



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS SISTEMAS
POLIMERICOS DERIVADOS DE METACRILATO QUE
CONTENGAN EL GRUPO AZO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
OLGA ARANDA DEQUINO



MEXICO, D. F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. J. Manuel Navarrete Tejero
Vocal: Prof. S. Guillermina Burillo Amezcua
Secretario Prof. Emilio Bucio Carrillo
1er Suplente: Prof. Luis Cabrera Mosqueda
2do Suplente: Prof. Silvia Mendoza Arellano

Sitio donde se desarrollo el tema:

LABORATORIO DE MACROMOLÉCULAS,
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.

Asesor del tema



Dr. Emilio Bucio Carrillo

Sustentante



Olga Aranda Deaquino

DEDICATORIAS

Gracias a Dios por haberme acompañado y guiado durante todo este tiempo, por haber sido tu voluntad terminar la carrera y esta tesis, dedico mi esfuerzo y dedicación.

A mis padres Ansberto Aranda Quintanar y Ardelia Deaquino Lara por brindarme la oportunidad de realizar esta carrera así como darme el apoyo, comprensión y cariño, y sobre todo a mi Madre por estar en las buenas y en las malas, por guiarme en esta vida durante todo este tiempo les dedico esta tesis.

A mis hermanos Tomas, Fabiola, Diana y Jorge gracias por estar siempre conmigo y brindarme su cariño y apoyo

A mis amigos Fabiola, Reina, Paola, Víctor, Francisco, Martín, Nallely, Sandra, Edgar, Jorge, Norma, Fernando, Alejandro gracias por su apoyo así como todos los momentos que pasamos juntos y sobretodo por brindarme su amistad.

A Marco Antonio gracias por estar conmigo apoyándome, dándome cariño, por los momentos felices que hemos pasado juntos y saber que puedo confiar en alguien

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, por haberme sus puertas y brindarme una maravillosa oportunidad de superación.

A la Facultad de Química, por ser la mejor y brindarme los conocimientos necesarios para seguir adelante y por haber sido parte de ti.

Al Instituto de Ciencias Nucleares, por brindarme la oportunidad de ser parte de ustedes y por haber realizado la presente tesis.

Al Sr Saúl Trujillo por su apoyo en el laboratorio de Macromoléculas en el ICN.

A la Dra. Susana Castillo por la organización de seminarios que han contribuido a mi preparación

Al Fís. Francisco García y al Dr. Epifanio Cruz por el apoyo en la irradiación de las muestras.

Al Sr. Salvador Ham Lizardi por colaboración en la fabricación de ampolletas así como sus enseñanzas en la técnica de soplado de vidrio.

A la Srta. Berta Milla por brindarme su apoyo en la proporción en el material requerido.

A la Lic. Sandra Rosas y a la Sita Luz María Escamilla por el apoyo en la parte bibliográfica

Al Fís. Antonio Ramírez por el apoyo en la parte de computo

A todo el personal en general del ICN.

Agradezco de forma especial al Dr Emilio Bucio Carrillo y a la Dra. Guillermina Burillo Amezcua por abrirme las puertas y darme la oportunidad de ser parte de su comunidad así como también darme todo el apoyo necesario para hacer esta tesis y compartir sus conocimientos.

Gracias por estar conmigo enseñándome y dedicándome tiempo así como también brindándome tu amistad

ÍNDICE

CAPITULO 1	Pag.
Introducción	1
CAPITULO II	
Objetivos	2
CAPITULO III	
Generalidades.	3
3.1 Definición de polímero	3
3.2 Tipos de polímeros	3
3.3 Clases de polímeros sintéticos	4
3.3.1 Propiedades físicas de los polímeros	7
3.3.2 Propiedades térmicas de los polímeros	9
3.3.3 Tacticidad	9
4.1 Polipropileno	10
4.2 Homopolímero	11
4.2.1 Copolímero	11
4.2.2 Copolimerización	13
5.1 Birrefringencia.	15
5.2 Compuestos cromóforos	15
5.3 Tipos de radiación	16
5.3.1 Radiación alfa (α)	17
5.3.2 Radiación beta (β)	17
5.3.3 Radiación gamma (γ)	17
5.3.4 Radiación electromagnética	18
5.3.5 Rayos X	21
5.3.6 Unidades de radiación	22
6.1 Óptica lineal y no lineal	22
6.2 Óptica no lineal de segundo orden	23
6.3 Polarizabilidad	23
6.3.1 Aplicaciones y dispositivos en óptica no lineal de segundo orden	25

6.3.2 Sistemas entrecruzados	28
6.4 Disimetría	30
6.4.1 Dosímetros primarios o métodos absolutos (Métodos directos).	
7.1 Espectroscopia de infrarrojo (IR)	31
7.1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	33
7.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	35

CAPITULO IV

Desarrollo Experimental.	36
4.1 Material	36
4.2 Preparación de las ampollitas y equipo empleado.	38
4.3 Desgasificación de las ampollitas	38
4.3.1 Preparación de las soluciones de rojo disperso 1 y 4 Fenil-azofenol	38
4.4 Preparación de las películas a injertar PP-g-CMC	39
4.5 Mecanismo de reacción del injerto del cloruro de metacrililo	40

CAPITULO V

Resultados y discusiones	42
5.1 CMC-g-PP, esterificado con rojo disperso 1	42
5.1.2 CMC-g-PP esterificado con 4-Fenilazofenol	44
5.2 CMC-g-PP esterificado con rojo disperso 1 y 4-Fenilazofenol.	45
5.3 Pruebas de absorción de agua	48
5.4 Espectros de infrarrojo (IR)	49
5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	54

Capitulo VI

Conclusiones y Bibliografía	62
-----------------------------	----

Introducción

Desde décadas pasadas la radiación en polímeros ha sido una herramienta importante y hasta la fecha ha ido en incremento, se han abierto nuevos campos de aplicación como las cerámicas, fibra, plásticos, óptica o fibra óptica etc. siendo esta prometedora para aplicaciones futuras teniendo un bajo costo de producción y un alto valor agregado.

Los cambios en las propiedades de los materiales poliméricos causados por absorción de alta energía de radiación son el resultado de radiaciones químicas variadas subsecuentes a la excitación y ionización, dentro de las radiaciones ionizantes se encuentra los procesos de radiación el cual utiliza radiación ionizante de un radioisótopo de cobalto 60 que es la principal fuente de dicha radiación.

La estructura química de los polímeros es de manera importante a la naturaleza de irradiación, ya que sus propiedades originales nos indican la influencia al mejoramiento de algunos materiales poliméricos donde es importante la radiación de alta energía para obtener los resultados deseados.

Algunas de las principales aplicaciones en modificaciones por radiación de polímeros en la tecnología industrial, en electrónicos, mejoramiento ambiental, así como en la parte de medicina.

En este trabajo se modificará la superficie de películas de polipropileno, mediante radiación gamma, la cual permite injertar un monómero en nuestro caso el Cloruro de metacrililo, el que se injerta y polimerizara durante la irradiación, de esta manera se obtendrá el injerto de cloruro de metacrililo injertado en polipropileno (CMC-g-PP).

Tomando en cuenta algunos trabajos previos del copolímero de injerto se optimizarán las condiciones ya previstas en estos trabajos para la obtención de dicho injerto. El copolímero se someterá a una reacción de esterificación en la que se unirá un compuesto cromóforo dándole ciertas propiedades de óptica no lineal.

Objetivos

Nuestro principal objetivo es la síntesis de copolímero de injerto de cloruro de metacrilato sobre películas de polipropileno empleando radiación ionizante gamma (γ).

Variando las condiciones necesarias: Concentración de monómero, dosis de radiación, intensidad de radiación y tipo de esterificante (cromóforo). Obteniendo así el rendimiento, (mayor porcentaje de injerto en la película irradiada); el solvente a utilizar es tolueno, así como se utilizará para esterificar 4-fenil-azofenol y rojo disperso 1 conteniendo estos el grupo "azo".

El producto obtenido se caracterizará por Espectroscopia de Infrarrojo, Calorimetría Diferencial de Barrido, Análisis Termogravimétrico, Microscopio de Luz Polarizada y Absorción de Agua

Generalidades

3.1 DEFINICIÓN DE POLÍMERO.

Polímero: Es la unión de cientos o miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas. Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas y estos dependen de las propiedades de los monómeros. Existen diferentes tipos de polímeros.

3.2 TIPOS DE POLÍMEROS

Tipos de polímeros

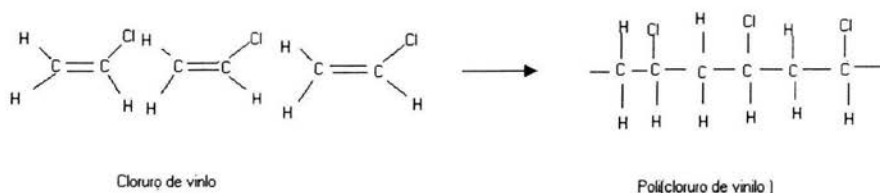
Se clasifican de varias maneras: de acuerdo con su estructura, con los tipos de reacción mediante los cuales son preparados, de acuerdo con sus propiedades físicas o uso tecnológico; desde el punto de vista de propiedades físicas generales, reconocemos tres tipos de polímeros sólidos (5) Elastómeros (cauchos o sustancias elásticas parecidas al caucho), polímeros termoplásticos y polímeros termofraguados o termofijos .

- Los elastómeros (no curados) y los termoplásticos tienen cadenas poliméricas largas típicas con pocos enlaces químicos, actuando como enlaces entrecruzados entre las cadenas.
- La principal diferencia entre un elastómero y un polímero termoplástico se encuentra en el grado de atracción entre las cadenas poliméricas. Los enlaces entrecruzados son muy importantes en la determinación de las propiedades físicas por que limita el movimiento de una cadena respecto a otra, esto también reduce la solubilidad y tienden a generar polímero gel.
- Los polímeros termofijos son fabricados normalmente con pesos moleculares relativamente bajos, con sustancia a menudo semifluidas, las que al calentarse en un molde alcanzan un alto grado de enlaces entrecruzados, formando por tanto productos duros, infusibles con una red tridimensional espacial de enlaces que interconectan las cadenas de los polímeros, o mediante radiación ionizante.(1)

3.3 CLASES DE POLÍMEROS SINTÉTICOS.

De acuerdo al mecanismo de formación hay dos principales clases de polímeros: Polímeros de adición y polímeros 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, para describir así la adición de una molécula a la vez al extremo de una cadena. Los monómeros son por lo general alquenos y la polimerización implica adiciones sucesivas a dobles enlaces. El cloruro de polivinilo que se emplea ampliamente como cuero sintético, es un ejemplo de polímero de adición.

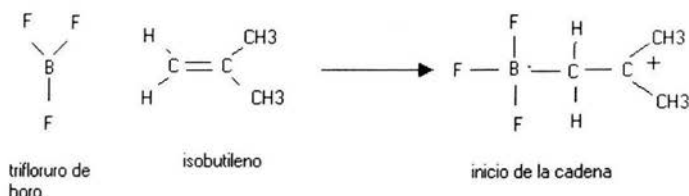


Los polímeros de condensación resultan de la reacción entre dos moléculas y la pérdida de una molécula pequeña. Las condensaciones son más comunes implican la formación de amidas y ésteres. En una polimerización de condensación, los monómeros pueden contener una gran variedad de grupos funcionales y éstos no necesitan en el extremo de una cadena. A los polímeros de condensación se les llama a veces de crecimiento de etapas, porque crecen por pasos. El poliéster dacrón es un ejemplo de polímero de condensación

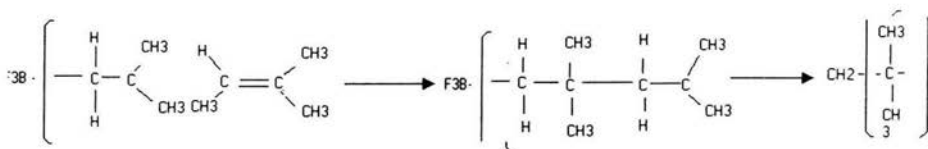
Polímeros de adición

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 este, los reactivos intermediarios pueden ser radicales libres carbocationes o carbaniones. Aunque estos tres tipos de polimerizaciones por crecimiento de cadena son similares, se describen en forma individual.

Paso de iniciación



Paso de propagación



Una diferencia notable entre las polimerizaciones catiónica y por radicales libres es que el proceso catiónico necesita que un monómero forme un carbocatión relativamente estable al reaccionar con el extremo catiónico de la cadena creciente. Algunos monómeros forman intermediarios más estables que otros.

Por ejemplo, el estireno y el isobutileno participan muy fácilmente en la polimerización catiónica, mientras que el etileno y el acrilonitrilo no se sintetizan bajo esas mismas condiciones.

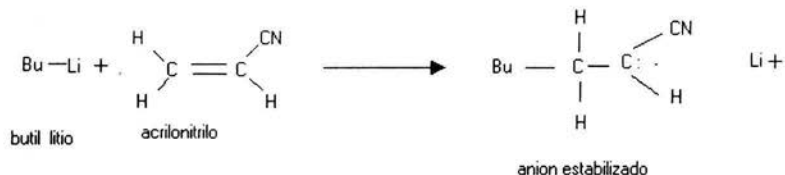
Polimerización Aniónica

Como la polimerización catiónica, la polimerización aniónica depende de la presencia de un grupo estabilizador. Para que la polimerización aniónica sea efectiva, el doble enlace debe estar unido a un grupo que atraiga electrones, como un carbonilo, ciano o nitro.

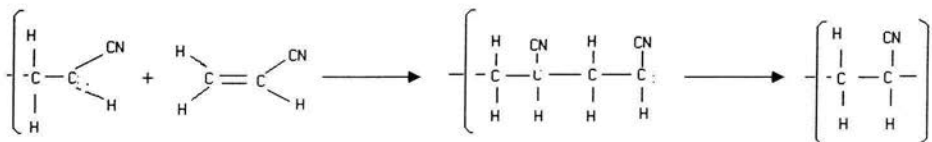
Por lo general, la polimerización aniónica se inicia con un carbocatión fuerte, como un reactivo de organolitio o de Grignard. La adición conjugada del iniciador a una molécula del monómero inicia el crecimiento de la cadena. Bajo las condiciones

de la polimerización, no hay buena fuente de protones disponible, y muchas unidades de monómeros reaccionan antes de que el carbocatión se protone. Las siguientes reacciones muestran la polimerización aniónica del acrilato inicial con butil litio para formar orlón.

Paso de iniciación



Paso de propagación



Algunos monómeros se polimerizan con facilidad aun con bases débiles. El α -cianoacrilato de metilo contiene dos grupos que atraen electrones con fuerza, y participan muy fácilmente en las adiciones de Michel (1).

3.3.1 Propiedades físicas de los polímeros

Los polímeros que tienen gran número de enlaces cruzados tienen propiedades que dependen del grado y de la fuerza que actúan entre las cadenas.

El efecto de la temperatura en las propiedades físicas de los polímeros es muy importante para sus usos prácticos. A temperaturas bajas, los polímeros se hacen duros y toman apariencia vidriosa, debido a que el movimiento de las cadenas

unas respecto a otras disminuye. La temperatura aproximada bajo la cual es aparente el comportamiento vidrioso se denomina "temperatura de transición vítrea" y se simboliza mediante T_g . Cuando un polímero que contiene cristalitas es calentado, estos se funden; esta temperatura se denomina la fusión y esta simbolizada por T_m . Generalmente, la temperatura de moldeo esta sobre T_m y la tensión mecánica del polímero disminuirá en la medida en que la temperatura se acerque a T_m . Obviamente, otra temperatura de gran importancia en el uso práctico de los polímeros es acerca de la cual se produce la ruptura térmica de las cadenas del polímero. Estas serán necesariamente sensibles a impurezas tales como el oxígeno y estarán considerablemente influidas por la presencia de inhibidores, antioxidantes.

