

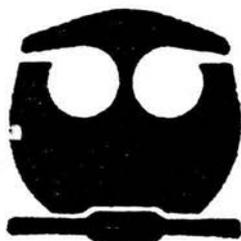


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

Funcionalización de PP y PET con cloruro de acrililoilo,
esterificado con un grupo cromóforo (4-fenilazofenol).

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
GUILLERMO GAYTAN BOLAÑOS



MEXICO, D. F.

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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

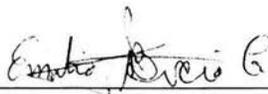
Jurado asignado:

Presidente Prof. Joaquín Palacios Alquisira
Vocal Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado
Secretario Prof. Emilio Bucio Carrillo
1er Suplente Prof. Juana Judith Chávez Espin
2do Suplente Prof. Eduardo Vivaldo Lima.

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

Asesor.

Dr. Emilio Bucio Carrillo



Sustentante.

Guillermo Gaytán Bolaños





**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

Resumen.

Funcionalización de PP y PET con cloruro de aciloilo, esterificado con un grupo cromóforo (4-fenilazofenol)

Por

Guillermo Gaytán Bolaños

En este trabajo se realizó la síntesis de nuevos copolímeros de injerto de cloruro de aciloilo en polipropileno (PP) y polietilentereftalato (PET), por medio de radiación gama; en ambos copolímeros se esterificó con 4-fenilazofenol. El injerto se desarrollo por el método de irradiación directa e irradiación en presencia de vapor, ambos sistemas irradiados en vacío. Para lo cual se estudió el efecto de la dosis de irradiación. Se efectuó la caracterización mediante DSC, FTIR-ATR y pruebas de hinchamiento.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Guillermo Gaytán
Bolaños

FECHA: 17- febrero - 2004

FIRMA: 

Agradecimientos.

Gracias Dios por haberme dado fuerzas para dar un paso más en mi vida.

Gracias Padres por darme el ser y brindarme todo el apoyo necesario en mi existencia.

A ti Universidad por darme todas las herramientas necesarias.

A todos aquellos que me brindaron su amistad.

Isaac, Xelhua, Dani, Enedina, Manto, Omar, Julia, Arturo, Emilio, Mario, Alicia, Israel, Ariadna, Manuel, Arcelia, Blanca, Hiram, Chano, Talis, Mariza, Itzel's, Chantilli, Plus, Regan, Noni, Lobo, Fernando, Juana, Pow, Frank, Chou, Edgar, Beto, Maruri, Toño, Susana, Iaraset, Carlos, Came, Andrea, Donatelo Pilipini, Chumas, Pill, Pelón, Angel, Shagui, Chino, Choco, Valter, Ariel, Lucas, Marco, Juanito, Sinoe, Hector, Jazmin, Manuel, Neto, Junior, Bernardino, Joe, Magadan, Cristian, Melchor, Gaspar, Morgo.

Al Dr. Emilio Bucio Carrillo por todo su apoyo y paciencia en la elaboración de esta Tesis.

A todo el personal del Instituto de Ciencias Nucleares en especial para Saúl por su colaboración en el laboratorio, Sr. Ham por su ayuda en la elaboración de las ampollitas de vidrio y al Físico Francisco Ramírez por su apoyo en la fuente de irradiación, al Sr. José Rancel del Taller y al Físico Antonio Ramírez de computo.

Y a todos aquellos que lucharon y luchan por una educación para todos.

