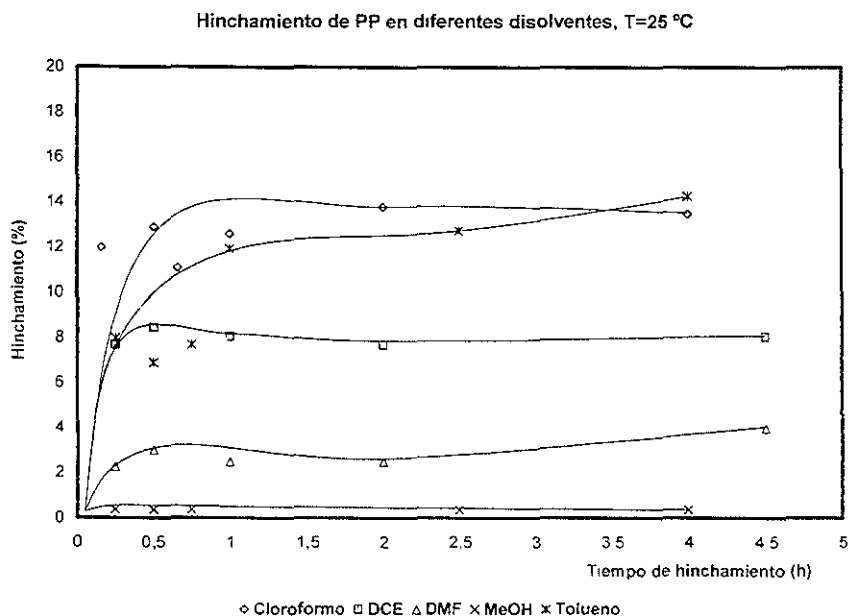
Wf = peso final

Wi = peso inicial

CAPITULO V

RESULTADOS

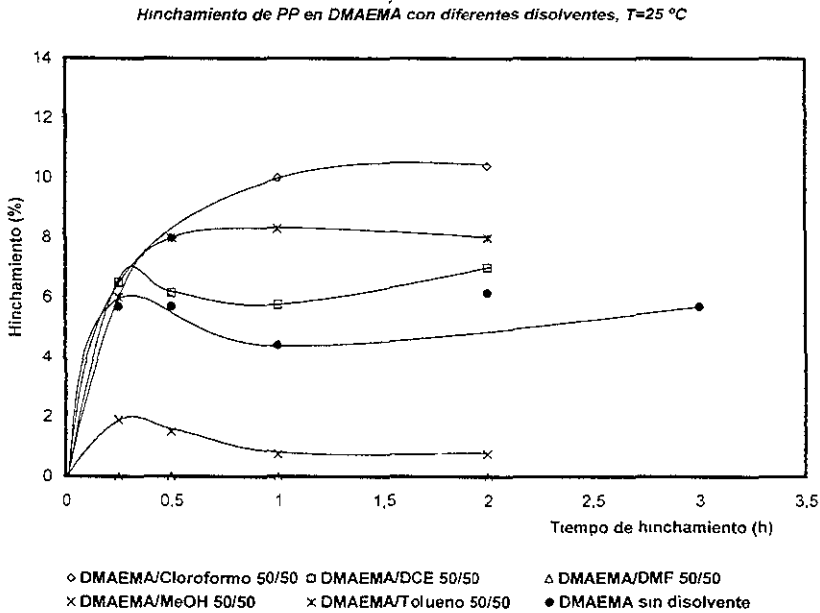
5.1 HINCHAMIENTO DE POLIPROPILENO EN VARIOS DISOLVENTES Y TEMPERATURA DE 25° C



Gráfica 1

Esta gráfica muestra el grado de hinchamiento del polipropileno con cinco disolventes con propiedades diferentes. El caso del metanol con propiedades polares acuosas prácticamente no hay difusión hacia dentro de la película. Puede verse también como la DMF muy polar tampoco tiene buena difusión en la película.

5.1 HINCHAMIENTO DE PP EN DMAEMA AL 50%

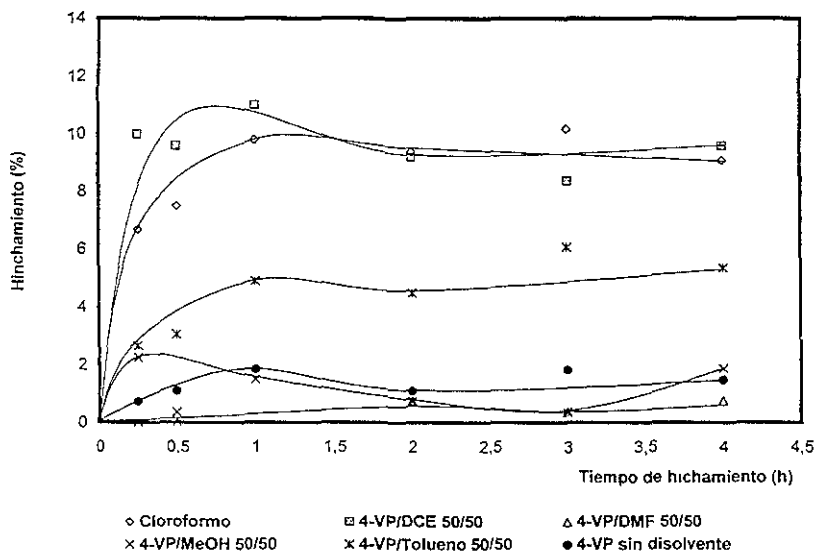


Gráfica 2

En esta gráfica de hinchamiento de PP en mezclas de DMAEMA al 50% con diferentes disolventes indica que el mejor disolvente es el cloroformo logrando el 10%.

5.3 HINCHAMIENTO DE PP EN 4-VP AL 50%

Hinchamiento de PP en 4-VP con diferentes disolventes a
T=25 °C



Gráfica 3

Esta gráfica muestra el grado de hinchamiento de PP con diversos disolventes, se puede observar que los disolventes que alcanzan el mayor hinchamiento son cloroformo y DCE con un 10%.