Las propiedades físicas de la mayoría de los polímeros, tales como la resistencia a la atracción, el modelo de difracción de rayos X, la resistencia al flujo plástico, la temperatura de ablandamiento y la elasticidad pueden entenderse de manera general en términos de cristalitas, regiones amorfas, el grado de flexibilidad de las cadenas y la intensidad de las fuerzas que actúan entre las cadenas. Se hace una clasificación de estos de acuerdo con la forma de disposición de las cadenas con respecto a otra.

1. Un polímero amorfo es el que no tiene cristalitas. Si las fuerzas entre las cadenas son débiles y si su movimiento no esta de alguna forma severamente restringidos, es de esperar que el polímero de esta índole tenga baja resistencia a la atracción y que pueda someterse a flujo plástico en el cual las cadenas se deslizan una sobre otra.
2. Un polímero cristalino desorientado es el cual está considerablemente cristalizado pero tiene los cristalitas esencialmente desorientados unos respecto a otros. Estos polímeros, al calentarse, muestran más bien a menudo temperatura de fusión, T_m nítida, que corresponde a la fusión de los cristalitas. Por encima de T_m , estos polímeros son amorfos y experimentan flujo plástico, lo que permite su moldeo.
3. Un polímero cristalino orientado es el que tiene los cristalitas orientados entre si, generalmente como resultado de un proceso de estirado en frío. Un polímero cristalino orientado tiene por lo general la resistencia a la tracción mucho mayor que uno desorientado.
4. Los elastómeros tienen características intermedias entre los polímeros amorfos y los cristalinos. La clave del comportamiento elástico consiste en que el polímero tenga o fuerzas suficientemente débiles entre las cadenas o una estructura suficientemente irregular para alcanzar estados amorfos pronunciados. La tendencia de las cadenas a orientarse puede a menudo

reducirse por la introducción de grupos metilo, los cuales inhiben el ordenamiento de las cadenas, mediante impedimento espacial. Un elastómero necesita tener ciertas regiones cristalinas (o de enlaces cruzados) para evitar el flujo plástico y además debe tener cadenas más largas lo que significa que T_g debe ser baja. (2, 3)

3.3.2 . Propiedades térmicas de los polímeros.

A bajas temperaturas, los polímeros de cadena larga son vidriosos. Son sólidos e inelásticos, y un fuerte impacto provoca su fractura. Cuando se eleva la temperatura, el polímero pasa por una temperatura de transición vítrea, que se representa por T_g , por arriba de T_g un polímero muy cristalino se vuelve flexible y moldeable. Se dice que es un termoplástico, por que la aplicación de calor lo ha hecho plástico moldeable. A medida que se eleve más la temperatura, el polímero alcanzará la temperatura de fusión cristalina, representado por T_m .

En esta temperatura, los cristalitas se funden y las moléculas individuales se deslizan entre si. Más arriba de T_m , el polímero es un líquido viscoso y se puede extruir a través de hileras para formar fibras, las cuales se enfrían inmediatamente en agua para formar cristalitas, y se estiran para orientarlos a lo largo de la fibra, aumentado así su resistencia(3).

3.3.3 Tacticidad (4)

Tacticidad: El termino tacticidad se refiere al ordenamiento espacial de las unidades estructurales de los que se subdividen en Atácticos, Sindiotácticos e Isotácticos de los cuales tienen diferentes propiedades siendo los polímeros isotácticos y los sindiotácticos los de mayor cristalinidad, mayor resistencia mecánica, mayor densidad, más alta temperatura de fusión son más resistentes a la acción de los disolventes y poseen menor transparencia, en comparación con los materiales en la variedad atáctica.

Si los grupos laterales quedan del mismo lado del esqueleto del polímero, a este se le llama isotáctico (del griego iso, que significa igual y tactic, que significa orden).

Si los grupos laterales quedan de un lado a otro, al polímero se le llama sindiotáctico (del griego, que significa "orden alterno"). Si los grupos laterales se dan al azar en cualquier lado del esqueleto del polímero, a este se le llama atáctico (del griego, que significa sin orden) .

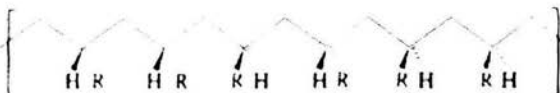
Polímero isotáctico (grupos laterales del mismo lado del esqueleto)



Polímero sindiotáctico (grupos laterales en lados alternos del esqueleto)



Polímero atáctico (grupos laterales en lados al azar del esqueleto)



En este esquema se muestra la diferencia espacial de cada estructura en las cadenas poliméricas.

4.1 Polipropileno (4)

Es uno de los polímeros de mayor producción, superado únicamente por los polietilenos y el PVC.

Se le procesa por extrusión, moldeo, compresión y termoformado, para hacer fibras, películas y gran variedad de artículos que requieren mayor resistencia térmica que los polietilenos. Compite tanto con materiales baratos como con otros de mayor costo, con los metales y las fibras naturales. Los fabricantes de automóviles y de aparatos electrodomésticos, emplean propileno reforzado, para reemplazar metales como el aluminio.

Los proveedores de artículos domésticos, farmacéuticos y cosméticos, aprovechan la venta del polipropileno sobre vidrio y los metales para muchos productos desechables. Muchos fabricantes de cuerdas y costales usan polipropileno en lugar de fibra de sisal, henequén o lechugilla, también compite con las fibras sintéticas en alfombras y tapicería para muebles.

La tendencia actual es modificar sus propiedades para hacerlo más tenaz o más rígido o más flexible, según la aplicación. Esto se logra de varias maneras:

- Por copolimerización.
- Mezclándolo con otros polímeros.
- Controlando peso molecular y distribución de pesos moleculares.
- Usando aditivos y refuerzos.

Estos recursos también corrigen dos fuertes defectos del polipropileno:

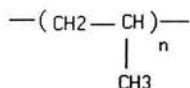
- a) Su fragilidad, que empieza a manifestarse cerca de cero grados centígrados.
- b) Su inherente vulnerabilidad a la degradación oxidativa.

El polipropileno es un material rígido debido a su alta cristalinidad y, aunque su temperatura de transición vítrea está entre -10 y -18°C , su temperatura de fragilidad es 0°C . Esto limita al homopolímero en sus aplicaciones.

Se fabrican copolímeros de bloque, en los que los segmentos de polipropileno preserva la cristalinidad y las buenas propiedades térmicas del homopolímero, mientras los bloques de polietileno o del elastómero propileno-etileno, resuelven los problemas de fragilidad.

La susceptibilidad del polipropileno a la degradación oxidativa, se atribuyen a la presencia de carbonos terciarios en su estructura:

Estructura del polipropileno



4.2 Homopolímero

Homopolímero: Son los materiales que están constituido por una sola unidad estructural siendo un ejemplo de estos el polipropileno, polietileno, PVC

4.2.1 Copolímero

Copolímero: Los copolímeros son polímeros que constan de dos o más unidades de recepción distintas. Cuando estos monómeros distintos se presentan en distribución aleatoria o alternada, donde la secuencia de meros iguales es pequeña (generalmente inferior a seis), las propiedades físicas resultantes son una medida de las propiedades de cada mero, y de la influencia de los monómeros iguales y desiguales ejercen los unos sobre los otros. Estos copolímeros ofrecen comportamientos físicos simples, por ejemplo, una temperatura de transición vítrea única.

Algunos copolímeros comunes y su uso (6)

Cloruro de vinilo	Sarán	Envoltura de alimentos, fibras
Estireno, butadieno	SBR caucho	Neumáticos
Hexafluoropreno	Vitrón	Empaques artículos de caucho
Acrilonitrilo Butadieno	Caucho de nitrilo	Látex, adhesivos
Isopreno Isobutileno	Caucho butílico	Cámara de neumáticos
Acrilonitrilo	ABS	Tuberías aplicaciones para alto impacto

4.2.2 Copolimerización (7)

La copolimerización de mezcla de monómeros a menudo produce materiales con propiedades muy distintas de las que presentan los producidos por cualquiera de los homopolímeros correspondientes, lo que da a la química de los polímeros gran flexibilidad para la creación de nuevos materiales.

4.2.3 Copolímeros de injerto

Existen diferentes tipos de copolimerización mediante la radiación gamma, se describen detalladamente enseguida

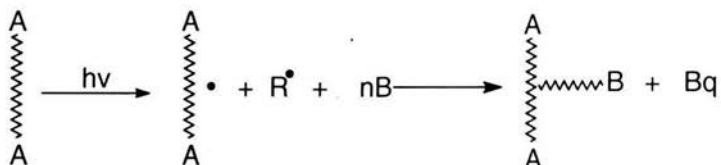
- Método directo

El método directo es la irradiación simultánea del polímero y el monómero, o el polímero hinchado absorbido en monómero.

En este método se pone en contacto la película que desee injertar y el monómero diluido en un solvente, se elimina el oxígeno presente en el sistema y se irradia el sistema película-monómero obteniendo un copolímero de injerto, se pueden variar las dosis e intensidad de radiación y concentración de este; debemos tener

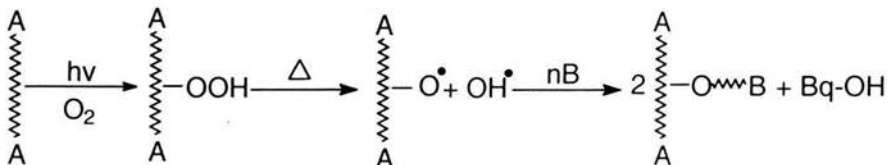
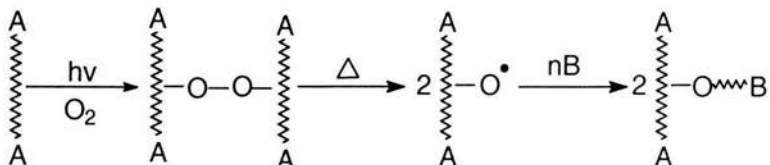
presente la formación de homopolímero no deseado, ya que este reduce el rendimiento del injerto.

Su mecanismo de reacción es el siguiente:



- Preirradiación oxidativa.

Primero se irradia la película a injertar para la formación del peróxido, se pone en contacto con una solución monómero disolvente posteriormente se somete a calentamiento durante un tiempo determinado de reacción. Hasta la formación de radicales libres, se inicia la polimerización del monómero y se obtiene el injerto. Este método es menos efectivo que el método directo, es más selectivo con la predominante formación de injerto la eficiencia depende de la estabilidad de los radicales libres el proceso se lleva a cabo a baja presión (vacío) o en una atmósfera inerte.



- Irradiación directa en presencia de vapor.

En este caso se utiliza una ampollita especial, hecha de tal forma que el monómero y la película injertada no esta en contacto, 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 conteniendo el monómero, permitiendo la radiación ionizante iniciada sobre la parte que contiene la película, la que se encuentra en contacto con los vapores desprendidos del monómero, se inicia el proceso de injerto.

Los métodos de injerto envuelven procesos caracterizados por diferentes estados de sistema polímero-monómero; Pueden ser distinguidas de la siguiente forma: (1) el polímero y el monómero están disueltos en un disolvente común, algunas veces el monómero toma el lugar del disolvente; (2) el monómero es disuelto en el polímero; (3) el polímero es inmerso en el monómero líquido o en solución; (4) el polímero tiene lugar en presencia del vapor del monómero o el monómero en fase gas.

5.1 Birrefringencia.

La birrefringencia es evidencia que un material tiene la habilidad para rotar en el plano de luz polarizada y esta definido como la diferencia en índice de refracción en las direcciones paralelas y perpendiculares a la dirección de la orientación $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$.

La birrefringencia es una propiedad natural o artificial incluida mediante medios de campo de fuerza. De modo natural la birrefringencia se encuentra principalmente en sustancias cristalinas, la birrefringencia artificial esta normalmente basada en la orientación mecánica entre cualquiera de los dos estados de la materia (sólido, líquido) respectivamente.(8)

5.2.1 Compuestos cromóforos

Las propiedades de óptica no lineal de segundo orden (ONL), son notables en los compuestos conocidos como cromóforos, los cuales son moléculas coloridas cuya carga eléctrica se separa o polariza mucho más fácilmente cuando se aplica un campo eléctrico al sistema. La capacidad de una molécula para ser polarizada asimétricamente, es una medida de hiperpolarizabilidad.

Los investigadores han podido arribar a un principio para sintetizar un cromóforo hiperporalizable: conectar un donador (estructura que ceda electrones) a un aceptor (una estructura que acepte tales electrones) por medio de un puente apropiado (usualmente una cadena de átomos que sirva para tener una separación apropiada de cargas, aunque permita el flujo de electrones).

Este puente constituido por átomos enlazados químicamente por medio de uniones simples y dobles alternadas, poseen dos clases de electrones: una de ellas mantiene la estabilidad del puente (electrones sigma) y mientras que la otra (electrones pi) tiene la capacidad de transitar con relativa facilidad a través del puente y de ambas direcciones.(9)

5.3 Tipos de radiación. (11)

La energía de radiación puede clasificarse en fotones y partículas radiactivas. La radiación gamma es utilizada para estudios fundamentales con bajas dosis de radiación pero también en procesos industriales por su alta penetración

Los radioisótopos particularmente cobalto 60 producido por la irradiación de Co^{59} desprendiendo partículas pasando a $(\eta,\gamma)\text{Co}^{60}$ otro ejemplo es cesio -137 el cual es producto de la fisión de uranio -235 , los rayos X o de baja energía son producidos por electrones bombardeados de un metal apropiado o en un sincrotrón. La radiación con gamma o rayos X alcanza una gran absorción comparadas con un rango de radiación partículas.

El efecto de flujo de radiación en el campo de polímeros es de importante consideración.

Las partículas alfa causan una intensa ionización y excitación por su grande masa y consecuentemente produce sustanciales efectos en la superficie

Tipos de radiación ionizante

Las radiaciones ionizante esta divididas en forma más general en dos tipos: Electromagnéticas y radiación corpuscular también llamados radiación de alta energía y radiación de baja energía las de más alta energía alrededor de 50 eV se encuentran en la frecuencia de la luz visible y radiaciones UV estas interactúan con las substancias en primer instancia por el mecanismo de excitación de estos átomos y moléculas, la radiación de alta energía principalmente inducen al mecanismo de ionización y excitación permitiendo lo formación de iones con diferente signo radiación foto (electromagnética) usado en la partículas de alta energía son rayos X y los rayos γ . También producen moléculas excitadas y formadas mediante tres mecanismos principales (Fotoeléctrico, Compton y de Producción de pares).

La radiación corpuscular incluye flujos de partículas cargadas (aceleradas), electrones, fotones, iones multicargados y neutrones.

Los isótopos radiactivos emiten radiación corpuscular en forma de partículas α (núcleos de helio) y partícula β (Electrones) (11)

5.3.1 Radiación alfa (α)

La radiación alfa consiste en un núcleo de átomo de helio, esta formado por dos protones y dos neutrones y posee una carga de $+2e$ y una masa aproximada a 4 veces la masa del electrón. La radiación alfa es la menos penetrante siendo absorbida fácilmente en unos pocos centímetros de aire o, por unas hojas de papel. Debido a su masa relativamente alta y su doble carga es un agente de ionización muy efectivo. Cuando una partícula alfa, choca contra otros átomos, su doble carga positiva remueve uno o más electrones dejando al átomo o molécula en un estado ionizado.

5.3.2 Radiación beta (β)

El electrón o el positrón implicados en el decaimiento beta son creados dentro del núcleo como proceso inicial dentro del decaimiento. Esto equivale a decir que cuando un neutrón se desintegra se transforma en un electrón y un protón. Frecuentemente el protón permanece en el núcleo, mientras que el electrón es emitido como una partícula beta. Las partículas beta pueden considerarse electrones con carga negativa. Debido a que son solo 0.000544 veces la masa del protón, se mueven mucho más rápido y tienen un poder de penetración mayor que las partículas alfa, requiriéndose de varios milímetros de aluminio para detenerlos.