Esta tesis forma parte del proyecto DGAPA IX104004

INDICE

Capítulo I	
➤ Introducción	2
Capítulo II	
➤ Objetivos	5
Capítulo III	
➤ Generalidades	7
3.1 Radiactividad	7
3.1.1 Tipos de radiaciones.....	7
3.1.2 Interacción de radiaciones nucleares con la materia	8
3.1.3 Ionización específica	8
3.1.4 Trayectoria de partículas.....	9
3.2 Interacción electromagnética	10
3.2.1 Efecto fotoeléctrico.....	10
3.2.2 Efecto Compton.....	10
3.2.3 Producción de pares.....	11
3.2.4 Absorción de rayos γ	11
3.3 Producción de radiactividad	11
3.3.1 Reacciones nucleares.....	12
3.4 Polímeros	13
3.4.1 Mecanismos de polimerización.....	14
3.4.2 Polimerización por radicales libres	14
3.4.3 Polimerización viviente.....	15
3.4.4 Polimerización viviente por radicales libres	15
3.4.5 Copolímeros.	17
3.5 Óptica	19
3.5.1 Ondas.....	20
3.5.2 Espectro electromagnético	20
3.5.3 Ondas planas	21
3.5.4 Índice de refracción.....	23
3.5.5 Principio de Fermat.....	23
3.5.6 Estigmatismo.....	24
3.5.7 Teoría cuántica de emisión y absorción de la luz	24

3.5.8 Teoría de Bohr	25
3.5.9 Absorción de la luz.....	27
3.5.10 Luz lineal polarizada	28
3.5.11 Electro óptica	28
3.6 Óptica no lineal.....	29
3.6.1 Medio óptico no lineal.....	29
3.6.2 Ecuación de onda no lineal.....	31
3.6.3 La interacción entre la luz y la materia	31
3.6.4 Polarización.....	31
3.6.5 Polarización no lineal	32
3.6.7 Polarización no lineal de segundo orden	32
3.6.8 Mezcla de ondas como un proceso de interacción de fotones	33
3.6.9 Donador-Aceptor.....	33
3.6.10 Ensamble de polímero--cromóforo para óptica no lineal	34
3.7 Colorantes	35
3.7.1 Cromóforos	35
3.8 Caracterización.....	37
3.8.1 FT-IR espectroscopía de polímeros.....	37
3.8.2 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	41
Capítulo IV	
➤ Desarrollo experimental.....	47
4.1 Desarrollo experimental.....	47
4.1.1 Reacción con PP	47
4.1.2 Reacción con PET.....	48
4.2 Injertos.....	48
4.2.1 Método de irradiación directo	50
4.2.2 Método directo en presencia de vapor	50
4.3 Caracterización.....	51
4.3.1 Pruebas de aumento de espesor.....	51
4.3.2 Pruebas de hinchamiento	52
4.3.3 Espectroscopía de infrarrojo	52
4.3.4 Pruebas de Calorimetría Diferencial de Barrido.....	53

Capítulo V

➤ Resultados y discusiones	55
5.1 Efecto de la dosis de irradiación en el injerto	55
5.2 Incremento de espesor	62
5.3 Pruebas de hinchamiento.....	65
5.4 Caracterización.....	67
5.4.1 Espectros de Infrarrojo	67
5.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	74

Capítulo VI

➤ Conclusiones	80
➤ Anexo propiedades de los materiales.....	82
➤ Bibliografía	85

Introducción

Capítulo 1

Capítulo 1

INTRODUCCION.

En la actualidad se esta viviendo una revolución tecnológica en el área de las comunicaciones, ya que cada día las necesidades de comunicación exigen una mayor velocidad, lo que se esta logrando con la reducción de los equipos de comunicaciones gracias a la microelectrónica y con los nuevos materiales que se han desarrollado sobre todo en el área de los polímeros.

Estos cambios se están logrando principalmente cambiando la forma de transportar la información, al cambiar el uso del electrón por el fotón, lo que indudablemente requiere ya no de materiales que conduzcan la electricidad sino de materiales que sean capaces de transportar la luz esto es los llamados materiales fotoconductores. Para llevar acabo esto se requiere de una nueva tecnología para convertir señales eléctricas en señales ópticas y viceversa, además de materiales que sean capaces de transportar la luz lo que en la actualidad se realiza por medio de la fibra óptica, al cambiar el electrón por el fotón se requieren de una gran cantidad de materiales fotoconductores.

En este trabajo se presenta una técnica para obtener un material polimérico fotoconductor el cual podría ser utilizado en la construcción de circuitos fotonicos, en holografía, y en sistemas de almacenamiento de información.