5.4 INJERTOS DE DMAEMA Y 4-VP AL 50% EN PP A DIFERENTES INTENSIDADES, Y TEPERATURA DE 25° C

5.4.1 INJERTO DE DMAEMA-g-PP

Injerto de DMAEMA-g-PP, 50% monomero en DCE, Método Directo

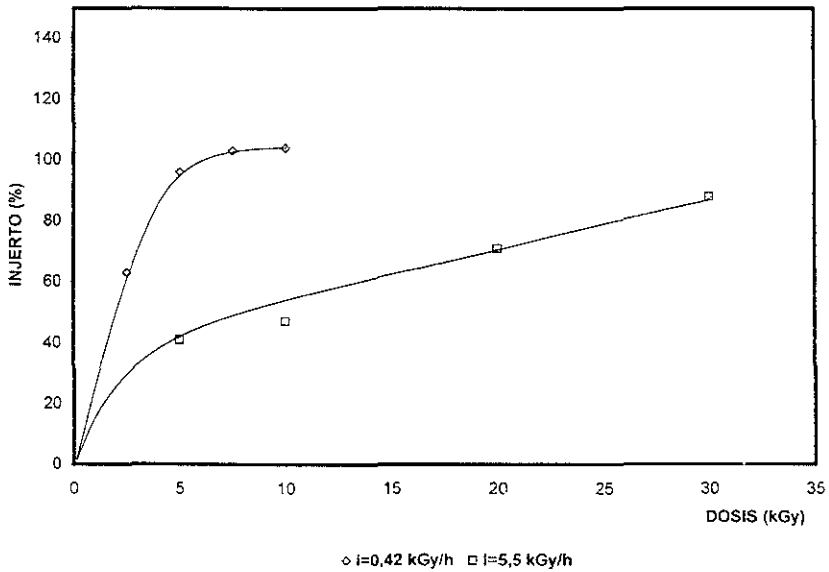
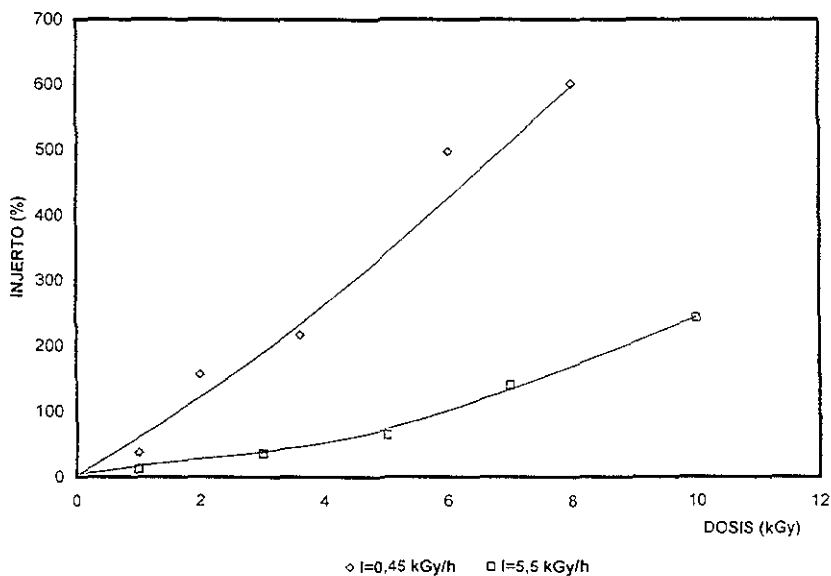


Gráfico 4

Aquí se muestra como a menor intensidad de radiación mayor porcentaje de injerto lo cual concuerda con la bibliografía.

5.4.2 INJERTO DE 4-VP-g-PP

Injerto de 4-VP-g-PP, 50% monomero en DCE, Método Directo

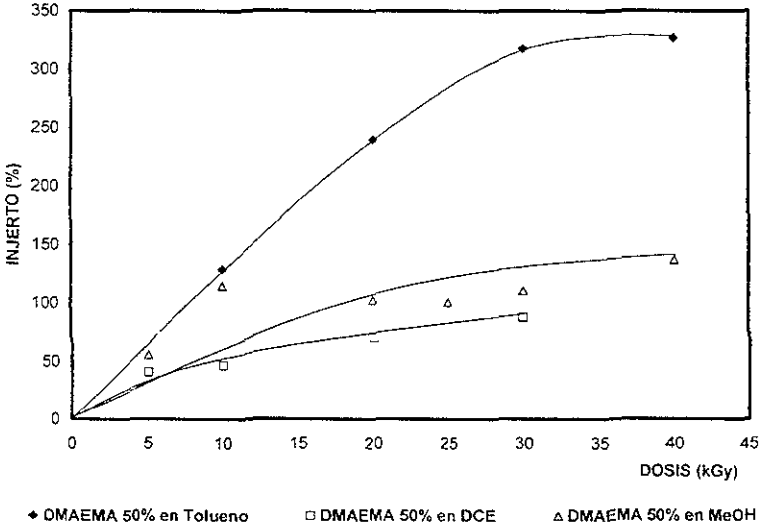


Gráfica 5

El caso del injerto de 4-Vinilpiridina en PP a diferentes intensidades de radiación presentan resultados similares con respecto a la DMAEMA, a menor intensidad mayor porcentaje de injerto.

5.5 INJERTO DE DMAEMA AL 50% EN PP A INTENSIDAD DE 5.5 kGy/h, EN TOLUENO, DCE, METANOL Y TEMPERATURA DE 25° C

Injerto de DMAEMA-g-PP. Método Directo I=5.5 kGy/h

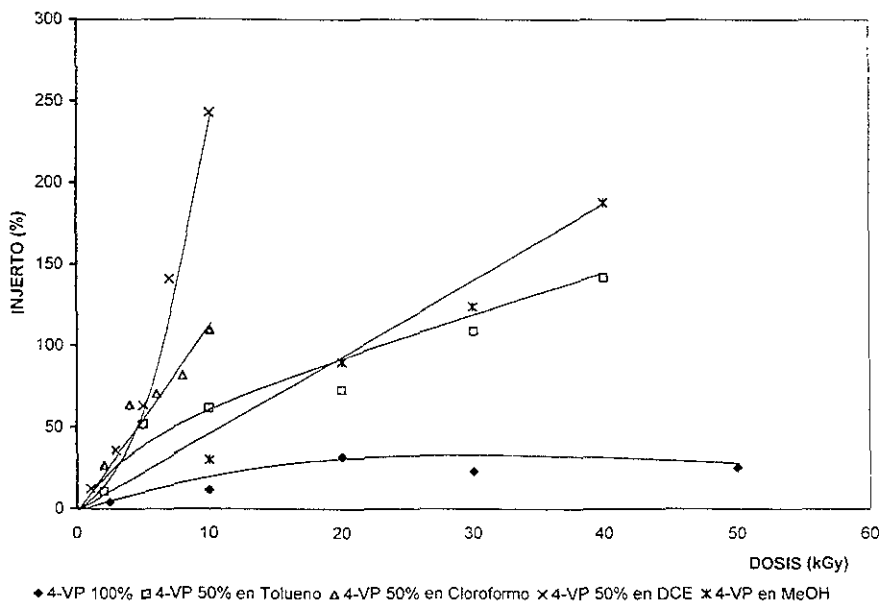


Gráfica 6

En el injerto de DMAEMA-g-PP; se realizó el estudio con 3 disolventes y podemos ver que el que representa mejores resultados es el tolueno, lográndose injertos de 300% a una dosis de 30 kGy; mientras que en el caso de los injertos obtenidos con metanol se logra sólo un 60% a 30 kGy.

5.6 INJERTO DE 4-VP AL 50% EN PP A INTENSIDAD DE 5.5 kGy/h EN TOLUENO, CLOROFORMO DCE, METANOL Y TEMPERATURA DE 25° C

Injerto de 4-VP, Método directo I=5.5 kGy/h

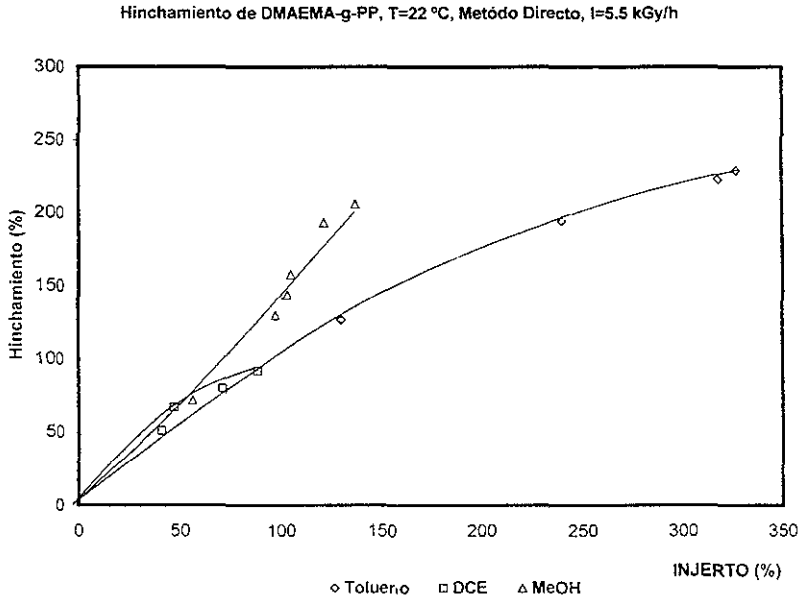


Gráfica 7

El injerto de 4-VP-g-PP se realizó con diferentes disolventes, se observa que los mejores disolventes son cloroformo y DCE lográndose injertos de 120% y 250% respectivamente a una dosis de 10 kGy.