Debido a que las partículas beta son frecuentemente negativas, estas pueden repeler a los electrones, dejando al átomo con una carga positiva, o bien, estas partículas se pueden unir al átomo dejando una carga negativa

5.3.3 Radiación gamma (γ)

La radiación gamma, es de naturaleza electromagnética de muy alta frecuencia y longitud de onda corta, sin cargas eléctricas. Los rayos gamma y los rayos X, son similares solo difieren en su origen y capacidad de penetración. Los fotones gamma, pueden penetrar materiales muy densos. Se requiere de más de un metro de concreto para detener los efectos de radiación gamma.

La energía de los fotones gamma es absorbida o perdida en la materia mediante tres mecanismos:

1. Un radioisótopo emite un fotón, efecto fotoeléctrico El fotón se encuentra con un electrón de las capas más internas del átomo del material, al cual se transfiere la energía desapareciendo el fotón original; adquiriendo dicho

electrón toda la energía del fotón en forma de energía cinética, suficiente para desligarlos del átomo y ser convertido en un proyectil. La energía puede ser transferida a un electrón, cuando este es golpeado por el fotón, forzando al electrón a salir de su órbita.

2. Efecto Compton el fotón choca con un electrón de las capas más externas del átomo como si fuera un choque entre dos esferas elásticas, el electrón gana solo una parte de la energía del fotón y el resto se queda con el fotón original que es desviado con menor energía. El fotón gamma puede golpear a un electrón en su órbita transfiriéndole solo parte de su energía, mientras que la energía restante continúa en una nueva dirección
3. Producción de pares. Se producen cuando un fotón energético interactúa con el campo eléctrico de un núcleo y solo si este fotón tiene una energía mayor a 1.02 MeV. En el último mecanismo, el poderoso campo eléctrico del núcleo atómico rompe el fotón gamma, en dos partículas de carga opuesta un electrón y un positrón. Pierde rápidamente su energía cuando colisiona con los electrones en los orbitales. El efecto neto de la radiación gamma es similar al efecto de la radiación alfa o beta. Los electrones en su órbita son golpeados, causando un efecto de excitación y ionización en los metales. El fotón gamma; es destruido cuando pasa cerca del poderoso campo eléctrico del núcleo.
4. El fotón es destruido y su energía es repetida en la creación de un electrón y un positrón. Cabe mencionar que cada uno de los efectos predomina a diferentes energías de los fotones, a bajas energías predomina el efecto fotoeléctrico, a medianas (1MeV) el efecto Compton y a una energía mayor de 1.02 MeV, la producción de pares. El predominio de cada efecto se ve claramente en la figura, en el caso de irradiación de polímeros mediante rayos gamma, el efecto Compton es el principal mecanismo de transferencia de energía (12)

5.3.4 Radiación electromagnética (13, 14, 15)

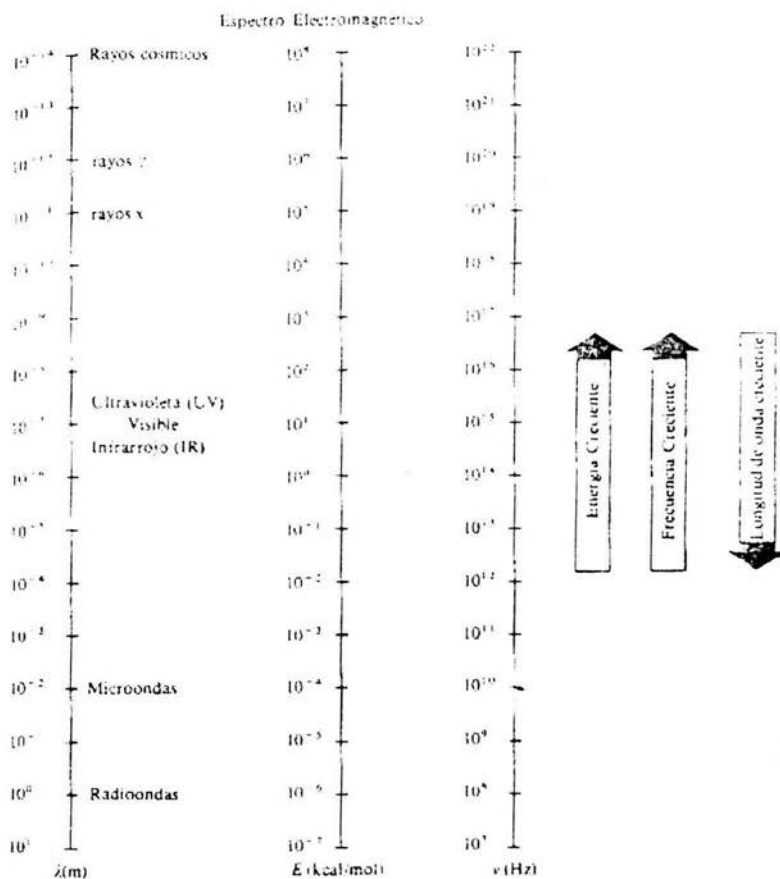
La radiación electromagnética, de la cual la luz es una subclasificación, suele describirse por su frecuencia ν , que es el número de onda por segundo, o su longitud de onda λ , que es la distancia entre las ondas, y se suele dar un centímetro (cm).

El producto de la frecuencia y la longitud de onda es la velocidad de la luz, c , que es una constante: $c = \lambda \nu$. La radiación electromagnética se compone de unidades individuales (que son las partículas de onda) de energía denominada cuantos; su energía se relaciona mediante la ecuación: $E = hc/\lambda$. Dado que $c = \lambda \nu$, tal ecuación

se puede transformar en $E = hc/\lambda$, donde h es la constante de Planck . Esta ecuación establece, simplemente que la energía es proporcional a la longitud de onda.

La longitud de onda de la luz generalmente se expresa en micrones(μ), como unidades de micrómetro ($m\mu$) también se emplea con frecuencia, al igual que sus equivalentes modernos son los nanómetros (nm)

El espectro de la radiación electromagnética se presenta en el siguiente esquema.



Términos útiles: Constante de Planck = $h = 6.6 \times 10^{-27}$ erg. seg molécula⁻¹
 Número de Avogadro = $R = 6.023 \times 10^{23}$ moléculas mol⁻¹
 c = velocidad de la luz = 3.0×10^{10} cm. seg⁻¹
 Hz = ciclos por segundo (cps)
 1 erg = 2.4×10^{-8} cal
 (Ver tabla 12-1)

FIGURA 12.1 Espectro electromagnético.

La región visible presenta solo una pequeña parte del espectro. En la región visible, el extremo inferior corresponde a la luz violeta en 400 nm, el extremo largo en 800 nm corresponde a la luz roja, los diversos colores asociados se muestran en la tabla anterior.

Las moléculas constantemente están experimentando movimientos moleculares que se clasifican como vibratorios (los átomos dentro de las moléculas experimentan diversos tipos de vibración una con respecto a otra) o rotacionales (Los átomos girando uno alrededor de uno o más ejes que bisectan la molécula) tales movimientos se cuantizan y pueden ser solo de ciertos valores discretos permitidos

5.3.5 Rayos X

Los rayos X tienen una frecuencia que se extiende desde aproximadamente 2.4×10^{16} Hz hasta 5×10^9 Hz, su longitud de onda es extremadamente corta, la mayoría son más pequeñas que un átomo.

Su energía fotónica (100 eV hasta 0.2 MeV) son lo suficientemente grandes para que los cuantos del rayo X pueden interactuar con la materia de uno en uno, según su modalidad claramente corpuscular, casi como balas de energía. Uno de los mecanismos más prácticos para la producción de los rayos X es la rápida desaceleración de partículas cargadas a alta velocidad. La alta frecuencia surge cuando un rayo de electrones energéticos se dispara hacia un blanco material, como la chapa de cobre. Las colisiones con los núcleos de Cu producen desviaciones del haz de electrones del rayo, que a su vez radian fotones de rayos X.

Asimismo los átomos del objetivo pueden ionizarse durante el bombardeo. Si esto se produjera a través de la extracción de un electrón interno estrechamente atado a un núcleo, el átomo emitirá rayos X mientras la nube electrónica vuelve a su estado fundamental. Las emisiones cuantificadas resultantes son características del átomo, revelan su estructura a nivel energético y, por tanto, se denominan radiaciones características.

El electrón volt (eV), se define como la energía que un electrón gana al moverse a través de una diferencia de potencial igual a 1 Volt, ya que $1V = 1 J/C$ y como la carga fundamental es igual a $1.6 \times 10^{-19} C$, un electrón volt está relacionado con el Joule a través de:

$$\begin{aligned} 1eV &= 1.6 \times 10^{-19} CV = 1.6 \times 10^{-19} J \\ 1 MeV &= 10^6 eV \end{aligned}$$

5.3.6 Unidades de radiación

Para evaluar el grado y la intensidad de radiación, el concepto de dosis (absorbida y dosis expuesta) o nivel de dosis usada;

la dosis de absorción en la radiación ionizante, D es el radio de energía medida, dE , transferida por la radiación ionizante de la sustancia en un elemento de volumen o de masa, dm , o de sustancia en el volumen $D=dE/dm$

De acuerdo con el sistema ingles de medidas es el grey (Gy): 1Gy es igual a la dosis absorbida de radiación ionizante lo que es la energía de radiación ionizante de 1J transferida a una 1Kg de masa de sustancia

$$1\text{Gy} = 1\text{J/Kg} = 6.24\text{e}^{15} \text{ eV}$$

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

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

El rango de dosis usado en la radiación de polímeros es de 10×10^{-16} Gy

En el SI de unidades la intensidad de radiación es el Gy/s que sería lo mismo que

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

$$1 \text{ Mrad/h} = 10 \text{ KGy/h}$$

$$1 \text{ W/Kg} = \text{Gy/s}$$

6.1 Óptica lineal y no lineal. (16)

La óptica el estudio de la luz y de los fenómenos luminosos en general, analiza a la luz desde el punto de vista del modelo ondulatorio y se considera como lineal, cuando solo abarca la reflexión de la luz en la interfase entre dos medios y la refracción (desdoblamiento) de la luz cuando pasa de un medio a otro.

Reflexión de la luz.

Cuando un rayo de luz se propaga en un medio topa con una frontera que conduce a otro medio, parte del rayo incidente se refleja en el primer medio. Los rayos reflejados son paralelos entre sí. A la reflexión de la luz en una superficie lisa se le conoce como reflexión especular. Por otra parte, si la superficie reflectora es rugosa, la reflexión del rayo será en varias direcciones y se conoce como reflexión difusa.

En la óptica lineal, la respuesta ocurre en la misma frecuencia que en el campo eléctrico; la respuesta de este campo es simplemente la suma de las respuestas

separadas. En óptica no lineal, la respuesta ocurre en varias frecuencias constituidos por múltiplos de un simple estímulo o combinación de múltiplos estímulos

6.2 ÓPTICA NO LINEAL DE SEGUNDO ORDEN.

En términos sencillos la óptica no lineal de segundo orden, es un fenómeno que se desea presenten los materiales plásticos, los cuales adquieren sus propiedades ópticas por medio del agregado de sustancias conocidas como cromóforos. El origen de estas propiedades ópticas es fácil de comprender: como la luz es una onda electromagnética, el paso de un haz luminoso puede afectar a los electrones del cromóforo. Los electrones perturbados crean una onda electromagnética propia, transfiriendo la energía de la luz original de molécula a molécula a lo largo de todo el material. Como resultado de este efecto cooperativo. La transmisión de luz se desacelera dentro del plástico y el haz emergente de la luz puede dejar orientado al material en una dirección distinta a la de entrada. Estas propiedades como ya vimos se describen por medio del índice de refracción. La aplicación de un campo eléctrico adicional al material produce como resultado final la capacidad de modificar la sensibilidad de los electrones a los haces de la luz y en consecuencia también poder cambiar su capacidad para alterar la velocidad y/o dirección del haz lumínico. A continuación se presenta un análisis más detallado de ONL de segundo orden, haciendo una breve mención de los conceptos necesarios que nos permitan comprender la ONL.(17)

6.3 Polarizabilidad.

Los momentos dipolares permanentes, se presentan en ausencia de cualquier otra interacción. Existe otro tipo de momentos dipolares, llamados inducidos, que aparecen cuando actúa un campo eléctrico externo, E , sobre un átomo o molécula.

En los átomos existen conjuntamente cargas eléctricas con signos opuestos. Sin embargo, el centro de masa de los electrones en movimiento coincide con el núcleo y, por lo tanto el momento dipolar eléctrico promedio del átomo vale cero (los centros de carga positiva y negativa coinciden, $d = 0$). Algo similar ocurre en las moléculas muy simétricas debido a la cancelación de sus momentos dipolares de enlace.

A pesar de ello, al aplicar un campo eléctrico externo el movimiento electrónico se distorsiona y su centro de carga se desplaza a una distancia d del núcleo, induciéndose un momento dipolar (**figura 4**).



Figura (a) Átomo de helio en ausencia de interacciones. (b) Ante un campo eléctrico, el núcleo siente una fuerza en la dirección del campo y los electrones en contra. Con esto, los centros de carga positiva y negativa ya no coinciden, creándose un momento dipolar inducido.

El momento dipolar inducido es proporcional al campo eléctrico aplicado, E :

$$\mu_{ind} = \alpha E$$

α se conoce como la Polarizabilidad de la especie química.

La Polarizabilidad α es un parámetro característico de cada átomo. Para un mismo campo aplicado el átomo con mayor α sufrirá un mayor momento dipolar inducido. Ello implica una mayor separación de cargas eléctricas, α mide la mayor o menor facilidad para polarizar un átomo, ion o molécula.

Entonces, el momento dipolar de una molécula cuando esta sometida a un campo eléctrico débil como el de la luz visible, será igual a la suma de los momentos dipolares permanente e inducido:

$$\mu = \mu_0 + \alpha E$$

Cuando una muestra de un cierto elemento se coloque en un campo eléctrico, se inducirá en todos sus átomos un momento dipolar eléctrico μ_{ind} . Si tenemos N átomos por unidad de volumen, $\mu_0 N$ y $\mu_{ind} N$ representarían el momento dipolar total de la muestra por unidad de volumen, valor conocido como polarización "P".

$$P = N\mu = N\mu_0 + N\alpha E = P_0 + \chi_1 E$$

En donde P_0 , es la polarización permanente χ_1 , es conocido como el factor de susceptibilidad de primer orden.

El factor de susceptibilidad χ_1 este relacionado con el índice de refracción de los materiales de la siguiente manera:

$$N = (1 + 4\pi\chi_1)^{1/2} = F(\mu)$$

La relación anterior es muy importante, ya que muestra que en óptica lineal el fenómeno de refracción esta íntimamente ligado con el momento dipolar, de las moléculas que constituyen a un material determinado.(18)

6.3.1 APLICACIONES Y DISPOSITIVOS EN ÓPTICA NO LINEAL SE SEGUNDO ORDEN. (19)

Antes de hablar de ejemplos específicos, se debe mencionar el concepto de óptica de onda guiada. Los circuitos ópticos integrados, requieren del equivalente óptico de conductor, el cual usualmente tiene forma de fibras las cuales transportan luz entre los módulos, y de guías de onda para el transporte entre módulos. Estos cables ópticos confinan la luz mediante el uso de un material con alto índice de refracción.

Las guías de onda son películas delgadas ($\cong 1 \mu m$) fabricadas para transportar luz en o cerca de la superficie de un sustrato planar. Tales películas pueden cubrir al sustrato por entero, en este caso se conocen como películas de guía de onda.

Sin embargo, para la gran mayoría de circuitos ópticos integrados, se requieren cintas delgadas de pocos micrómetros, las cuales son conocidas como canales de guía de onda.

Las guías de onda pueden ser pasivas, esto es, que solo sirven para transmitir la luz, o bien, pueden ser activas y contener cromóforos ONL activos que manipulen la luz. Por supuesto, el chip puede mantener el circuito electrónico y proveer de las interacciones necesarias entre los dominios óptico y eléctrico.

Los elementos clave en los dispositivos fotónicos son los procesos de óptica no lineal.