Esto se puede lograr con un material que se encuentre dopado con un grupo cromóforo, ya que este último es un elemento sensible a la luz.

Lo que se presenta en este trabajo es una técnica para hacer un material con estos elementos.

La técnica consiste en lo siguiente; en una matriz de polipropileno (PP) o Polietilentereftalato (PET), (que servirá como soporte de nuestro material fotoconductor) se injerta cloruro de acrilóilo, por irradiación gamma, para ello se irradian películas de la matriz, en una solución de cloruro de acrilóilo y se esterifica posteriormente con el colorante 4-fenilazofenol, que es el elemento cromóforo.

Para determinar si se obtuvo el material deseado se realizó un estudio de espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR) y de UV-VIS, además de calorimetría diferencial de barrido (DSC), y microscopio de luz polarizada.

Además se realizó un estudio de la cantidad de injerto a diferentes concentraciones y a diferentes intensidades de radiación, acompañado con pruebas de aumento de espesor y porcentaje de hinchamiento de las películas obtenidas.

De acuerdo con lo anterior se establecieron los siguientes objetivos:

Objetivos

Capítulo II

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS.

- Encontrar las condiciones óptimas para la síntesis del copolímero de injerto cloruro de acrililo en la matriz polimérica de PP y PET.
- Encontrar la dosis y la intensidad de radiación optima para lograr la mayor cantidad de injerto
- Realizar la síntesis del copolímero de injerto por los métodos de irradiación directa e irradiación indirecta en presencia de vapor.
- Realizar pruebas de hinchamiento con los copolímeros de injerto para tener una idea del tamaño de las cadenas injertadas.
- Caracterizar las películas de injerto por medio de espectroscopia de infrarrojo.
- Encontrar la respuesta de nuestro material a los cambios de temperatura, por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Capítulo III
Generalidades

CAPÍTULO 3

GENERALIDADES.

3.1 Radiactividad.

La radiactividad fué descubierta en 1896 por Henry Becquerel, como consecuencia del descubrimiento de los rayos X por Roentgen, al estar trabajando con una sal de Uranio. Aunque el termino radiactividad aparece un año después en una publicación del Pierre y Marie Curie.

Con el descubrimiento de la radiactividad se crean nuevas disciplinas científicas, Radioquímica, Química de Radiaciones, Química Nuclear, Física Nuclear, Ingeniería Nuclear, Física de Neutrones, Medicina Nuclear, Radiobiología y Seguridad Radiológica.

La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares, o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar al mismo tiempo un intercambio de energía. Cuando se da este proceso la materia sufre de un decaimiento radiactivo.

Un elemento en la naturaleza puede tener un decaimiento radiactivo espontáneamente y al azar independientemente de factores externos como puede ser su estado químico, presión o temperatura.

3.1.1 Tipos de radiaciones.

Las radiaciones del núcleo se dividen principalmente en 4 especies principalmente:

1. **Partículas α** : Es la liberación de dos neutrones y dos protones, los cuales pueden ser considerados como núcleos de helio.
2. **Partículas β** : Son partículas de masa aproximada a la de un electrón que presentan una carga negativa cuando del núcleo se emite un electrón, aumentando la carga positiva al transformar

un neutrón en un protón o positiva cuando un protón se transforma en neutrón y se emite una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva, un positrón. Con esto el número atómico decrece una unidad y el elemento se corre un lugar a la izquierda de la tabla periódica.

3. **Emisión de neutrones:** Se producen en eventos de fisión nuclear de metales pesados o por ciertas reacciones características, aquí el átomo no cambia su número atómico y su masa disminuye en una unidad de masa atómica (u.m.a.) por cada neutrón emitido.
4. **Rayos γ :** Son radiaciones electromagnéticas de mucha energía, que son producidas por la transición entre niveles de energía del átomo. A menudo se les llama fotones cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer.