5.7 HINCHAMIENTO DE LOS COPOLIMÉROS DE INJERTO

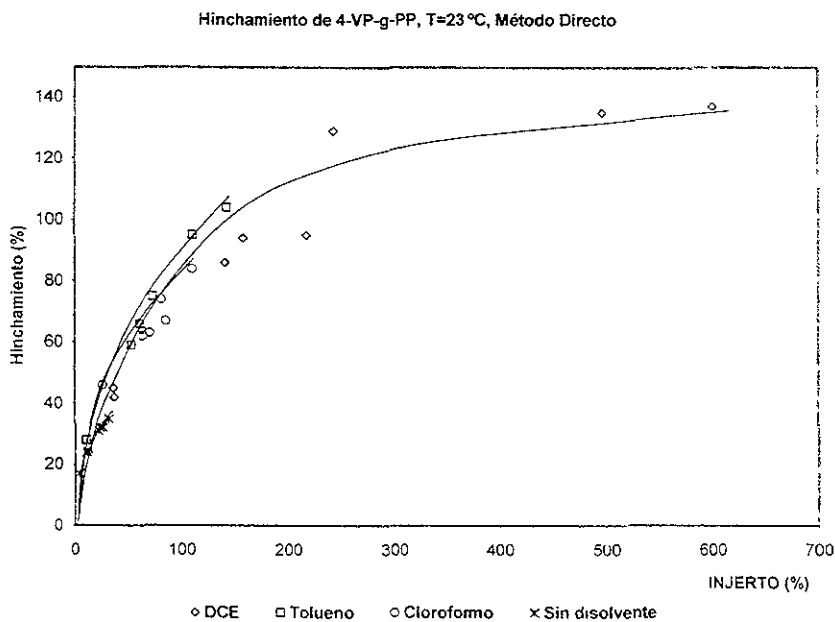
5.7.1 HINCHAMIENTO DE DMAEMA-g-PP EN TOLUENO, DCE Y METANOL



Gráfica 8

En la gráfica de hinchamiento de DMAEMA-g-PP se observa que el hinchamiento es directamente proporcional al porcentaje de injerto, es decir no importa cual haya sido el disolvente empleado para obtener el copolímero

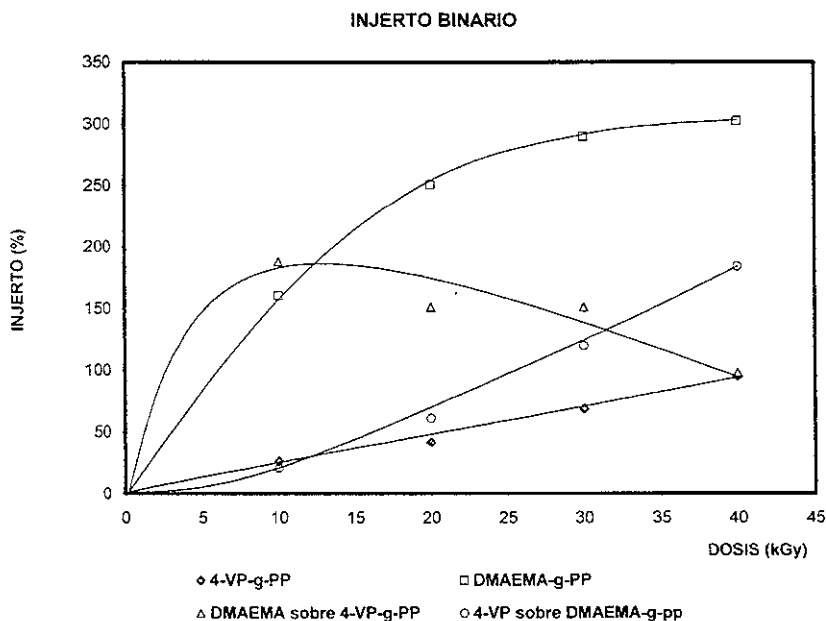
5.7.2 HINCHAMIENTO DE 4-VP-g-PP EN DCE, TOLUENO Y CLOROFORMO



Gráfica 9

La gráfica de hinchamiento de 4-VP-g-PP nos indica que a mayor porcentaje de injerto mayor hinchamiento, independientemente de las condiciones y disolventes empleados en la síntesis.

5.8 INJERTOS BINARIOS DE 4-VINILPIRIDINA Y DIMETILAMINOETILMETACRILATO A TEMPERATURA DE 25° C



Gráfica 10

Esta gráfica muestra las tendencias del injerto binario a $I=5.2$ kGy /h, la cantidad de injerto se ve modificado por el orden de injerto de los monómeros.

Si injertamos primero 4-Vinilpiridina conforme se incrementa la cantidad de injerto del mismo disminuye el injerto de Dimetilaminoetilmetacrilato.

Si injertamos primero Dimetilaminoetilmetacrilato, el injerto de 4-Vinilpiridina mantiene la tendencia a incrementarse, se injerta más sobre DMAEMA-g-PP que sobre PP sólo.

Puede verse que las tendencias de injerto de los monómeros en un paso mantienen según las gráficas 4 y 5.

De forma cualitativa en el caso del copolímero donde se injerto primero el DMAEMA (DMAEMA-g-PP) se observa que al aumentar el injerto de *4-VP en DMAEMA-g-PP* las películas se van haciendo más opacas y quebradizas, aumentan de grosor se van haciendo menos homogéneas y pierden flexibilidad.

En el caso donde se injerta primero la *4-VP (4-VP-g-PP)* se observó que a diferentes porcentos de injerto la flexibilidad se mantiene, aunque si se vuelven más amarillentas, son menos gruesas que en el caso *4-VP en DMAEMA-g-PP*.

Una película a una dosis de 10 kGy tiene un aspecto granuloso, como si sobre la superficie tuviese gotas de agua en forma homogénea, conforme aumenta el injerto la película va perdiendo esa característica, desaparece el aspecto granuloso y se ve amarillenta y homogénea.

En general los aspectos de las películas a 10 y 20 kGy son los mejores; cuando menos son uniformes y homogéneas.

5.9 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Cuando observamos al polipropileno (gráfica 8), este no se hincha en disolventes polares; hidrofóbicos o hidrofílicos, el que mejor lo hincha es el cloroformo que puede decirse que es un disolvente de polaridad media (con respecto a los utilizados).

Al emplearse una mezcla de monómero disolvente se esperaría que esta presente siempre un hinchamiento intermedio al hinchamiento que ambos ocasionan por separado pero el resultado experimental obtenido muestra que no es así. Estas variaciones inesperadas con las mezclas que incrementan o disminuyen el hinchamiento por consecuencia, modifican el injerto.