El proceso χ_2 ampliamente conocido es la generación del segundo armónico (SGH, también conocido como doblado de frecuencia), el cual es un caso especial de combinación de frecuencia. En este proceso, los campos eléctricos de los fotones interactúan para producir un nuevo fotón, el cual posee el doble de la frecuencia de los fotones originales (cuando dos fotones diferentes interactúan, es posible crear un nuevo fotón, mediante la suma o la diferencia de las frecuencias originales. El proceso SHG, ha sido ampliamente utilizado por los investigadores como una herramienta para determinar la susceptibilidad no lineal de un material.

Sin embargo, la necesidad de materiales SGH, ha sido conducida por consideraciones prácticas: dispositivos láser miniatura eficientes y baratos que emitan longitudes de onda mas corta de 600 nm, los cuales aun no existen y pueden ser infactibles de construir directamente.

Por otro lado, los dispositivos láser de estado sólido (usualmente diodos semiconductores) que emiten longitudes de ondas cercanas al IR , son comunes y doblan la frecuencia del láser, lo cual permite producir longitudes de onda azules y verde (en combinación con rojo), para las combinaciones de color necesarias.

Una segunda, pero tal vez más importante aplicación de SGH, esta relacionada con el almacenamiento de información, en discos con propiedades ópticas. El grado de trabajo necesario para el marcado digital en los discos ópticos es proporcional a la longitud de onda usada para leerlos (usualmente cercana al IR). Si se utiliza un láser de doble frecuencia (figura 5), el mercado se reduciría a incrementar 4 veces la densidad de información en el disco óptico.

En la práctica, los materiales SGH deben exhibir una absorción óptica baja a las longitudes de onda fundamental y SGH, de otra manera el material podría sobrecalentarse rápidamente y ser destruido por el gran poder presente en los dispositivos de operación.

El encontrar materiales que simultáneamente tengan una gran susceptibilidad y transparencia a longitudes de onda azul y verde, ha sido un reto particularmente difícil para los materiales orgánicos.

La susceptibilidad de óptica no lineal (ONL), determinada mediante SGH es frecuentemente reportada en la literatura como un valor "d", el cual es simplemente $\frac{1}{2} \chi^2$

Muchos materiales con propiedades de ONL, son fuertemente absorbedores debajo de los 600 nm y son completamente indeseables para aplicaciones prácticas de SGH.

Desafortunadamente los cromóforos con grandes hiperpolarizabilidades son fuertemente coloridos. La no-linealidad disminuye severamente en compuestos en los cuales la absorción máxima se presenta debajo de la región visible del espectro.

Los cromóforos con fuertes propiedades de ONL, y sin color representan un gran reto aun sin resolver para los químicos de síntesis.

Un segundo concepto de dispositivo para materiales ONL de segundo orden es el efecto electroóptico (también llamado efecto pockel). En este efecto, el campo eléctrico de una onda de luz interactúa con la relativa baja frecuencia del campo generado por los electrones. El resultado es un cambio en el índice de la refracción de la luz (y por ende en su velocidad), este efecto puede ser aprovechado para algunos dispositivos.

Para los efectos electroópticos χ^2 , se expresa usualmente en términos de la magnitud del campo en el índice de refracción, cuando se aplica un voltaje y se conoce como coeficiente electroscópico "r".

Polímeros para ONL

En esta técnica, una muestra de polímero con actividad óptica no lineal se somete a la acción de un campo eléctrico fuerte, esto es a una temperatura mayor a la T_g . Los cromóforos constituyentes, los cuales presentan un alto momento dipolar, son alineados con la aplicación del campo. Entonces el alineamiento es mantenido ya sea enfriando el material a una temperatura menor a T_g o bien volviendo rígida la matriz polimérica mediante el uso de una reacción térmica.

El grado de alineamiento que se puede llevar a cabo depende de la intensidad del campo eléctrico aplicado (E_p), del momento dipolar de los cromóforos (μ), y de la temperatura absoluta (T) Esto depende de la ecuación llamada Langevin

$$v \equiv \mu E_p / T$$

Hay limitaciones prácticas para los valores de E_p y T . El voltaje aplicado no debe ser mayor de $200 \text{ V}/\mu$, ya que por arriba de este valor, existe la posibilidad de una catástrofe dieléctrica dentro de la muestra. La temperatura de alineamiento debe ser por arriba de la T_g del material. Las temperaturas típicas de alineación varían en un rango de 100 a $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

La principal ventana de alineamiento radica en su simplicidad. Se puede utilizar un equipo ordinario de laboratorio y el proceso en conjunto se puede realizar de una manera rápida. Se puede usar cualquier polímero no conductivo, con propiedades de óptica no lineal, considerando que los momentos dipolares tengan suficiente movilidad. Además muchas muestras pueden ser alineadas simultáneamente, lo cual es una gran ventaja, para una eventual manufactura. La principal desventaja de la alineación, es el relativo bajo de orden que se obtiene.

Tipos de polímeros que pueden ser orientados mediante esta técnica:

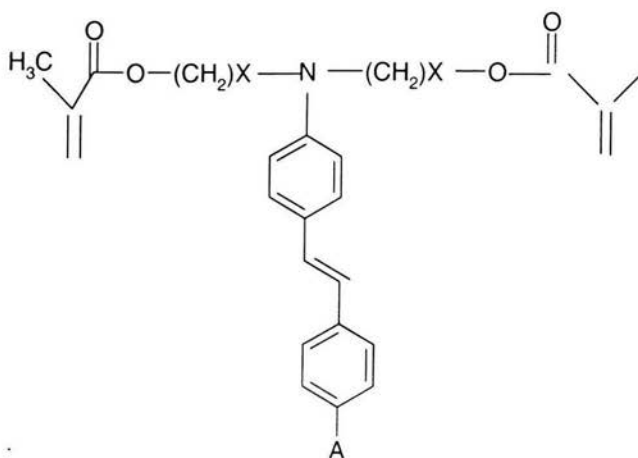
Sistemas de cadena lateral, mediante la polimerización de monómeros funcionales.

Sistemas de cadena lateral, mediante reacciones de modificación de polímeros.

Sistemas de cadena principal.
Sistemas entrecruzadas.
Polímeros fotorefractivos.

6.3.2 Sistemas entrecruzados. (20)

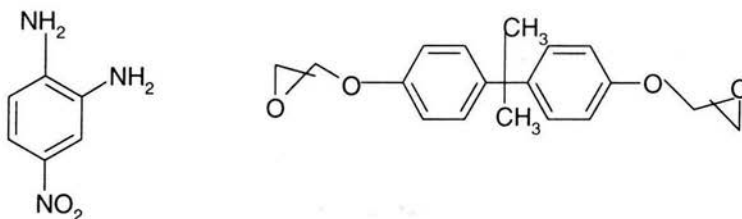
La razón del interés en los materiales entrecruzados con propiedades de ONL, radica en el hecho de la rigidificación de la matriz polimérica, a medida que se presenta el entrecruzamiento la movilidad de los cromóforos ONL activos disminuye, con lo cual se reduce la velocidad de desorientación después del alineamiento. Dado que se presenta una inmovilización es necesario llevar a cabo simultáneamente la reacción del entrecruzamiento y la alineación. En este sistema, en lugar de enfriar a una temperatura menor a la T_g , el proceso esencialmente eleva la T_g de la matriz polimérica por arriba de la temperatura de alineamiento. Sin embargo, el material deberá ser calentado durante el alineamiento para obtener la alta T_g necesaria para la estabilidad orientacional. Esta situación fue clara en los primeros trabajos de redes con propiedades de ONL (25), reportados por Robello y colaboradores. Estos trabajos muestran una muy pobre estabilidad orientacional. Cuando se llevan a cabo simultáneamente el foto-entrecruzamiento debido a que la reacción comienza muy lentamente a medida que la matriz entrecruzada se va formando, y a que la densidad de entrecruzamiento no es muy alta.



$x = 2$,
 $A = \text{NO}_2, \text{SO}_2\text{CH}_3$

Esquema Acrílicos polifuncionales, con cromóforos de ONL, sintetizados mediante foto-entrecruzamiento.

Eich et al⁽²⁶⁾, reporto el primer ejemplo de un material termofijo con propiedades de ONL con un sistema epoxy (39, esquema VI). Se obtuvo una $T_g = 150\text{ }^\circ\text{C}$, cuando el sistema se llevo a cabo a $140\text{ }^\circ\text{C}$, y la susceptibilidad de ONL de este material exhibe una corta estabilidad térmica a $85\text{ }^\circ\text{C}$.



Esquema polímero con propiedades de ONL, térmicamente entrecruzado, basado en la química de los epoxy.

Un concepto similar fue aplicado por Tripathy et al⁽⁵⁸⁾, quien uso la química de sol-gel para producir una red polimérica con cromóforos azo-benceno unidos covalentemente, este sistema fue razonablemente estable a $105\text{ }^\circ\text{C}$

Modificación de polímeros por radiación gamma (Copolímero de injerto).

Un copolímero de injerto es una modificación de un polímero incluyendo la formación de cadenas ramificadas de otro tipo de monómero. Los copolímeros de injerto combinan las propiedades características de los correspondientes homopolímeros usualmente un promedio entre ambos mejorando las propiedades de este. Puede haber copolimerización con un solo monómero, dos o más. La copolimerización por el método injerto es uno de los más prometedores y a un bajo costo.

El método de radiación química es universal, se puede usar para generar sitios activos y prepara combinaciones de polímeros y materiales poliméricos muy diferentes. Otra ventaja de la polimerización por radiación inducida es la ausencia de un catalizador, la posibilidad de llevar a cabo el proceso en un rango de temperatura deseada, la simplicidad del control de la polimerización es solo en la dosis, disolvente e intensidad de radiación etc.

6.4 DOSIMETRÍA.

La dosimetría, nos permite tener una media cuantitativa de la intensidad de radiación en un punto dado, a través de la medición de los cambios físicos y químicos que produce la energía depositada por la radiación en un sistema.

La dosimetría se clasifica comúnmente en absoluta o primaria y relativa o secundaria. En la dosimetría absoluta se hace una medición directa de la dosis y en la dosimetría relativa, la respuesta a la radiación absorbida se conoce por comparación con dosímetros primarios.

Como dosímetros primarios, se tienen los calorímetros y las cámaras de ionización. Como dosímetros secundarios se tienen soluciones acuosas, emulsiones fotográficas, colorantes, cristales, plásticos, sales, monitores biológicos y enzimáticos.

6.4.1 Dosímetros primarios o absolutos (Métodos directos).

El calorímetro, este se basa principalmente en la medición del incremento en la temperatura de un material expuesto a un haz de radiación. El material puede ser tal, que toda la energía absorbida se convierta en calor; también es necesario que este material sea buen conductor de calor. Si el material es de tamaño suficiente para absorber completamente la radiación, la magnitud del incremento de la temperatura se relaciona directamente con la densidad del flujo o intensidad de la luz. Dado que la cantidad de calor generada en el material es muy pequeña, por ejemplo, 1 Gy produce un incremento de temperatura en el agua de 2.39×10^{-4} °C, por lo común este no es un dosímetro de rutina.

La cámara de ionización, consiste en dos electrodos separados por un gas, en el cual la radiación incidente produce una ionización. Si se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos para atraer iones hacia ellos, se genera una corriente o descargas de los electrodos que se mide por medio de dispositivos adecuados. La cantidad medida de ese modo, es la exposición, de la cual se puede calcular la dosis absorbida, la composición del medio y la energía o es el espectro de energía de la radiación.

Dosímetros relativos o secundarios (Métodos indirectos)

Estos dosímetros, miden la dosis absorbida mediante la determinación cuantitativa de un cambio químico y son los más ampliamente utilizados.

En esta clasificación caen los dosímetros químicos acuosos, en donde es muy importante la radiólisis del agua y de las soluciones acuosas. Siendo los dosímetros de Fricke y de Fricke modificado los de mayor importancia y la utilidad, en estos dosímetros se utiliza el concepto de rendimiento radioquímico. (23)

7.1 Caracterización.

7.1.2 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Los espectros en el infrarrojo dan una gran cantidad de información sobre los detalles estructurales de los compuestos orgánicos. La espectroscopia de infrarrojo permite la localización e identificación de, virtualmente todos los grupos funcionales, pues muestra absorciones específicas y características en la región del infrarrojo, estos espectros a menudo son difíciles de interpretar completamente. La espectroscopia en el infrarrojo es completamente empírica y se debe poder reconocer e identificar ciertos picos de absorción característica de diversos grupos funcionales.

En la espectroscopia de infrarrojo se miden los cambios en las vibraciones de estiramiento y flexión que ocurren cuando las moléculas absorben energía electromagnética. Los movimientos vibratorios posibles de una molécula depende de dos cosas: (1) la masa de los átomos que forman un enlace dado y (2) la naturaleza del enlace en sí, esto es, su energía de enlace.

El espectro IR entonces, registra en la gráfica el cambio en la intensidad de la radiación como función de la longitud de onda. La mayoría de los instrumentos de infrarrojo señalan la gráfica del porcentaje de transmitancia (%T, que es la razón de la intensidad de la luz que pasa por la muestra (I) a la intensidad de la luz incidente sobre la muestra (I₀) por 100. El (%T) se gráfica respecto a la longitud de onda o (frecuencia) de la radiación.

En general, las absorciones IR entre 5000 y 12500 cm⁻¹ se atribuyen a los modos de estiramiento vibratorio de diversos grupos funcionales.

Las longitudes de onda de absorción observados entre 1250 y 500 cm^{-1} del espectro IR generalmente son resultados de una compleja combinación de excitaciones de vibración y de rotación de la molécula completa, el espectro en la región 1250 a 500 cm^{-1} es característico y único para el caso de cada compuesto y a menudo recibe el nombre de región de huellas digitales. (24)

Tabla Muestra la frecuencia de absorción IR de grupos funcionales.

onda		Número de onda	Longitud de
Tipos de compuesto	Tipo de enlace	(frecuencia) ν . cm^{-1}	λ , μ
Alcano	C-H	2850-2970 (f)* 1340-1470 (f)*	3.37-3.51 6.8-7.5
Alcano	C-C	1100-1300(d)	7.7-9.1
Alcano	C-D	2200 (f)	4.55
Alqueno	= C-H	3010-30995 (m) 675-995 (f)	3.24-3.32 10.1-14.8
Alqueno	C=C	1610-1680 (v)	5.49-6.2
Alquino	\equiv C-H	3200-3300 (f)	3.0-3.1
Alquino	-C \equiv C-	2100-2260 (4.4-4.8
Aromático	Ar-H	3010-3100 (m) 690-900 (f)	3.24-3.33 11.1-14.5
Anillo aromático	C=C	1500-1600(v)	6.25-6.67
Alcohol monómero Fenol	-O-H	3590-3650 (v)	2.74-2.79
Alcohol con puente De hidrógeno, fenol	-O-H	3200-3600(v)	2.8-3.1
Ácido carboxílico (monómero)	-O-H	3500-3650 (m)	2.79-2.86
Ácido carboxílico Con puente de H ₂	-O-H	2500-3000(v)	3.7-4.0

Amina, amida	-N-H	3300-3500 (m)	2.79-3.1
Amina, amida	-C-N-	1118-1360 (f)	7.4-8.5
Nitrilo	-C \equiv N	2210-2280 (f)	4.4-4.8
Alcohol, éter Ácido carboxílico	-C-O-	1050-1300(f)	7.7-9.5
Aldehído, cetona, ester Ácido carboxílico	-C=O	1690-1760 (f)	5.7-5.9
Compuesto nitro	-NO ₂	1500-1570 (f) 1300-1370 (f)	6.4-6.67 7.3-7.7

*f = fuerte, m = moderado, d = débil, v = variable.

Análisis térmico.

La temperatura de transición vítrea es más comúnmente medida por las siguientes técnicas calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico diferencial (DTA) o análisis termomecánico (TMA). La degradación térmica es determinado por el análisis termogravimétrico (TGA). (24)

7.1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Existen varias modalidades de análisis térmico bajo el nombre de DSC. La DSC es una técnica de calorimetría de desequilibrio en la que se mide el flujo de calor hacia y desde el polímero en función del tiempo o de la temperatura.

Los equipos de DSC actualmente miden el flujo de calor manteniendo un equilibrio térmico entre la referencia y la muestra; esto se hace alternando corriente que pasa a través de los calentadores de ambas cámaras.