3.1.2 Interacción de las radiaciones nucleares con la materia.

En el vacío las radiaciones se mueven indefinidamente, pero en un medio sólido, líquido o gaseoso, terminan siendo adsorbidos, lo que origina que en los átomos se de una ionización dependiendo de la cantidad y el tipo de la radiación.

3.1.3 Ionización específica.

Cuando la radiación incide sobre un electrón de los átomos que atraviesa, una cantidad de energía es transferida al electrón el cual es disparado del átomo en forma de un ión negativo. El átomo permanece como un ión positivo y en esta forma se forma un par de iones. La radiación específica para cualquier radiación, es definida como el número de pares iónicos producidos por cada milímetro de trayectoria en un medio dado.

Las radiaciones pueden influir sobre el núcleo que es lo que produce una reacción nuclear, pero si consideramos que el núcleo del átomo es diez mil veces menor que el átomo es mucho menos probable que ocurra este evento.

3.1.4 Trayectorias de Partículas.

Partículas α : Debido a su tamaño y peso estas partículas despiden al electrón sin desviar su trayectoria lo que le hace formar una gran cantidad de pares iónicos en una distancia muy corta, al entregar toda su energía en todas las colisiones que se dan en tan corta distancia.

Para poder determinar la distancia que una partícula α emitida recorrerá en un medio se tiene la siguiente ecuación.

$$L = \frac{E\alpha}{N_{pi} * E_p}$$

donde :

L = Longitud de la trayectoria en mm

$E\alpha$ = Energía de la partícula α en eV

N_{pi} = Número de pares iónicos producidos por la coalición en
 $\frac{par.ionico}{mm}$

E_p = Energía perdida de la partícula α por cada par iónico
producido en $\frac{eV}{par.ionico}$

Para poder determinar el alcance de una partícula en un medio se tiene la siguiente ecuación.

$$A_M = 0.519E^{\frac{3}{2}}$$

donde:

A_M = Alcance de las partículas α en cualquier medio expresado en
unidades de $\frac{mg}{cm^2}$

E = Energía de las partículas α en el MeV.

Trayectoria de las partículas β

Las partículas β al ser más pequeñas y ligeras causan una ionización específica menor y su trayectoria resulta mucho más larga.

Los rayos γ son emitidos por el núcleo cuando se encuentra en un estado de excitación y decae a un nivel inferior de energía. La emisión de rayos X ocurre cuando hay una transición entre un estado de excitación del átomo a otro de inferior energía por el cambio de un electrón a un orbital inferior. La energía de los rayos γ abarca desde los keV a MeV en tanto la de los rayos X va de cero a 50 keV. La forma en que interactúan ambos con la materia es similar difiriendo únicamente de la cantidad de energía que disipan en la materia al ser adsorbidos.

3.2 Interacción electromagnética.

3.2.1 Efecto Fotoeléctrico.

El fotón interactúa con el absorbedor como un paquete de energía que es completamente absorbido. Esto tiene lugar con radiaciones electromagnéticas de baja energía. Como resultado de esto se emite un electrón llamado fotoelectrón con una energía determinada por la ecuación siguiente:

$$E_{e^-} = E_{\gamma} - E_{e.a.}$$

Donde:

E_{e^-} = Energía del fotoelectrón.

E_{γ} = Energía del rayo γ absorbido.

$E_{e.a.}$ = Energía de amarre del electrón lanzado.

El fotoelectrón a su vez pierde energía causando producción de iones.

3.2.2. Efecto Compton.

Si un rayo γ tiene una mayor energía que en el caso anterior no es absorbido completamente. Al lanzar un electrón desvía su trayectoria

para continuar con una menor energía, mayor longitud de onda y en consecuencia menor frecuencia con una mejor oportunidad de encontrar electrones a quienes comunicarles su energía.

3.2.3 Producción de pares.

Cuando la energía de un rayo γ es muy alta al ser absorbido se transforma en masa lo que produce dos partículas β una positiva y otra negativa. El negatrón causa ionización y el positrón existe hasta que se encuentra con un electrón para aniquilarse, produciendo dos rayos γ de una energía menor.