El Dimetilaminoetilmetacrilato presenta un comportamiento más ordenado que la 4-Vinilpiridina —ver la gráfica global 2, se ve una tendencia en el comportamiento general del hinchamiento—, en el hinchamiento del PP con la 4-Vinilpiridina (gráfica global 3), los puntos están más dispersos.

Puede verse que la 4-Vinilpiridina presenta características de injerto diferentes cuando empleamos la misma intensidad, gráficas 4 y 5, es decir requiere dosis relativamente menores que en el caso del DMAEMA (10 kGy) para alcanzar 100% de injerto.

En general puede verse que la relación hinchamiento injerto es siempre directamente proporcional; a injerto alto hinchamiento alto. Para fines prácticos un disolvente que hinche mucho sé esta difundiendo al interior de la película de polipropileno, el injerto también se estaría dando dentro del polipropileno y este tipo de injerto no nos será útil, el injerto que nos interesa es preferiblemente en la superficie.

De manera natural las gráficas 8 y 9 establecen las mejores condiciones de injerto-disolvente para la copolimerización en el segundo paso para obtener el injerto binario. Como resultado, el disolvente que se emplea para injertar es el tolueno, puesto que con ambos monómeros se presenta una buena tendencia.

CAPITULO VI

**CARACTERIZACIÓN DE LOS
COPOLÍMEROS DE INJERTO**

CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS EN PP

Para la caracterización de los copolímeros injertados, se utilizaron Calorimetría Diferencial de Barrido, Espectroscopia de Infrarrojo Microscopia de Luz Polarizada y Microscopio Electrónico de Barrido.

Calorímetro Diferencial de Barrido utilizado; *TA-Instruments* modelo DSC 2010 Differential Scanning Calorimeter, propiedad del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM.

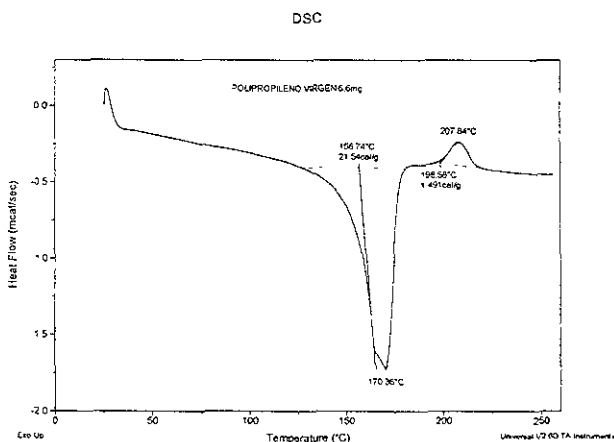
Espectrómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier de Perkin Elmer series 1600 modelo FT-IR Spectrometer PARAGON 500, utilizando una celda de reflectancia total atenuada (ATR), acoplado a un Plotter Hewlett Packard 7475A propiedad del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM.

Microscopio de Luz Polarizada. MLP OLYMPUS BH-2 con platina de calentamiento controlada Linkman TP92, acoplado a un monitor sony HR TRINITRON y una impresora de video Hitachi UY-200, propiedad del Instituto de Investigación en materiales UNAM.

Microscopio Electronico de Barrido (SEM), Modelo Jeol JSM-5200 propiedad del Instituto de Fisica.

Se obtuvieron las entalpías del polipropileno virgen y de los injertos obtenidos.

6.1 DSC PARA POLIPROPILENO TESTIGO

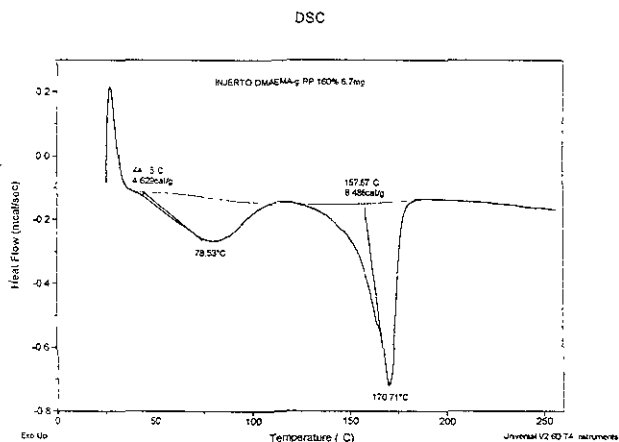


Termógrama 1

En esta gráfica se observa un el punto de fusión del polipropileno a aproximadamente 170° C.

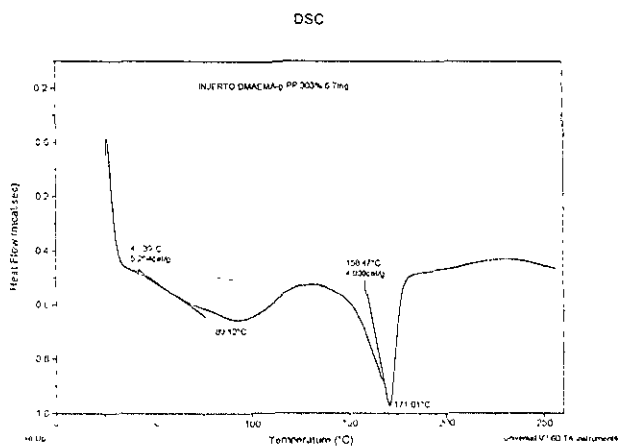
La Calorimetría Diferencial de barrido es la técnica más importante en el estudio de polímeros, permite ver cambios en el estado físico de las muestras en estudio

6.2 DSC DE INJERTO DMAEMA-g-PP



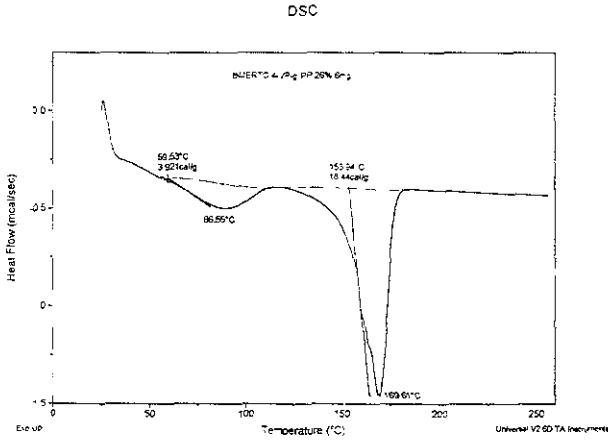
Termograma 2

Los termogramas del copolímero de injerto de DMAEMA-g-PP con 160 y 300 por ciento de injerto presentan dos cambios térmicos el primero a una temperatura aproximada de 80° C debido a un arreglo cristalino y el segundo aproximadamente a 170° C correspondiente al punto de fusión del PP.