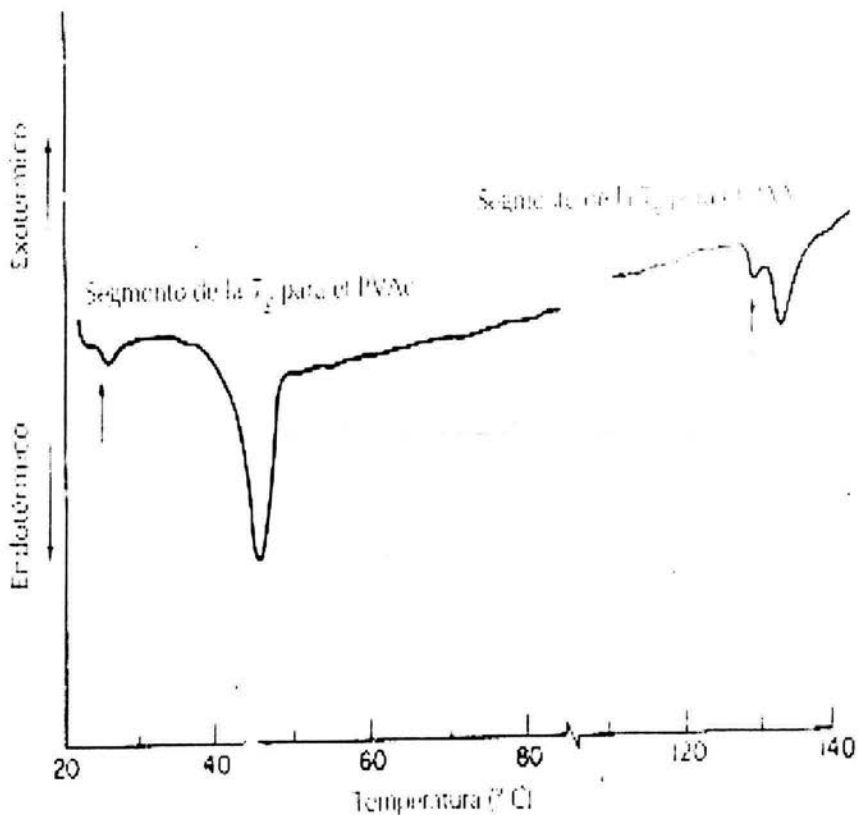
Por ejemplo una muestra de referencia y otra se calienta a una velocidad determinada hasta que la muestra empieza a consumir o emitir calor. Si se trata de un suceso endotérmico, la temperatura de la muestra será menor que la de referencia. Los circuitos están programados para proporcionar temperatura constante con los compartimentos de la muestra y la de referencia. Suministra por tanto una corriente adicional al comportamiento de la muestra para elevar la

temperatura hasta hasta la de referencia. Se registra la corriente necesaria para mantener la temperatura constante entre la muestra y la referencia. El área bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición.

Las ventajas de DSC en relación a un buen calorímetro adiabático es la velocidad, bajo costo y capacidad para utilizar muestras pequeñas. El tamaño de la muestra puede ir desde 0.5 mg hasta 10 g. El diagrama resultante de fijar ΔT en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma.

Siendo que la diferencia de temperaturas es directamente proporcional a la capacidad calorífica, las curvas se parecen a la del calor específico pero invertidas. En el esquema se muestra un termograma de DSC típico de copolímero de bloque de acetato de vinilo y ácido láctico.

Entre las determinaciones posibles a partir de medidas de DSC y DTA se Hallan las siguientes: (1) calor de transición, (2) calor de reacción, (3) pureza de muestra, (4) diagrama de fases, (5) calor específico, (6) identificación de muestra, (7) porcentaje de incorporación de una sustancia, (8) velocidad de reacción, (9) velocidad de cristalización y fusión, (10) retención de disolvente, (11) energía de activación. (25)



7.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA).

El TGA es usado para determinar la estabilidad térmica de polímeros, este método es basado en medir continuamente el peso en una balanza sensible (llamada termobalanza) como la temperatura de la muestra va en incremento en una atmósfera inerte esta referido a una nonisoterma. Los datos son reportados en una grafica como un termograma, de peso Vs temperatura, el peso perdido debido a la evaporación de residuos o solventes, una desventaja de este método es que a altas temperaturas el polímero podría descomponerse.

El TGA puede ser utilizado para caracterizar entidades desconocidas y conocidas, también es usado para determinar volatilidades de plásticos y otros aditivos.

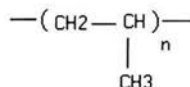
4. Desarrollo experimental.

El método empleado para injertar el cloruro de metacrililo (CMC) es el método directo, a continuación se describirá el procedimiento así como el material y equipo empleado.

4.1 Material

Se utilizaron películas de polipropileno (PP) con las siguientes medidas 5 cm de largo por 1 cm de ancho con espesor de 0.06 mm, debido a que tiene ciertas impurezas se tiene que lavar con metanol por un tiempo de 24 hr, terminando este procedimiento se procede a secar a vacío para evitar que tenga residuos del disolvente, después se colocan en una bolsa sellada para evitar algún tipo de contaminación.

Estructura del polipropileno



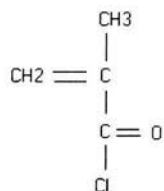
El cloruro de metacrililo se destila a vacío para eliminar impurezas, además de eliminar también el inhibidor presente, este es de la marca Aldrich con 90% de pureza, punto de ebullición 72-76°C densidad =1.114g/ml.

Formula condensada C₃H₃ClO

Peso molecular: 90.51 g/mol

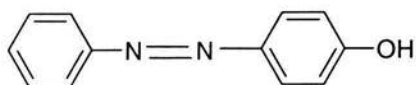
Estructura química

Cloruro de metacrililo

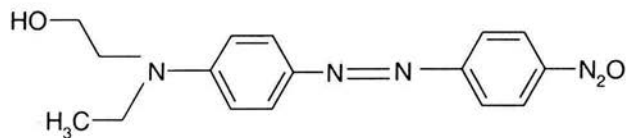


Para las reacciones de esterificación, son empleados los siguientes compuestos cromóforos, rojo disperso 1 (2-[etil[4-[(4nitrofenil)azo]fenil]amino]-Etanol y 4-fenilazofenol los que son requeridos por la marca Aldrich, con las siguientes estructuras, y se utiliza trietilamina como catalizador adquirido de la misma marca Aldrich.

4- Fenilazofenol



Rojo disperso 1



4.2 Preparación de las ampolletas y equipo empleado.

Las ampolletas a utilizar son de la marca pyrex, estas se hacen uniendo 2 tubos de diámetros distintos uno mayor que el otro con la técnica de soplado de vidrio siempre tratando de no tener fugas en la ampolleta también se utilizara una línea de vacío para desgasificar estas ampolletas, ya que se requiere extraer todo el aire contenido en estas para evitar que pudiese inhibir la reacción de injerto.

El equipo para irradiar las películas es una fuente de rayos gamma de Co-60 Gammabeam 651PT (GB651 PT) ubicada en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Este equipo cuenta con las condiciones necesarias de operación y sistema de seguridad en la instalación radiactiva.

4.3 Desgasificación de las ampolletas.

Esta técnica se utiliza para quitar el oxígeno dentro de la ampolleta considerando que puede perturbar a la hora de irradiar ayudando a la producción de homopolímero, el procedimiento de desgasificación consiste en colocar en un frasco dewar y nitrógeno líquido con la ampolleta, el sistema película-monomero y evacuando el aire dentro de la ampolleta con la ayuda de una línea de vacío descongelando con la línea cerrada para que salga el oxígeno atrapado, este procedimiento se hace repetidamente hasta observar que no burbujea el contenido de la ampolleta cerciorándonos así que esta ya no contiene aire, una vez desgasificada se procede a sellar la ampolleta con la ayuda de un soplete.

4.3.1 Preparación de las soluciones de rojo disperso 1 y 4-Fenilazofenol

Se prepara una solución de rojo disperso1, 0.05 molar en un frasco de 100 ml se colocan 1.2574 g de rojo disperso 1, se disuelve con 60 ml de diclorometano se agrega unas gotas de trietilamina.

Para la solución de 4-Fenilazofenol con concentración de 0.05 mol/l, se pesan 1.9823 g de 4-Fenilazofenol y se disuelve con diclorometano de igual forma se disuelve y se agregan unas gotas de trietilamina (esta utilizado como catalizador).

4.4 Preparación de las películas de PP-g-CMC.

Utilizaremos el método directo para injertar el monómero (CMC) este se ha descrito anteriormente.

Antes de hacer la ampollita se tiene que colocar una película de PP dentro del tubo de mayor diámetro

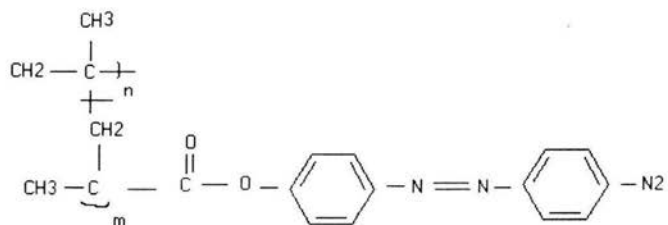
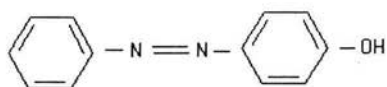
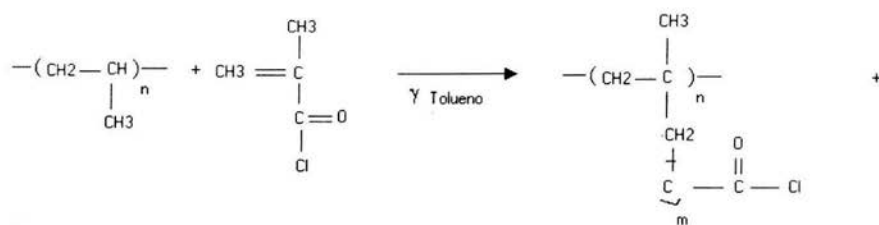
1. A la ampollita conteniendo la película de PP se le agrega cierta cantidad de cloruro de metacrilato (CMC) y otra de tolueno teniendo en cuenta que deben ser 8 ml ya que esta cantidad cubre completamente la película de PP, todo este procedimiento se hace dentro de la campana de extracción para evitar cualquier tipo de accidente .
2. Hemos encontrado que la concentración o cantidad óptima de CMC es de 60% por lo que en cantidad es 4.8 ml de CMC y con esta concentración estaremos trabajando.
3. Una vez agregado el monómero y el solvente, desgasificaremos la ampollita en la línea de vacío y se sella.
4. Se manda irradiar la muestra a una intensidad constante y con la dosis deseada.
5. Ya irradiada la muestra se abre la ampollita y se extrae la película injertada, se coloca en un frasco con agitación magnética en una solución de tolueno durante 24 hrs, esto es para quitar impurezas o trazas de homopolímero que pudieran haberse formado.
6. Se procede a la esterificación con RD1 o con 4-Fenilazofenol, se coloca la película dentro de un frasco ya sea contenido rojo disperso 1 o 4 Fenilazofenol durante 24 hrs.
7. Después de que ha sido esterificada, se lava con metanol para eliminar el rojo disperso residual.
8. Se procede a secar y pesar, por diferencia de pesos obtendremos el porcentaje de injerto

$$\% \text{ Injerto} = ((W_f - W_o) / W_o) \times 100$$

Donde : W_f = peso final y W_o = peso inicial.

9. Se caracterizan las películas injertadas, mediante IR, DSC

Mecanismo de reacción para 4-Fenilazofenol



5 RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 CMC-g-PP, ESTERIFICADO CON ROJO DISPERSO 1

Método de irradiación: Directo

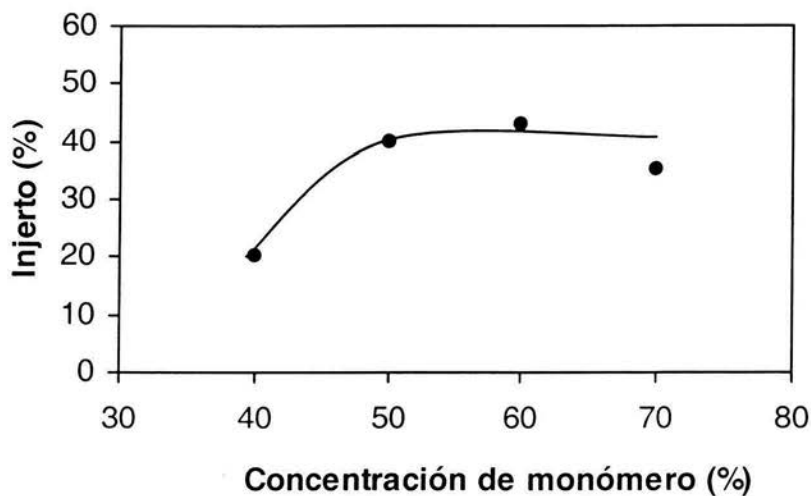
Intensidad de irradiación 4.152 KGy/hr

Temperatura de irradiación y esterificación ambiente

Disolvente: Tolueno

Dosis = 10 kGy

El objetivo de esta gráfica es encontrar la concentración óptima del monómero, entendiéndose así como el mayor porcentaje de injerto, ya que en base a esta concentración estaremos trabajando.

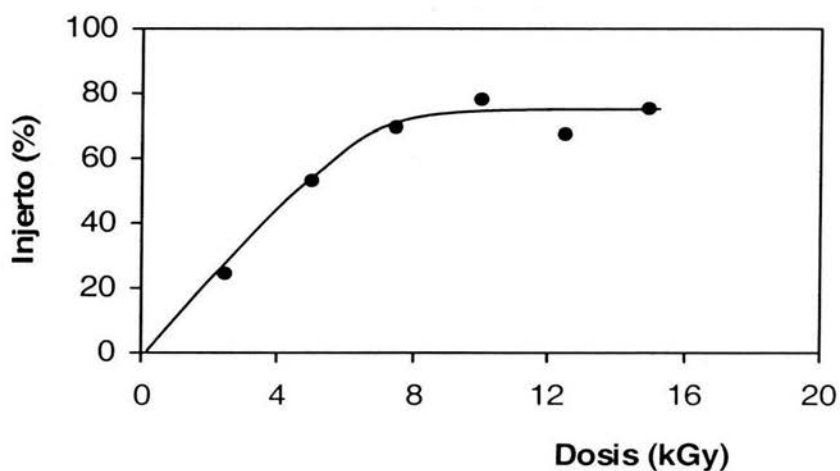


Observamos que la concentración óptima está en 60% de concentración de monómero, ya que después de esta concentración el injerto no incrementa, es decir se llega a la meseta.

CMC-g-PP, ESTERIFICADO CON ROJO DISPERSO 1

Método de irradiación: Directo
Intensidad de irradiación 4.152 KGy/hr
Temperatura de radiación y esterificación ambiente
60 % de monómero en tolueno

En esta gráfica variamos la dosis de irradiación encontrando de la misma forma que en grafica anterior de la concentración, la dosis de irradiación óptima.



En la gráfica se observa que el máximo injerto es a la dosis de 10 KGy llegando a un 80 % de injerto ya que pasando este punto el injerto se mantiene igual, llegando a la meseta.