De esta manera el efecto fotoeléctrico es el predominante de rayos γ con energías menores de 60 keV cuando atraviesan aluminio y menores a 600 keV si es plomo. El efecto Compton predomina para energías de entre 60keV y 1.5MeV en aluminio y entre 600 keV y 5 MeV en plomo, sobrepasando este límite se da el efecto de producción de pares.

3.2.4. Absorción de rayos γ

Cuando un flujo de rayos γ incide sobre la materia, el número de radiaciones detectadas decrece exponencialmente con el espesor del material absorbente y esta dado por la ecuación siguiente:

$$I = I_0 e^{-\mu X}$$

En donde:

I = Intensidad.

I_0 = Intensidad inicial de un flujo de rayos γ .

μ = Coeficiente de absorción lineal del material.

X = Espesor en cm del material.

3.3. Producción de radiactividad.

En 1934 Joliot y Marie Curie anunciaron que elementos como el boro y el aluminio se convertían en materiales radiactivos si se les bombardeaba con partículas α provenientes del polonio. Con este

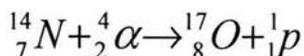
descubrimiento se pudo observar que el material bombardeado aun continuaba emitiendo positrones después de cesar el bombardeo, decayendo con una característica vida media.

Hoy en día con un acelerador de partículas se pueden producir isótopos radiactivos de cualquier elemento de la tabla periódica, con vidas medias que van desde los milisegundos hasta los millones de años.

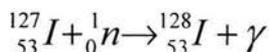
Si una solución de NH_4I se irradia por un periodo de 10 minutos la solución se convertirá en radiactiva, si se continúa irradiando, su radiactividad crece en forma exponencial hasta un cierto límite que nunca será alcanzado por más que la muestra se irradie.

3.3.1 Reacciones Nucleares.

Una notación abreviada que se utiliza con mucha frecuencia para representar una reacción nuclear, consiste en escribir al medio utilizado de irradiación y a la partícula o rayo γ emitido del núcleo compuesto en un paréntesis colocado entre el núcleo blanco y el núcleo producto. Los símbolos n, p, d, a, e, γ , x, son empleados para designar al neutrón, protón, deuterón, etc. respectivamente, así la notación $^{14}\text{N}(\alpha, p) ^{17}\text{O}$ se representa por la siguiente reacción:



Se puede notar que la suma de números atómicos y de masa es igual en ambos lados de la ecuación, sin embargo un grupo muy numeroso de elementos, al adicionarles neutrones produce núcleos de helio, compuestos que liberan energía en forma de rayos γ , como es el caso de la reacción $^{127}\text{I}(n, g) ^{128}\text{I}$.



3.4 Polímeros

La palabra polímero viene del griego poli que significa muchos y meros que significa partes. Un polímero esta formado por muchas partes o unidades repetitivas, generalmente son moléculas gigantescas conformas por unidades químicas (monómeros) enlazadas de forma covalente. La propiedad de un polímero es completamente diferente a las propiedades del monómero que lo forman, por ejemplo el etileno es un gas y el polietileno es un sólido. Las propiedades de un polímero se las da su tamaño y peso molecular. Mientras que polietilenos con bajo peso molecular son ceras polietilenos de alto peso molecular tienen resistencia superior al acero.

Los polímeros se clasifican de acuerdo a sus propiedades mecánicas (plásticos, fibras, hules); su comportamiento al ser procesados (termoplásticos y termofijos); la composición química de su cadena principal (orgánicos e inorgánicos); o ya sea por la composición de sus monómeros (polímeros con un solo monómero o polímeros con varios monómeros llamados copolímeros). Sin embargo la clasificación mas importante se da por el tipo de polimerización; es decir la forma en que crece su cadena polimérica. De acuerdo con el mecanismo de crecimiento de la cadena, los procesos de formación de los polímeros se dividen en dos tipos: la polimerización por pasos y la polimerización por el crecimiento de cadena. La mayoría de los procesos de polimerización por pasos (ver Fig. 1) son reacciones de condensación, mientras que las reacciones en cadena son principalmente reacciones de adición.