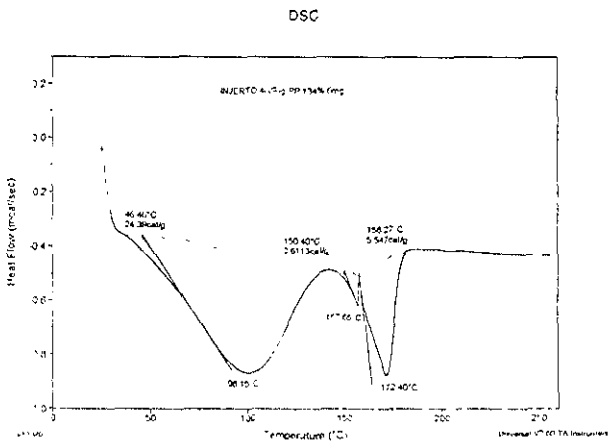
Termograma 3

6.3 DSC DE INJERTO 4-VP-g-PP



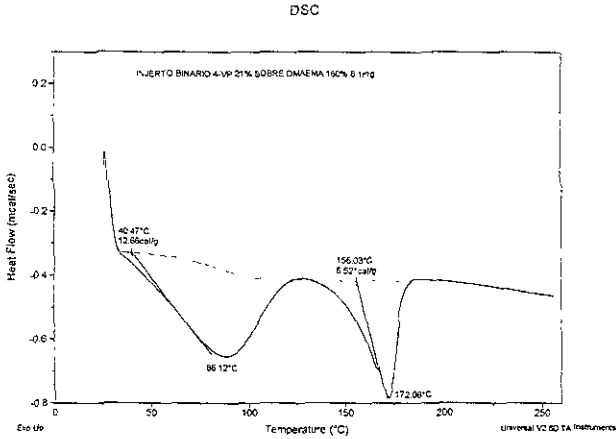
Termógrama 4

Al igual que en caso anterior se observan dos cambios el primero corresponde a un arreglo cristalino y el de aproximadamente a 170° C correspondiente al punto de fusión del PP.



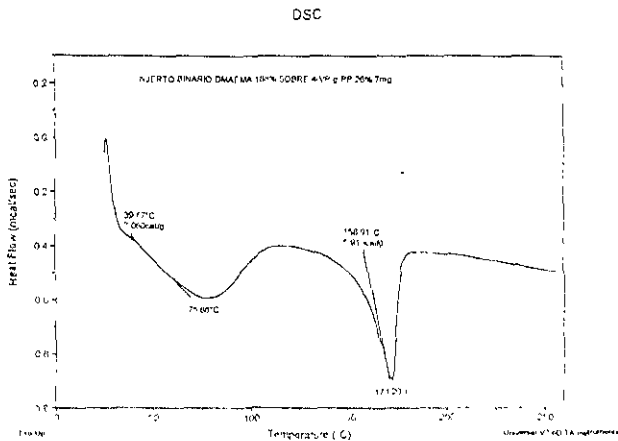
Termógrama 5

6.4 DSC DE INJERTOS BINARIOS 4-VP SOBRE DMAEMA-g-PP



Para el caso de los injertos binarios se muestra un comportamiento parecido en los termógramas, también existen dos cambios térmicos.

6.5 DSC DE INJERTOS BINARIOS DMAEMA SOBRE 4-VP-g-PP



6.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)

*Espectro Infrarrojo de DMAEMA-g-PP 50% de monómero. Método Directo
INJERTO = 160%*

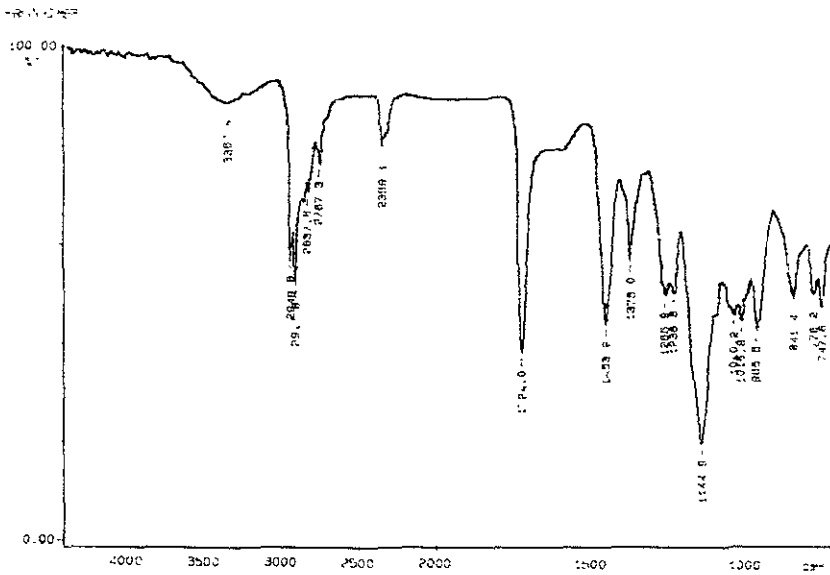


Fig. 18

Se observa a una longitud de onda o 1724 cm^{-1} la señal correspondiente al $\text{C}=\text{O}$ del DMAEMA.

La doble señal de 1255 y 1238 cm^{-1} también correspondientes al $-\text{COO}-$ del DMAEMA.

Puede verse la señal en 2767.3 cm^{-1} correspondiente al grupo $\text{R-N}-(\text{CH})_2$.

Espectro Infrarrojo 4-VP-g-PP, 50% de monomero, Método Directo
INJERTO = 109%

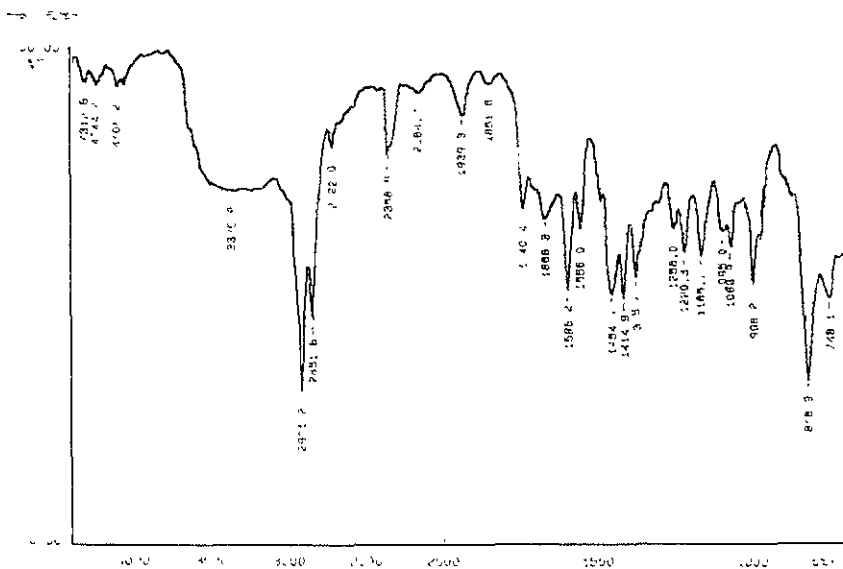


Fig. 19

Se observan las longitudes de onda de las dobles ligaduras correspondientes a aromaticos que tiene la 4-VP en 1596.2 cm^{-1} .

Espectro Infrarrojo, 4-VP en DMAEMA-g-PP, 50% de monómero. Método Directo
INJERTO BINARIO: DMAEMA = 115%. 4-VP = 202%

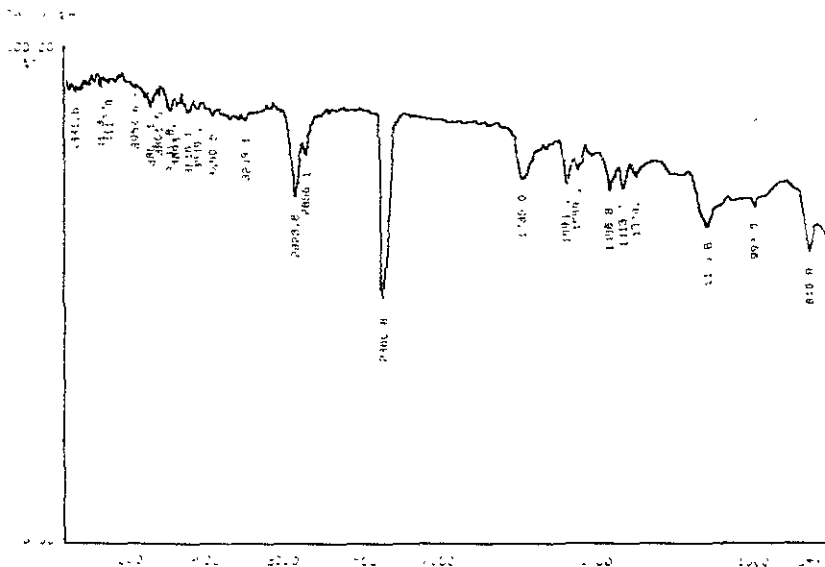


Fig. 20

Se observa la señal en 1735 cm^{-1} corresponde al CO del DMAEMA, señal intermedia entre cetonas y carboxilo.