5.1.2 CMC-g-PP, ESTERIFICADO CON 4-Fenilazofenol

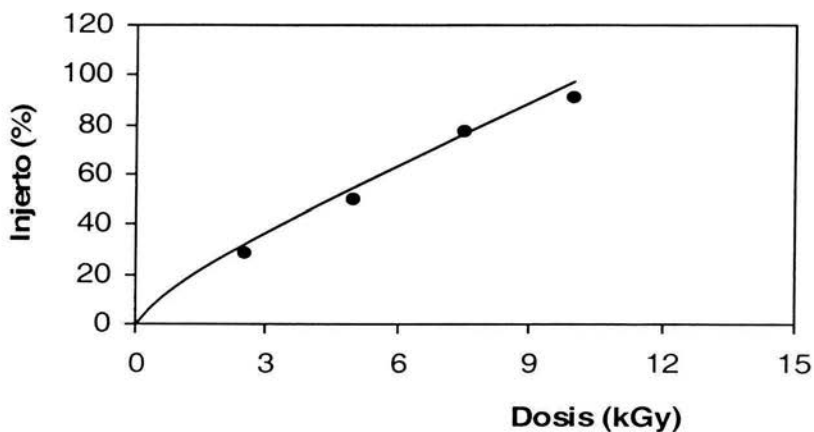
Método de irradiación: Directo

Intensidad de irradiación 4.152 KGy/hr

Temperatura de irradiación y esterificación ambiente

60 % de monómero en tolueno

Esta gráfica es para observar el comportamiento del injerto con otro cromóforo diferente observando así que el comportamiento es ascendente en todos los puntos por lo que se podría decir que el injerto es directamente proporcional a la dosis para el caso del colorante 4-Fenilazofenol.



5.2 CMC-g- PP esterificado con RD1 y 4Fenil-azofenol.

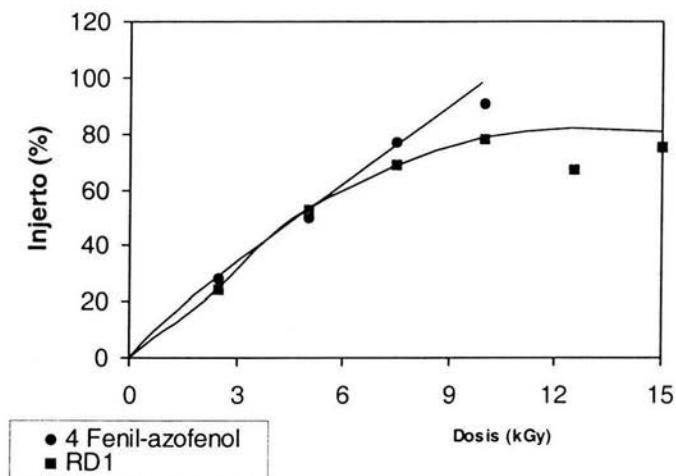
Método de irradiación: Directo

Intensidad de irradiación 4.152 KGy/hr

Temperatura de irradiación y esterificación ambiente

60 % de monómero en tolueno

Se ha graficado las dos series de los diferentes cromóforos para comparar de una manera gráfica cual es mejor en cuanto al porcentaje de injerto, podemos observar que en ambos casos el injerto es del mismo orden; es decir presentan la misma tendencia.



CMC-g- PP esterificado con 4 Fenil-azofenol.

Método de irradiación: Directo

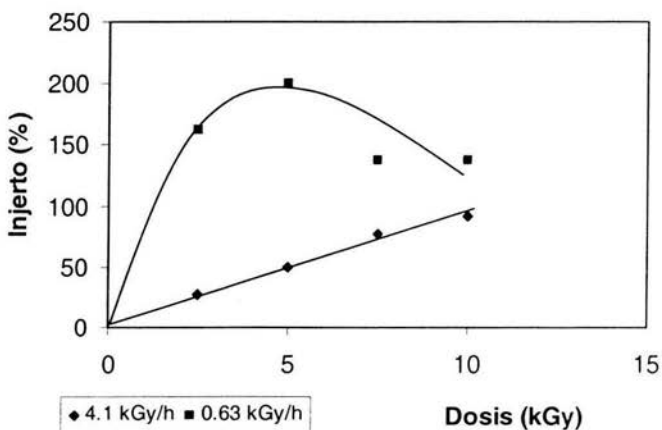
Intensidad de irradiación 4.1 KGy/h y 0.63KGy/h

Concentración de monómero 60 % en tolueno

En este caso se estudia el comportamiento de intensidad de irradiación del injerto de CMC esterificado con 4Fenil-azofenol.

Donde se observa que a menor intensidad de irradiación obtenemos un porcentaje de injerto mayor y a dosis más grandes decae pudiéndose decir que se degrada el monómero.

Concluyendo que a menor intensidad de radiación hay mayor porcentaje de injerto en el intervalo de dosis de 0 a 5 KGy



CMC-g- PP esterificado con RD1

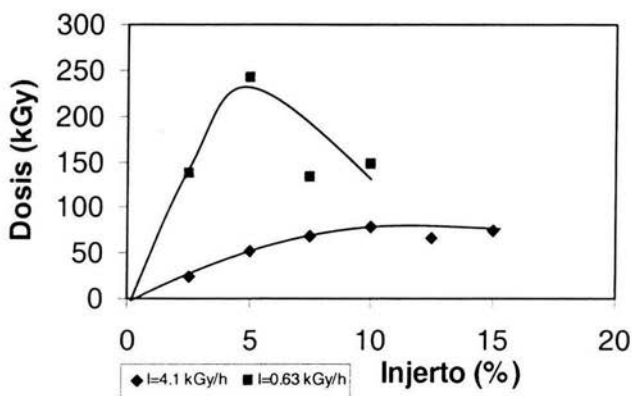
Método de irradiación: Directo

Intensidad de irradiación 4.1 KGy/h y 0.63KG/h

Concentración de monómero 60% en tolueno

Se ha graficado el injerto de CMC esterificando con rojo disperso 1, variando la intensidad de radiación, nos podemos dar cuenta de que a intensidad de radiación menor hay un mayor porcentaje de injerto llegando casi hasta un 25% tomado en cuenta que en la grafica anterior es de comportamiento similar podemos decir que si aplicamos intensidades de irradiación pequeñas obtendremos un injerto mayor en los dos diferentes tipos de cromóforos.

Esto puede deberse a que con menor de radicales por unidad de tiempo es que hay más probabilidad de difusión de la solución de monómero en la película, por otra parte a mayor dosis por unidad de tiempo algunos de los radicales formados al inicio se recombinan y no dan lugar al crecimiento de las cadenas



5.3 Pruebas de absorción de agua

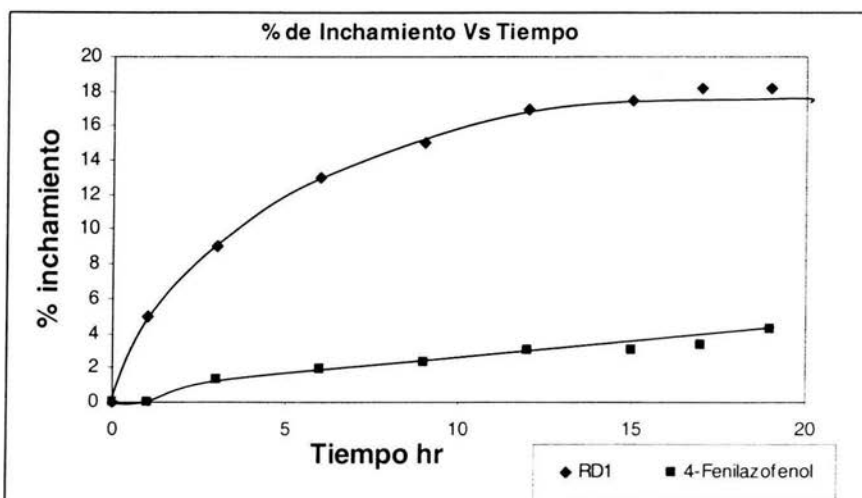
La siguiente prueba de absorción de agua fue realizada a temperatura ambiente a diferentes tiempos, esta se realiza tomando una película injertada y sumergiéndola en un frasco conteniendo agua durante tiempo; se seca con papel absorbente para quitar el exceso de agua en la superficie se pesa la película y por diferencia de pesos se obtiene el peso real absorbido hasta encontrar el hinchamiento límite; a mayor tiempo no aumentará la absorción de agua

$$\% \text{ hInchamiento} = (WF - Wo / WF) \times 100$$

WF= Peso final de la película

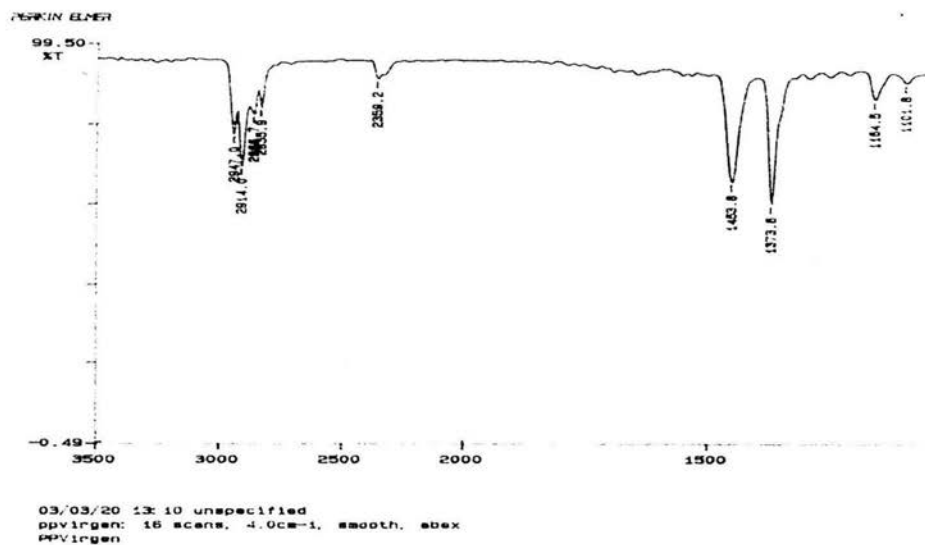
Wo = Peso inicial de la película

Se hizo la prueba para las películas, Rojo disperso 1 y 4-Fenilazofenol donde podemos observar que la película irradiada y con el compuesto cromóforo RD1 muestra una mejor absorción de agua a comparación del cromóforo 4-Fenilazofenol ya que el primero absorbe hasta un 18% mientras que el otro solo absorbe un 3% esto no indica que es un colorante menos hidrofílico



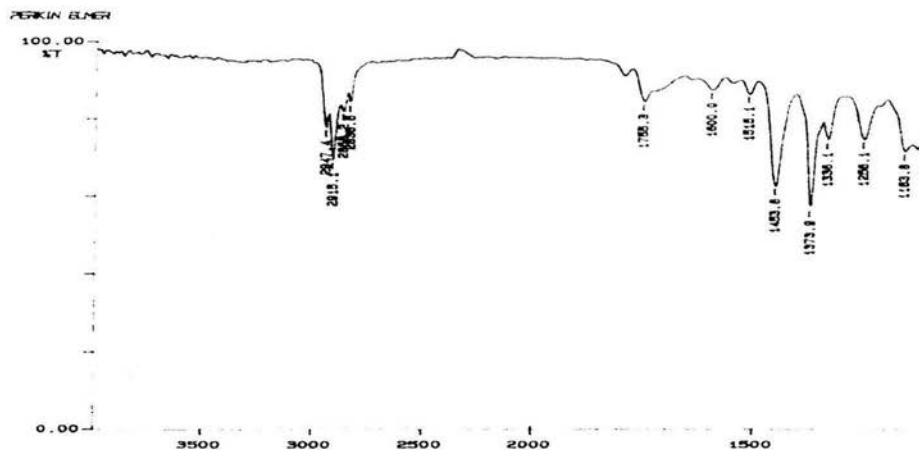
5.4 Espectros de infrarrojo (IR)

Espectro de infrarrojo correspondiente el propileno virgen



En el espectro de infrarrojo pertenecientes al polipropileno virgen (PP) se observan las longitudes de onda correspondientes a la principal huella digital que se encuentra a la longitud de orden de 2914.0 cm⁻¹ y también vemos las señales a las vibraciones de alcanos, CH₂ y CH₃ a 1453.8 y 1373.6 cm⁻¹

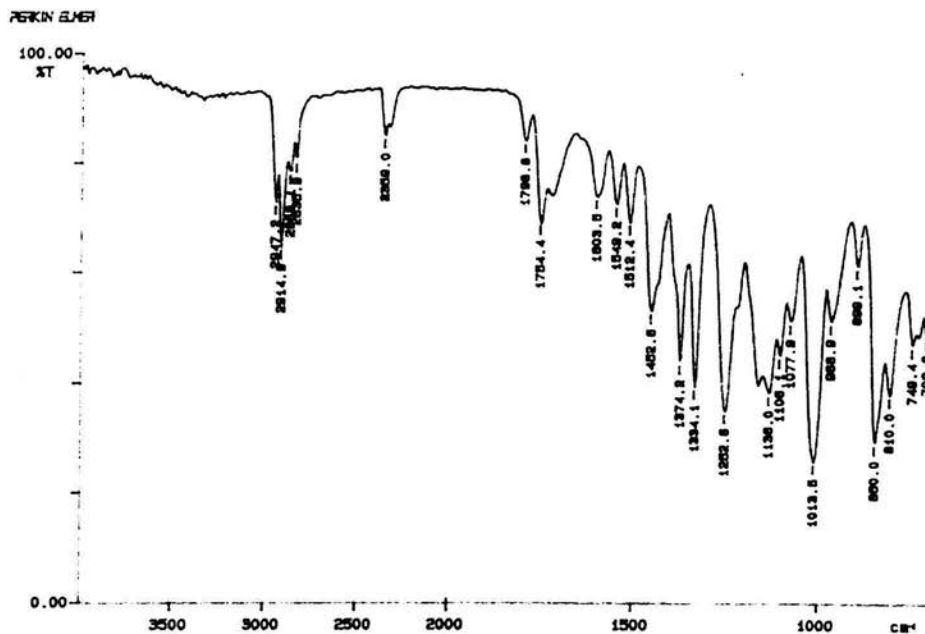
Espectro de infrarrojo del copolímero de injerto de cloruro de metacrililo injertado en polipropileno (CMC-g-PP) método directo, esterificado con rojo disperso 1, 24% injerto



03/06/12 11:59 unspecified
 rd124: 16 scans, 4.0cm-1, smooth, sbx
 Cloruro de metacrililo-g-PP 24% ester con RD1

En este infrarrojo podemos observar las vibraciones correspondientes a los grupos CH₂ y CH₃ a la longitud de onda de 1453.5 y 1373.9 cm⁻¹ también se presenta la banda del polipropileno a 2915.1 cm⁻¹, además de presentar la banda correspondiente al grupo carbonilo del metacrilato injertado a la longitud de onda 1755.3cm⁻¹, como también se observa a 1515.1 la señal de la doble ligadura debido al grupo azo

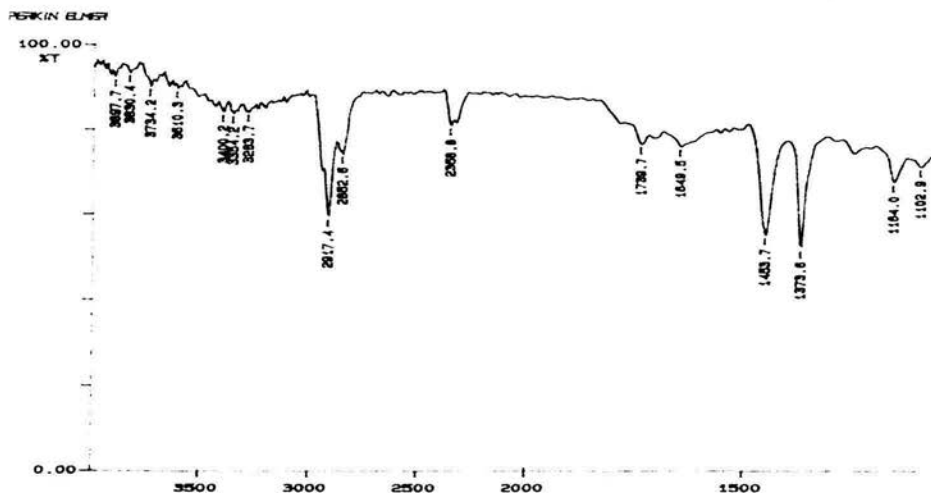
Infrarrojo correspondiente al copolímero de injerto CMC-g-PP, esterificado con rojo disperso 1 método directo, 69% injerto