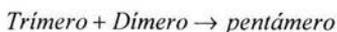


Fig. 1 Proceso de polimerización por pasos

3.4.1 Mecanismos de polimerización.

El crecimiento de la cadena polimérica en el proceso por pasos procede en etapas, con reacciones entre grupos funcionales de los monómeros. El tamaño de la molécula del polímero crece durante todo el proceso y el polímero de alto peso molecular se forma en las últimas etapas de la reacción, la mayoría de los plásticos se obtienen de esta manera. Los ejemplos más conocidos son los poliésteres, (como es el caso del PET), poliamidas, policarbonatos y poliuretanos. La polimerización por crecimiento de cadena requiere de un iniciador, que produce la especie activa, promoviendo el crecimiento de la cadena. El centro activo puede ser un radical libre, un Ion (anión o catión) o un enlace catalizador-polímero. En cada caso la polimerización adquiere un nombre aniónica, cationica o de coordinación respectivamente. La polimerización resulta del centro activo, por medio de la adición de muchas moléculas monoméricas. La terminación del proceso ocurre cuando se destruye el centro activo.

3.4.2. Polimerización por radicales libres.

La polimerización por radicales libres es el método más usado en el mundo, casi la mitad de los polímeros producidos se obtiene por este método. Una de las ventajas más importantes de este método es que casi todas las moléculas vinílicas se pueden polimerizar por este método, dependiendo de los grupos funcionales enlazados a los carbonos que forman el doble enlace se podrá obtener una gran variedad de polímeros con diferentes propiedades, este método es más barato que otros porque no requiere condiciones de alta pureza temperaturas muy altas; no es sensible al agua al dióxido de carbono ni al oxígeno, y por eso puede ocurrir en emulsión, suspensión y en sistemas no aislados; la desventaja que presenta es la dificultad para controlar el proceso con lo que resulta difícil regular el peso molecular y la composición del polímero. Todos los polímeros que dominan el mercado como el polietileno de baja densidad y el PVC, el poliestireno y poliácridatos se obtienen de esta manera.

3.4.3 Polimerización viviente.

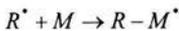
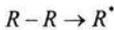
La polimerización viviente se refiere al proceso en el que el centro activo siempre se ubica en la misma molécula. Aquí no hay reacciones de transferencia del centro activo a otras moléculas, y tampoco reacciones de terminación que acaben con el centro, la polimerización solo se detiene cuando se termina el monómero. Si se agrega más monómero la polimerización continua. Con la técnica de polimerización viviente es posible obtener moléculas más parecidas en tamaño e incluso, con el reactivo apropiado, controlar los grupos terminales cuando se concluye el proceso.

Hasta los años 90 la polimerización iónica fué la única técnica para la polimerización viviente, desafortunadamente, solo un cierto numero de monómeros puede ser polimerizado por la técnica iónica. Además, los centros activos en procesos iónicos son carbocationes o carboaniones muy sensibles a los disolventes polares; con esto se desactivan los centros iónicos. Por la misma razón estos procesos son muy sensibles a varias impurezas, que pueden atrapar o desactivar los centros activos.

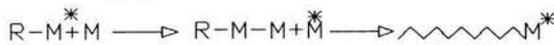
3.4.4 Polimerización viviente por radicales libres.

Este es el método más viejo y tradicional ya que se practica desde los años 30's, la polimerización por radicales libres se puede dividir en 4 etapas principales:

- Iniciación

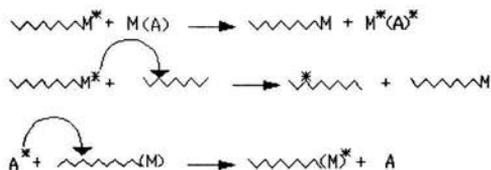


- Propagación

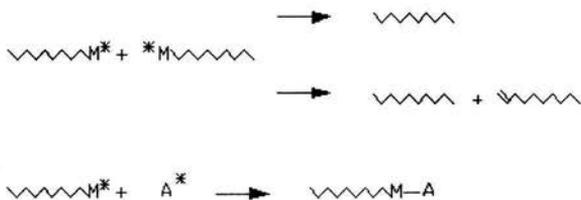


- Transferencia de cadena

Terminación de una cadena polimérica con iniciación simultanea de la otra puede ocurrir por transferencia del centro activo de una cadena en crecimiento a molécula de monómero (M) o a otra cadena polimérica directamente, o por la adición de impurezas y/o aditivos (A).