También se ve la señal a los 1594.4 cm^{-1} de las dobles ligaduras correspondientes a la 4-VP.

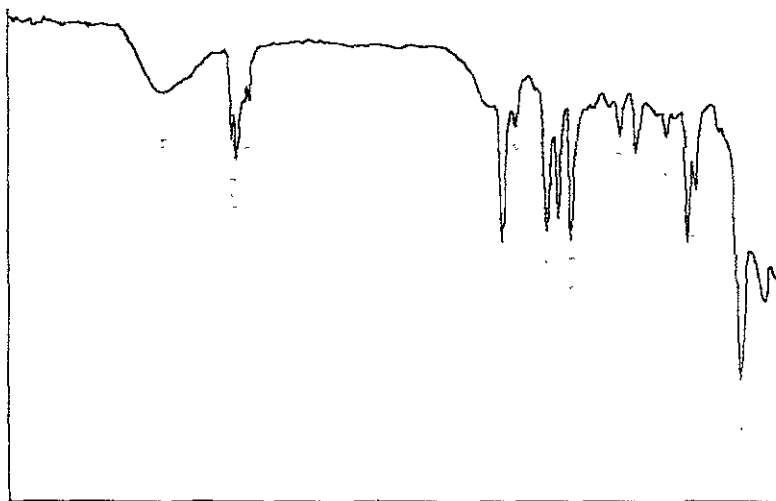


Fig. 21

Este espectro muestra como la estructura de los injertos binarios es diferente, el orden de injerto modifica en forma particular la estructura de la película de PP.

La señal característica del carbonilo no se alcanza a observar debido a que la 4-VP tiende a formar enlaces en forma más homogénea por toda la superficie de la película ya injertada.

Sin embargo se observan las señales en 1597 cm^{-1} debidas a dobles ligaduras de la 4-VP.

6.7 MICROSCOPIO DE LUZ POLARIZADA (MLP)

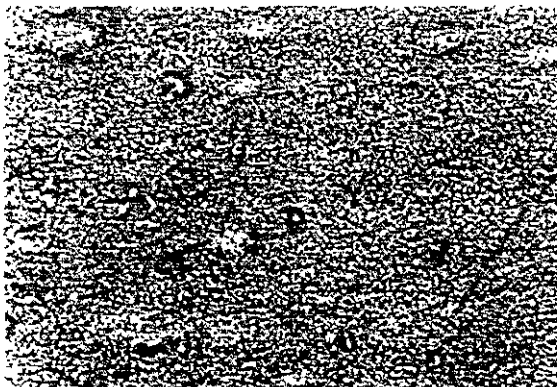


Fig. 22

INJERTO BINARIO 4-VP 14.5% EN DMAEMA-g-PP 90%
DOSIS = 2kGy I = 5.2 kGy/h

En esta imagen se ve la película homogénea y desvía la luz cuando se rota la lente del microscopio a aproximadamente 70°.

El microscopio de Luz Polarizada permite observar si hay Birrefringencia (reflexión de la luz por planos orientados).

La Birrefringencia es en cierta medida una característica de la cristalinidad de las películas injertadas.



Fig. 23

INJERTO BINARIO 4-VP 202% EN DMAEMA-g-PP 115%
DOSIS = 10 kGy I = 5.2 kGy/h

Esta película a simple vista tiene un aspecto quebradizo y poco homogéneo, esta imagen confirma ese aspecto. No desvia la luz.



Fig. 24

INJERTO BINARIO DMAEMA 188% EN 4-VP-g-PP 26%
DOSIS = 10kGy I = 5.2 kGy/h

La película aquí mostrada a simple vista es homogénea, presenta un aspecto de gotas de agua sobre la superficie (cadenas injertadas) y también desvia la luz al giro de la lente del microscopio.

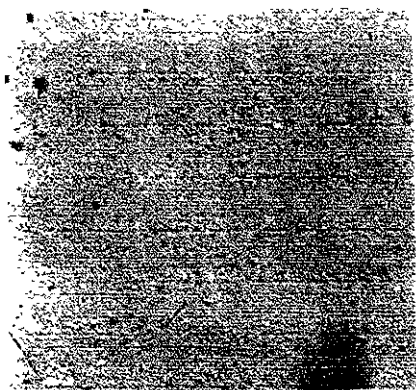


Fig. 25
POLIPROPILENO UTILIZADO
Esta imagen confirma el aspecto homogéneo y liso.

6.8 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO (SEM)



Fig. 26
4-VINILPIRIDINA-g-PP, 12% de Injerto,
Dosis = 1kGy I = 5.5 kGy/h

En ambas imágenes 26 y 27 se puede apreciar como la 4-VP difunde hacia dentro de la película.

Esta técnica permite ver la estructura de la superficie de las películas injertadas. El microscopio hace un barrido de la superficie, la que se prepara con un recubrimiento de oro



Fig. 27
4-VINILPIRIDINA-g-PP, 140% de Injerto,
Dosis = 7kGy, I = 5.5 kGy/h

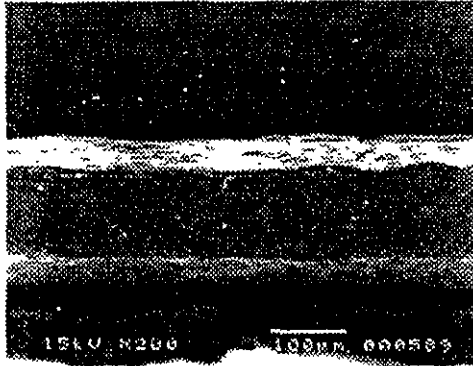


Fig. 28
DIMETILAMINOETILMETACRILATO-g-PP 103% de Injerto.
Dosis = 20 kGy, I = 5.5 KGy/h

En este caso el injerto de DMAEMA sólo se lleva a cabo sobre la superficie, caso que es idóneo para los experimentos que se han hecho, pues la inmovilización de biomateriales se lleva a cabo en la superficie.

6.9 DISCUSION DE RESULTADOS

Aunque la caracterización mediante DSC es sólo cualitativa, se puede ver que hay una relación directa del flujo de calor con la cantidad de injerto sobre las películas. Para este caso la técnica poco puede decir sobre las características individuales de los monómeros.

La caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo es simple, basta con observar las bandas del grupo carbonilo y de la amina del DMAEMA, en el caso de la 4-Vinilpiridina, caracterizar el grupo amino.

En los espectros de IR se lograron observar las longitudes de onda características de cada compuesto $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ a 2900 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ a 1724 cm^{-1} dobles ligaduras de aromáticos, con lo cual se confirma que se llevó a cabo el injerto.