03/06/12 12:03 unspecified
rd188: 16 scans, 4.0cm-1, smooth, abex
cloruro de metacrilato-g-pp est RD1 (69%)

En este infrarrojo se observan las huellas correspondientes al alcano CH₂, CH₃ y del propileno a las longitudes de onda 1374.2, 1334.1 y 2914.9 cm⁻¹ también encontramos las señales del grupo carbonilo a 1754.4 cm⁻¹ y las correspondientes al grupo aza a la longitud de 1512.4 cm⁻¹

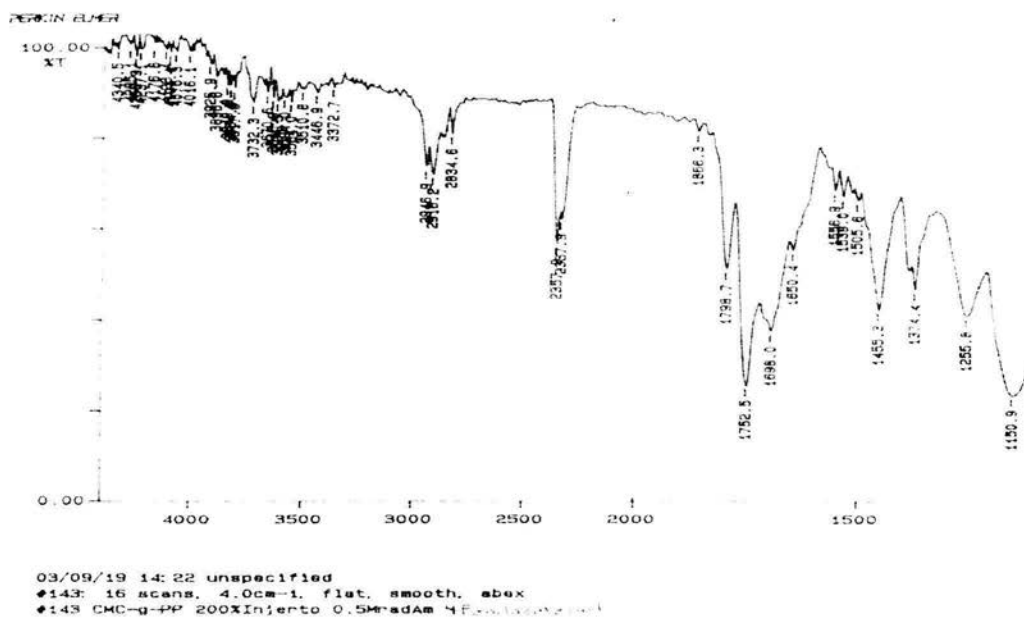
Infrarrojo correspondiente al copolímero de injerto CMC-g-PP, esterificado con el cromóforo 4-fenilazofenol método directo, 28% de injerto



03/06/12 12:17 unspecified
 4fa28: 16 scans, 4.0cm-1, smooth, abex
 Cloruro de metacrilato-g-PP 28% (4fenil azofenol)

El infrarrojo muestra las señales encontradas en el polipropileno virgen que son para alcanos CH₂, CH₃ a 1453.7 y 1373.6 y las correspondientes al polipropileno a 2917.4 cm⁻¹ para este infrarrojo también se observan las señales del grupo carbonilo a 1739.7 cm⁻¹ y a 1649.5 cm⁻¹ la señal de la doble ligadura del grupo azo perteneciente al cromóforo 4-fenilazofeno, lo cual conforma el injerto del CMC en el PP y su esterificación con el cromóforo correspondiente

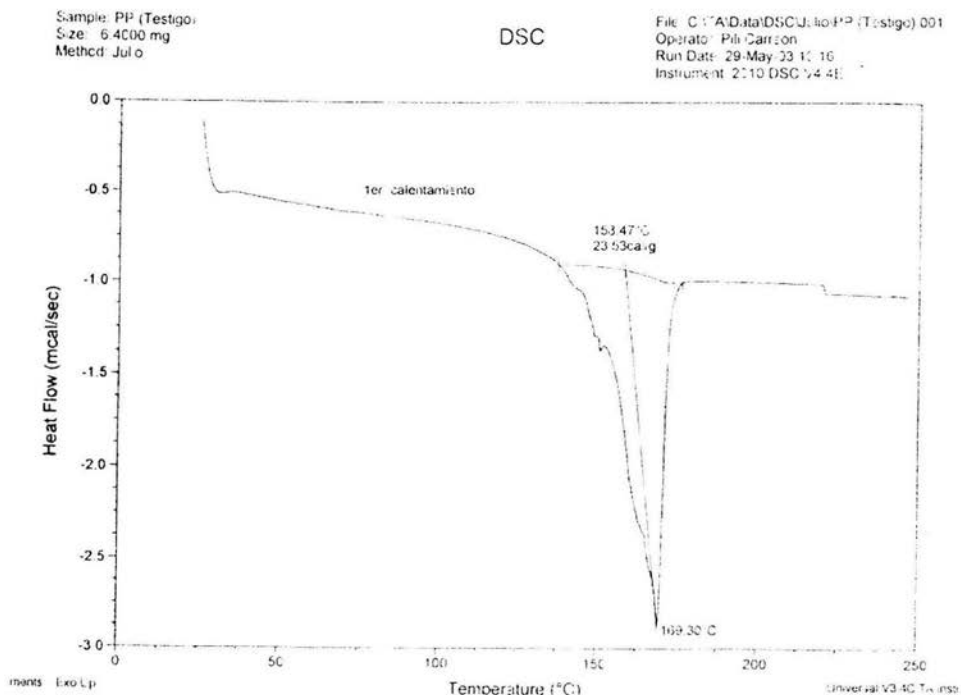
Infrarrojo correspondiente al copolímero de injerto CMC-g-PP, esterificado con el cromóforo 4-fenilazofenol método directo, 200% de injerto



En el presente infrarrojo se muestra las vibraciones del grupo alcano CH₂, CH₃ a la longitud de onda de 1455.3 y 1374.4 cm⁻¹ además de la vibración representante del polipropileno a 2918.2 cm⁻¹, también se muestran las que representan al copolímero de injerto que son el grupo carbonilo a la longitud de onda 1752.5 cm⁻¹ como así se observa la vibración de la doble ligadura a 1505.6 cm⁻¹

5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO PARA EL POLIPROPILENO VIRGEN PRIMER CALENTAMIENTO



Como se muestra en el (DSC) el polipropileno presenta un punto de fisión en $169.30\text{ }^{\circ}\text{C}$, se tiene reportado en la literatura un temperatura de transición vítrea de -17°C

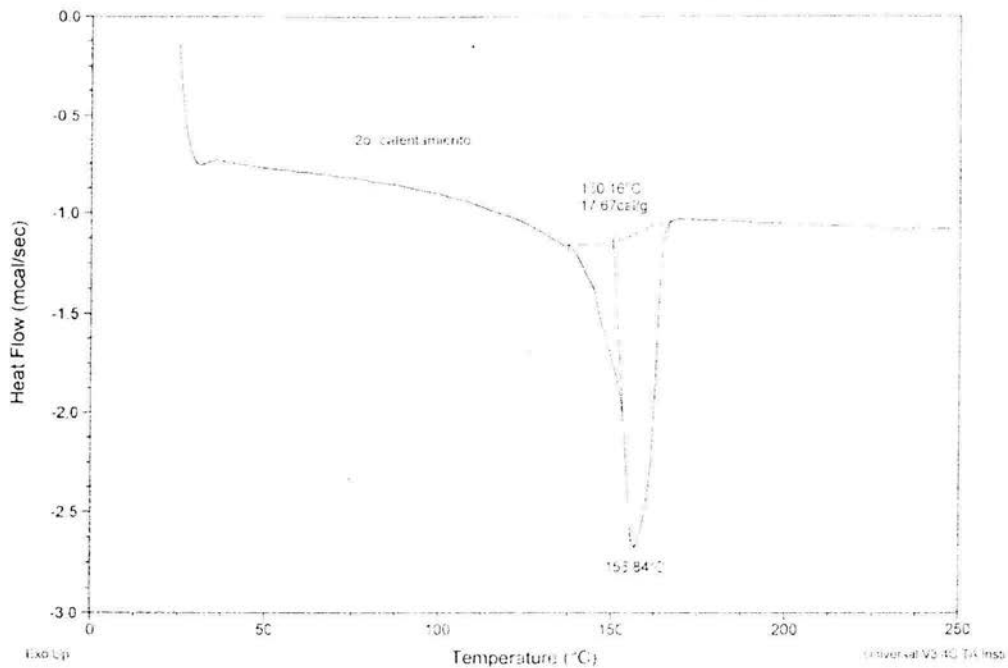
El polipropileno es un material flexible y con buenas propiedades mecánicas así como también tiene un alto consumo a nivel mundial

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO PARA EL PROPILENO VIRGEN SEGUNDO CALENTAMIENTO

Sample: PP (Testigo)
Size: 6.4000 mg
Method: Julco

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Julco\PP (Testigo) 001
Operator: Pili Carrion
Run Date: 28-May-03 10:16
Instrument: 2010 DSC V4.4E



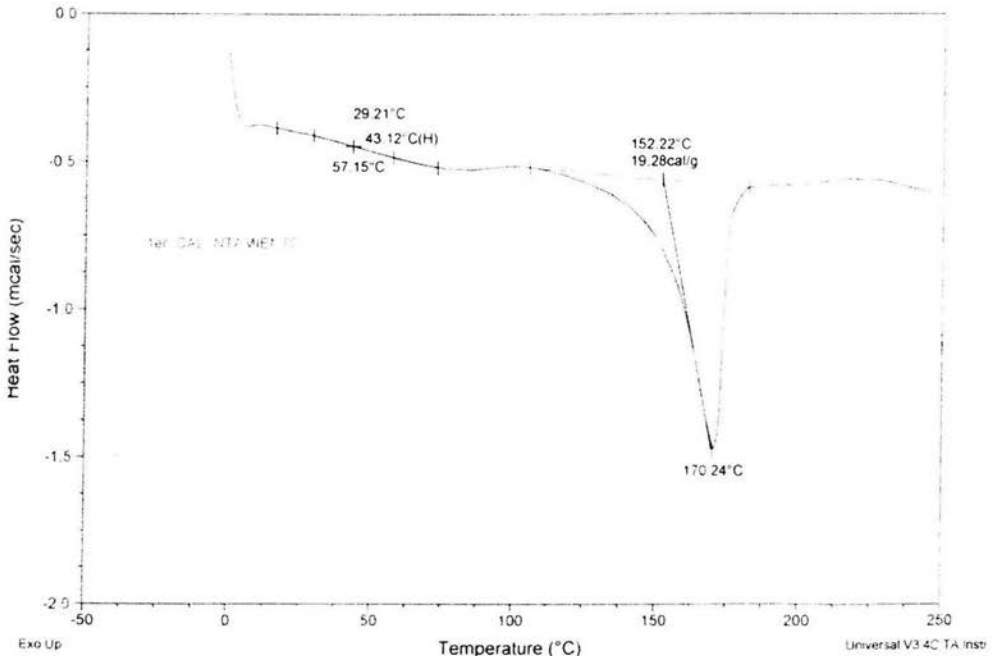
Se muestra el DSC para el polipropileno virgen en el segundo calentamiento, el punto de fusión a disminuido ya que se han acomodado las cadenas ocasionando la disminucion de este, encontrándose a 156.84 °C lo que muestra que ha disminuido 12.46 °C del primer calentamiento.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO PARA EL COPOLÍMERO CMC-g-PP ESTERIFICADO CON ROJO DISPERSO 1 MÉTODO DIRECTO, 35 % INJERTO. PRIMER CALENTAMIENTO.

Sample: Cloruro de Metacrilato-g-PP
Size: 5.0000 mg
Method: Memo
Comment: D=1 Mrad Con Mon=70% 34.58% Injerto

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Olga\CMac_g_PP_1Mrad
Operator: Pili Carreon
Run Date: 2-Jun-03 18:27
Instrument: 2010 DSC V4.4E



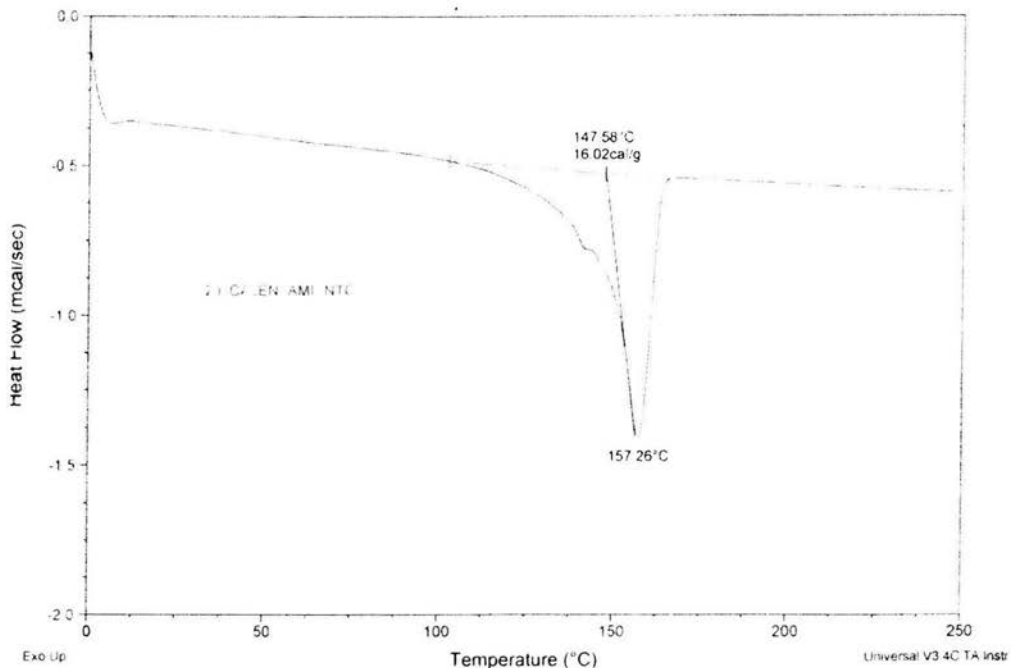
El DSC muestra dos cambios termicos uno a 57.15 °C y el segundo a 170.24 °C el primero se debe a la tg del metacrilato del rojo disperso 1 injertado en el polipropileno que le da diferentes propiedades y el segundo al punto de fusión del mismo polipropileno.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO PARA EL COPOLÍMERO CMC-g-PP ESTERIFICADO CON ROJO DISPERSO 1 MÉTODO DIRECTO 35 % INJERTO, SEGUNDO CALENTAMIENTO

Sample: Cloruro de Metacrilato-g-PP
Size: 5.0000 mg
Method: Memo
Comment: D=1 Mrad Con Mon=70% 34 58 % Injerto

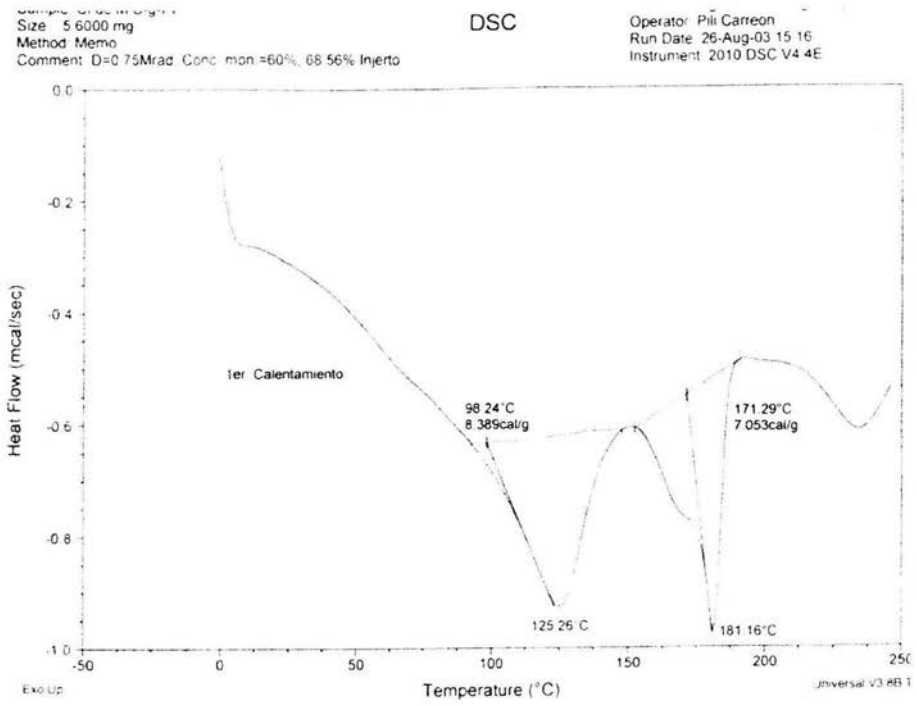
DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Oiga\CMac_g_PP_1Mrad
Operator: Pili Carreon
Run Date: 2-Jun-03 18:27
Instrument: 2010 DSC V4.4E



En este segundo calentamiento solo se observa un punto de fusión pero éste se ubica a 157.26 °C por lo que se muestra que ha disminuido a comparación del primer calentamiento debido al acomodo de las cadenas injertadas en el copolímero, no se observa la tg del acrilato.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO PARA EL COPOLÍMERO CMC-g-PP ESTERIFICADO CON ROJO DISPERSO 1 MÉTODO DIRECTO 69% INJERTO, PRIMER CALENTAMIENTO



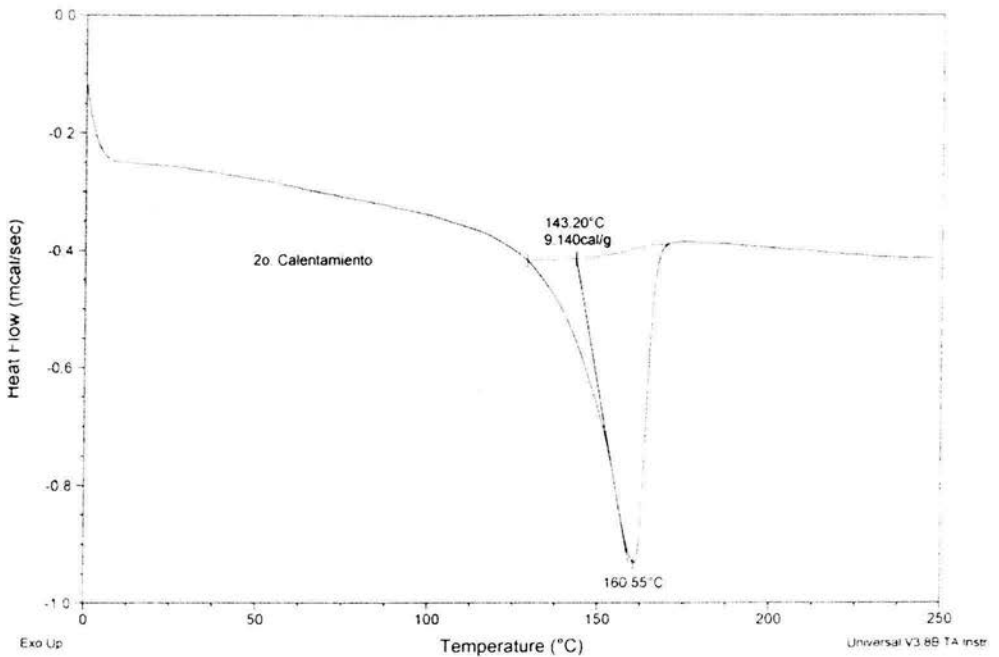
El DSC para el copolímero de injerto con un 69 % de injerto presenta dos transiciones térmicas al igual que el DSC anterior pero en esta a temperaturas diferentes a 125.26 °C y el segundo a 181.16°C las cuales no correspondiente al tg del acrilato al punto de fusión del RD 160-162 ni el punto de fusión del PP≅172. Las diferencias corresponden a un nuevo sistema por lo cual no conserva las propiedades de cada uno de ellos.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO PARA EL COPOLÍMERO CMC-g-PP ESTERIFICADO CON ROJO DISPERSO 1 MÉTODO DIRECTO 69% INJERTO, SEGUNDO CALENTAMIENTO

Sample: C1 de M.C-g-PP
Size: 5.6000 mg
Method: Memo
Comment: D=0.75Mrad, Conc. mon =60%, 68.56% Injerto

DSC

File: C:\01gal\C1 de M.C-g-PP (0.75Mrad) 001
Operator: Pili Carreon
Run Date: 26-Aug-03 15:16
Instrument: 2010 DSC V4.4E



En este segundo calentamiento el DSC muestra solo un punto de fusión que aproximadamente corresponde al polipropileno siendo esta de 160.55°C como se puede ver es menor al encontrado en el propileno virgen ya que se trata de un sistema diferente.

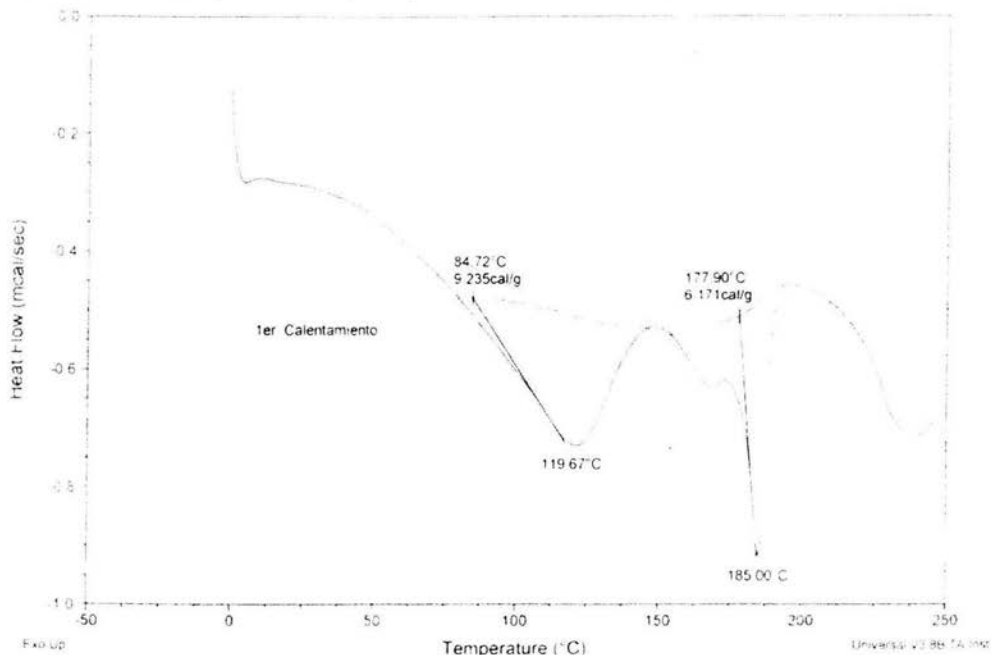
No se observa el mismo DSC que en el primer calentamiento ya que hubo reacomodo que hace desplazar la T_g y el T_m del RD

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO PARA EL COPOLÍMERO CMC-g-PP ESTERIFICADO CON 4-FENILAZOFENOL, MÉTODO DIRECTO 91% INJERTO, PRIMER CALENTAMIENTO

Sample: Cloruro de M.C-g-PP
Size: 4.9000 mg
Method: Memo
Comment: D=1Mrad, 91% Injerto, Conc = 60% (Amarillo)

DSC

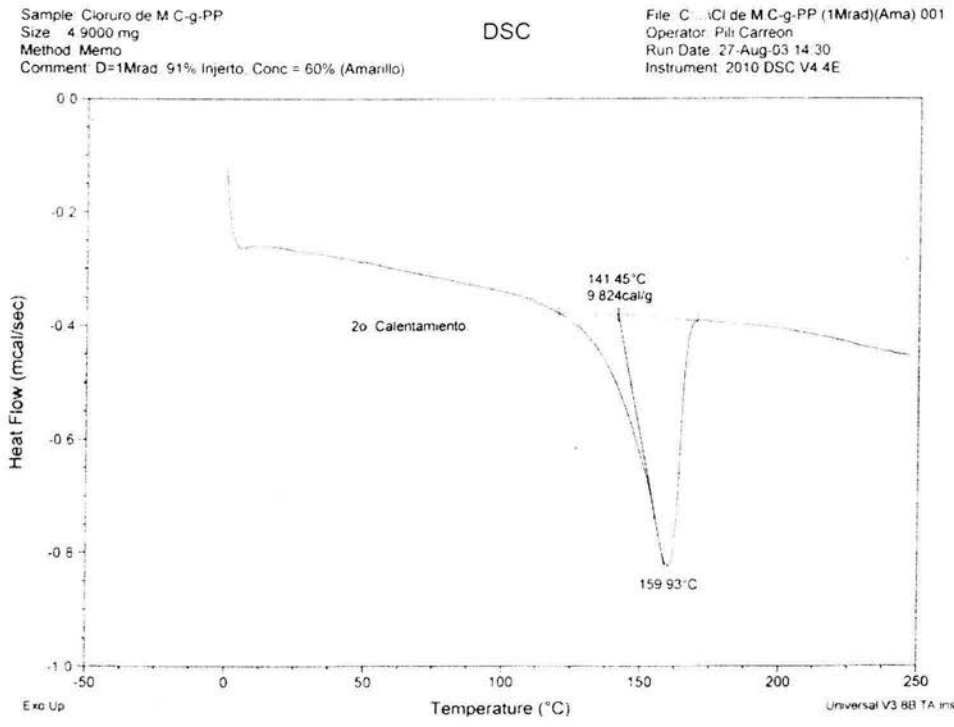
File: C:\Clide M.C-g-PP (1Mrad)(Ama) 001
Operator: Pili Carreon
Run Date: 27-Aug-03 14:30
Instrument: 2010 DSC V4.4E



El DSC del copolímero de injerto CMC-g-PP esterificado con el cromóforo 4-fenilazofenol presenta en el primer calentamiento dos cambios térmicos, uno a 119.67 °C y otro a 185.0 °C.

Se puede decir que el primero se debe a la presencia de la cadena injertada de 4-fenilazofenol y al segundo correspondiente al polipropileno pero ya que sufre algunos cambios en su estructura se desplaza hasta un punto de fusión de 185.0°C de igual forma que paso con el polipropileno injertado con el cromóforo rojo disperso 1 que tendió a subir su temperatura de fusión esto se debe también a un relativo alto porcentaje de injerto

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO PARA EL COPOLÍMERO CMC-g-PP ESTERIFICADO CON 4-FENILAZOFENOL, MÉTODO DIRECTO 91% INJERTO, SEGUNDO CALENTAMIENTO



El DSC para este segundo calentamiento solo presenta un cambio térmico a 159.93 °C, ya que en el anterior calentamiento hubo un ordenamiento de las cadenas por lo que en este solo se muestra uno y eso es debido al polipropileno pero con cambios en la estructura ya que el punto de fusión difiere en el punto de fusión del polipropileno virgen en segundo calentamiento ($T_m = 157\text{ °C}$).

CONCLUSIONES

Se Logro con éxito la síntesis del copolímero injerto del cloruro de metacrililo sobre polipropileno (CMC-g-PP) como se había propuesto. Se encontraron las condiciones óptimas como: concentración de monómero (60% en volumen), empleando como disolvente tolueno así como la dosis e intensidad de radiación.

Para el caso del injerto en función de la dosis de irradiación encontramos que a 10 kGy es el máximo porcentaje de injerto, encontrando 74% para el caso de cromóforo rojo disperso 1 (RD1) y para el cromóforo 4-fenilazofenol el porcentaje obtenido es más alto a dosis de 10 kGy un 91 % de injerto en el copolímero.

En el caso de diferentes intensidades de radiación: 4.1 kGy/h y 0.63 kGy/h obtuvimos que a menor intensidad de irradiación aumenta el porcentaje de injerto hasta un 200 % en un intervalo de dosis de 0 a 5 kGy para los dos cromóforos, que podrá deberse a una degradación del sistema probablemente en la unión ester, o a que el cloruro de metacrililo a esta dosis se encuentra injertado en el interior de la muestra, de difícil acceso para su esterificación en el cromóforo.

Para efectos de caracterización se realizaron infrarrojos del PP virgen e injertado a diferentes porcentajes de injerto; se encontró en estos que los injertos esterificados con RD1 presentan cambios en la estructura ya que tienen señales de longitudes de onda de los grupos carboxilo y la doble ligadura que representan el grupo azo contenidos en el cromóforo; a mayor porcentaje de injerto estas se van haciendo mas evidentes.

Estas señales también la presenta el copolimero esterificado con 4-fenilazofenol ya que presenta una similar estructura que el RD1 teniendo también las señales del grupo carboxilo y las de la doble ligadura.

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) nos indica para los dos cromóforos utilizados, corrimiento en sus transiciones ya que se trata de un nuevo sistema se puede decir que estos cambios son debidos a las propiedades de los cromóforos, en el segundo calentamiento hay un reacomodo de las moléculas por lo que solo se ve un pico pero a diferente punto de fusión con respecto al PP virgen. El punto de fusión de los copolimeros de injerto disminuye entre 10 y 12 °C.

En el caso del hinchamiento se observó que se alcanza el máximo a 20 horas

Con lo anterior se puede decir que se cumplieron los objetivos de la presente tesis, ya que se logro la síntesis de los nuevos copolimeros de injerto funcionales con compuestos (cromóforos)

IV. Bibliografía

1. Química Orgánica de Metano a Macromoléculas .
John D. Roberts Ross Stewart. Marjokie C. Caserio
Fondo Educativo Interamericano, S.A.
2. Química Orgánica 2ª Edición
L.G.Wade, Jr
Pretice-Hall Hispanoamérica, S.A.
3. Características Físicas de los Polímeros
Angulo Sánchez Ed. Limusa Noriega Editores.
4. Polímeros, Estructura Propiedades y Aplicaciones
Ureta Baron Ernesto
Ed. Limusa
5. Introduction to polymer Science
Sperling H
2nd Ed John Wiley and Sons. USA
6. Introduction to polymer Science
Sperling H
2nd Ed John Wiley and Sons. USA
7. Introducción a la Química Orgánica de los Polímeros
Raimond B. Seymour, Charles E. Carfraher Jr
Ed. Reverté, S. A.
8. New Concepts in polymers Science
V. S. Ivanor
Series editor C. R. H. J. de Jonga
9. Neftali Cabrera Cruz Tesis de Licenciatura
Facultad de Química UNAM México (2001)
10. Neftali Cabrera Cruz Tesis de Licenciatura
Facultad de Química UNAM México (2001)
11. The effects of radiation on hight – technology
Polymers
ELSA REICHMANIS, James H. O Donnell

12. Radiaciones Ionizantes
Jose Miguel Gamboa Loyarte, Ed. Alambra, S. A.
13. Nuclei and Radioactivity
Gregory R. Choppin
W. A Benjamin, INC N. York
14. Química Orgánica
Robert L. Caret, Harla México
15. Principles of Polymerization 3rd Ed.
George Odian
John Wilwy and Sons INC
16. Física, Serway R.
Mc Graw Hill México.
17. Polymer For Second order Nonlinear Optics, ACS Symposium Series 601.
ACS. Washington, DC.
Geoffrey A., Kennet D.
18. Polymers for Electronic and Photonic applications.
Wong C.
Academic Press, INC. USA.
19. Functional Monomers and Polymers.
Takemoto K., et
Marcel Dekker, INC USA
20. Macromolecules
Beecher J., et al, (1994)
21. Appl. Phys. Lett.
Schildkraut J.
22. Chem Mater .
Jin Y., et al, (1992)
23. Radiation Processing of Polymers
Singh A.,m Silñverman J.
Hanser Publishers. Germany.

24. Química Orgánica
Robert L. Caret, Harla México
25. Ensayo y Caracterización de los polímeros
- 26 Malcolm P. Stevens, Polymer Chemistry Second Edition and introduction.
Oxford University Press