Los espectros de infrarrojo muestran que las estructuras de los copolímeros de injerto binarios son diferentes, el injerto 4-VP en DMAEMA-g-PP, es diferente al injerto DMAEMA en 4-VP-g-PP, en el primer injerto la ausencia de la señal del éster a dosis de 30 y 40 kGy indica un comportamiento complejo.

CAPITULO VII
DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

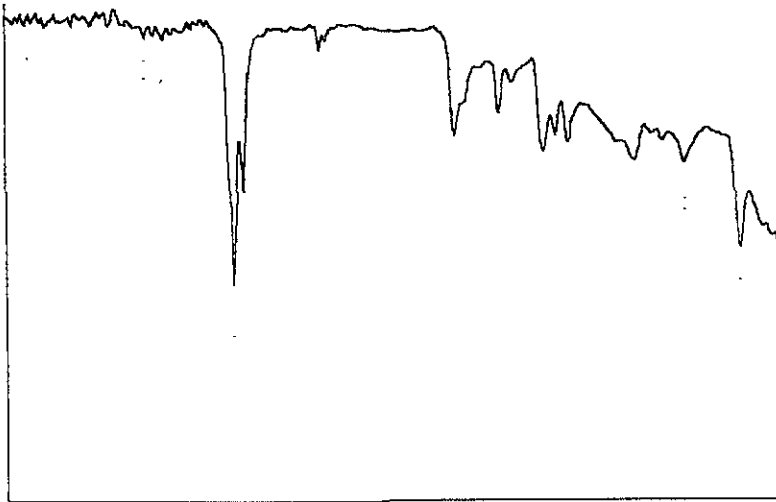
DISCUSIÓN

Los injertos tienen características que llaman la atención, cuando se injerta 4-VP sobre DMAEMA-g-PP, el injerto aumenta en forma proporcional al DMAEMA, en otras palabras si aumenta la cantidad del primer injerto aumenta la del segundo, así también a las dosis trabajadas la cantidad de 4-VP injertada sobre el PP sin DMAEMA es menor que en el injerto binario.

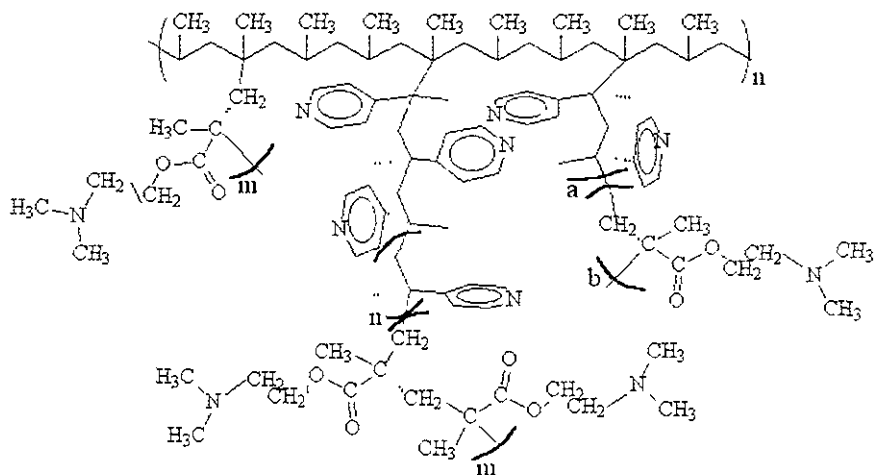
También conforme aumenta el por ciento de injerto de la 4-VP sobre DMAEMA-g-PP, en los espectros de infrarrojo se observan desplazamientos de la señal correspondiente al grupo éster ($\sim 1735\text{ cm}^{-1}$); a las dosis trabajadas se puede ver esta característica.

El injerto de DMAEMA sobre 4-VP-g-PP disminuye conforme aumenta el injerto de 4-VP en el PP. En la gráfica 10 se ve que el injerto de DMAEMA en 4-VP-g-PP es menor que el injerto de DMAEMA en el PP. La señal correspondiente al éster ($\sim 1739\text{ cm}^{-1}$) se pierde a dosis de 30 y 40 kGy véase el siguiente espectro de Infrarrojo a dosis de 20 kGy y comparece con la figura 21.

Figura 21



El injerto de DMAEMA en un segundo paso se lleva a cabo como se muestra en la siguiente representación de DMAEMA en 4-VP-g-PP:



DMAEMA en 4-VP-g-PP

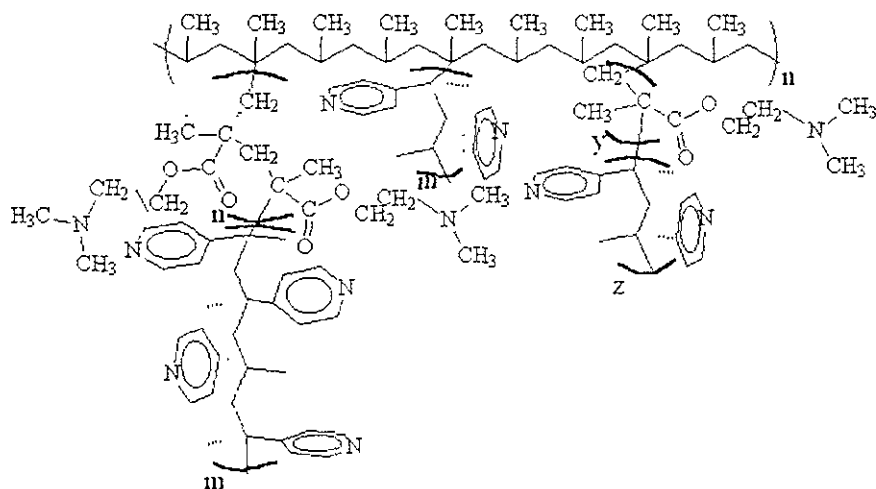
A pesar de haber demostrado la 4-VP ser mal disolvente (alcanza a hinchar 2% al PP), comparado con el DMAEMA (5 % de hinchamiento sobre PP), la espectroscopia de barrido muestra un injerto homogéneo sobre la masa del PP, las posibles ubicaciones de injerto de DMAEMA son menores según los datos de porciento de injerto del DMAEMA sobre 4-VP-g-PP.

Esto manifiesta una reactividad mayor del radical de 4-VP que el radical del DMAEMA para el caso estudiado.

Se observa que cuando se injerta 4-VP en DMAEMA-g-PP el injerto se da sobre la superficie de PP y sobre el DMAEMA, las señales en $\sim 1594 \text{ cm}^{-1}$ del IR se siguen viendo a las diferentes dosis, por otro lado el porciento de injerto de 4-VP se incrementa en DMAEMA-g-PP hasta en un 100% (esto indica que hay mas sitios de injerto) comparado en el injerto de 4-VP en PP las señales debidas al grupo éster solo sufren desplazamientos cuando aumenta el injerto de 4-VP, este efecto es proporcional al incremento de DMAEMA injertado.

Una prueba que contribuye a la hipótesis de que la 4-VP se injerta sobre el DMAEMA también es el hecho de que las películas en una serie injertada de 10, 20, 30 y 40 kGy , se vuelven más gruesas y rígidas.

La siguiente figura es una representación del injerto 4VP en DMAEMA-g-PP:

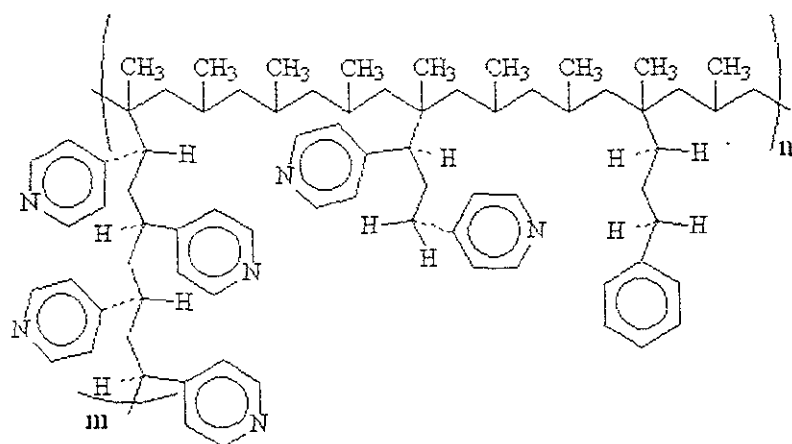


4-VP en DMAEMA-g-PP

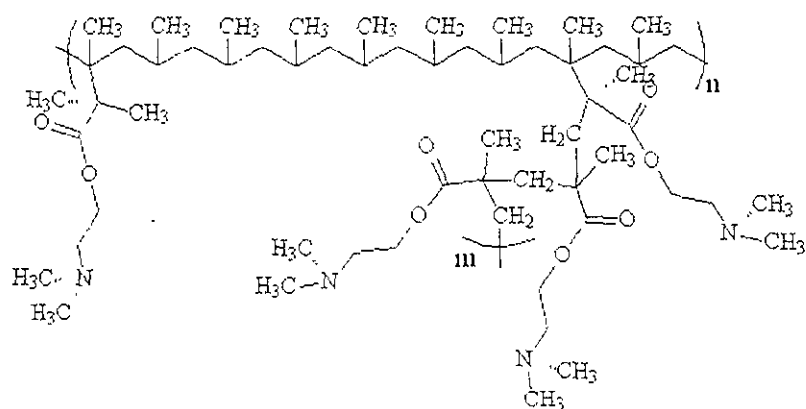
En la representación de los homopolímeros pueden injertarse también cadenas de DMAEMA, pero no pueden ser muy largas debido a un impedimento estérico (ver figura de la representación del Injerto DMAEMA-g-PP).

La señal de 1374 cm^{-1} en el Infrarrojo figuras 18, 19, 20 y 21 la podemos observar en todos los espectros experimentales, esta pertenece a los grupos metilo, lo que nos puede hablar de una orientación de los sitios de injerto de los monómeros sobre el PP.

Las siguientes figuras representan el injerto de los homopolímeros sobre el polipropileno:



Injerto de 4-VP-g-PP



Injerto de DMAEMA-g-PP

CONCLUSIONES

En el caso del hinchamiento de los copolímeros de injerto se observó que a mayor injerto mayor hinchamiento.

Es posible la obtención de copolímeros de injerto binarios en dos pasos. De modo natural las diferentes determinaciones llevan a encontrar las mejores condiciones para injertar a la 4-Vinilpiridina y al Dimetilaminoetilmetacrilato, en forma individual y en dos pasos.

Se observa que es difícil predecir las condiciones exactas de injerto, debido a que las mezclas de disolventes y monómeros tienden a presentar un comportamiento diferente al esperado.

Se esperaba que en un disolvente que hincha poco o casi nada las películas de PP como la DMF y el MeOH no injertarían monómeros, pero la experiencia muestra lo contrario por lo que las condiciones de injerto pueden ser muy particulares y dependen exclusivamente de la naturaleza particular monómero-disolvente.

Los injertos con mejores características se obtienen hasta los 20 kGy, conforme aumenta el injerto (hasta los 50 kGy), la película se opaca, la superficie ya no es uniforme, es quebradiza, y es poco manejable.

Es posible que los copolímeros de injerto obtenidos a dosis mayores que 20 kGy en el segundo paso, estén produciendo radiolisis en el copolímero formado, ya que en esas condiciones se nota un tipo de burbujas de aire sobre la película injertada, ocurre con mayor frecuencia en el caso de 4-Vinilpiridina sobre DMAEMA-g-PP ya que el DMAEMA-g-PP ya había recibido una dosis adicional para la formación del injerto, por lo que tanto el PP como el DMAEMA han recibido más de 20 kGy.

Conforme se incrementa el injerto disminuye la cristalinidad del copolímero debido a que se están injertando monómeros amorfos, este efecto se comprobó por medio de la luz polarizada.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFIA

1. Calin G. Orton *Radiation Dosimetry, Physical and Biological Aspects*, Plenum Press, New York, 1986.
2. Chi-Ming Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, SPE Books from Hanser Publishers, 1994.
3. Creswell, *Spectral Analysis of Organic Compounds An Introductory Programed Text* Burgess Publishing Company, Second Edition 1972.
4. Daniel J. Pasto, Carl R. Jhonson, *Determinación de Estructuras Orgánicas*, Editorial Reverté S.A. 1974.
5. D.W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier, Third Edition 1990.
6. Donald L. Pavia, Gary M. Lapman, *Introduction to Spectroscopy*, Orlando Florida, Saunders College, 1979.
7. D.W. Glegg and A.A. Callyer, *Irradiation Effects on Polymers*, Elsevier Applied Science 1991.
8. Emilio Bucio Carrillo, *Formación de Películas de Cristales Líquidos Poliméricos en Polipropileno*, Tesis Doctoral, 1999.
9. Fred W. Billmeyer, *Ciencia de los Polímeros*, Editorial Reverte 2ª Edición.
10. Gerald J. Hine and Gordon Brownell, *Radiation Dosimetry*, Academic Press Inc. Second Printing, 1958.
11. Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt, Jr, Jhon A. Dean, Frank A. Settle, Jr, *Metodos Instrumentales*, Compañía Editorial Continental, 1986.
12. Issa A. Katime *Química Física Macromolecular*, Bilbao 1994.
13. J. Chen, Y. Li, Y. C. Nho, (1999) Grafting copolymerization of Acrylamide and Acrylic Acid onto preirradiated PP film. *Radiation Physics Chemistry* Vol. 54, No 3, 471.

14. José Luis Angulo Sánchez, *Caracterización Fisicoquímica de polímeros*, Limusa 1994.
15. Joseph E. Wilson, *Radiation Chemistry of Monomers Polymers and Plastics*, Marcel Dekker, Inc., New York
16. J.W. Akitt, *NMR and Chemistry, An Introduction to modern NMR spectroscopy*, Chapman & Hall, Third edition, 1992.
17. Manuel Navarrete, Luis Cabrera, *Introducción al Estudio de los Radioisotopos*, Ediciones del Sector Electrico, 1979.
18. N.H. Taher, A. M. Dessuoki, M.B. El-Arnaouty (1998) Radiation initiated graft copolymerization of N-Vinilpirrolidone and Acrilamide onto low density polyetilene films by individual and binary system *Radiation Physics and Chemistry* 53(1998) 437-444
19. Paul J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press 1953.
20. Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd, *Química Organica*, Addison-Wesley Iberoamericana, quinta edición 1990.
21. T. Hatakeyama and F.X. Quinn, *Thermal Analysis, Fundamentals and Aplications to Polymers Science* Second Edition Jhon Willey & Sons.
22. Yoneho Tabada, Yasuo Ito Seüchi Tagawa, *Handbook of Radiation Chemistry*, CRC Press First Edition.