• Terminación



La presencia de reacciones de transferencia y terminación de la cadena hacen que el control del peso molecular y la estructura polimérica sea casi imposible, por esto los polímeros obtenidos por este método tienen grandes pesos moleculares y gran polidispersidad. En la polimerización viviente no hay reacciones de terminación ni de transferencia. En los procesos iónicos no hay reacciones de terminación por recombinación de cadenas activas por razones electrostáticas (dos aniones o cationes no se recombinan así); mientras que en procesos radicalicos es más común. En las reacciones iónicas la terminación ocurre solamente por la interacción de la cadena en el crecimiento con algunas impurezas en el sistema o absorbidas por el reactor.

Se dice que una polimerización es iónica si se da una transferencia de protones a los monómeros y cationica si esta transferencia se da hacia el iniciador, esto se da en la etapa de transferencia en la cual la energía de activación es más alta que en la etapa de propagación.

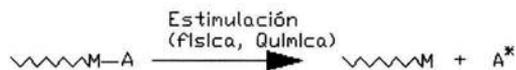
Al disminuir la temperatura los procesos de transferencia tienden a disminuir al mínimo, logrando así las condiciones para que exista una polimerización viviente. En sistemas de radicales, las energías de activación son muy similares; además siempre existen los procesos de terminación de cadena por la interacción de los radicales. La probabilidad de esta interacción depende de las concentraciones de

radicales libres y de la viscosidad del sistema, además de una baja concentración de radicales da una posibilidad de controlar la reacción pero se requieren de más días de reacción con lo que también se convierte en una desventaja.

Por todas estas razones la polimerización por radicales libres nunca puede ser un proceso realmente viviente, pero bajo ciertas condiciones el proceso puede estar muy bien controlado.

Para controlar la polimerización radicalítica se baja la concentración instantánea de radicales introduciendo especies durmientes las cuales entran en equilibrio con los radicales crecidos.

Las especies durmientes son radicales atrapados, pero destruyendo el enlace se vuelven activos nuevamente.



El control de los grupos terminales, especialmente en el caso de los polímeros de bajo peso molecular es una de las ventajas de esta técnica. Al cambiar los grupos terminales varían muchas propiedades sobre todo de superficie y adhesión. El método de polimerización vía radicales libres da la posibilidad de producir materiales nuevos usando monómeros tradicionales, solamente con el control del proceso.

3.4.5 Copolímeros.

Cuando los polímeros están formados por más de una unidad repetitiva se les llama copolímeros.

Los copolímeros varían unos de otros por su composición química y por la organización de las unidades repetitivas dentro de la molécula polimérica.

Con base en su organización los copolímeros se dividen en:

Copolímeros de bloque



Copolímeros de injerto



Copolímeros Alternados



Copolímeros estadísticos



Dependiendo de su organización presentan diferentes propiedades, por ejemplo, el acrilato de butilo estireno estadístico es un material que se rompe fácilmente, no obstante el mismo copolímero pero en bloques posee una alta resistencia.

Las propiedades de los copolímeros dependen también del tamaño de los bloques. Las estructuras construidas de tamaño nano tienen mejores propiedades mecánicas y térmicas que los copolímeros de un tamaño de bloque mayor.

La copolimerización viviente permite controlar precisamente el tamaño de los bloques a nivel nano. Además utilizando polímeros funcionalizados se producen copolímeros injertados tipo peine, con una distancia controlada entre las ramas.

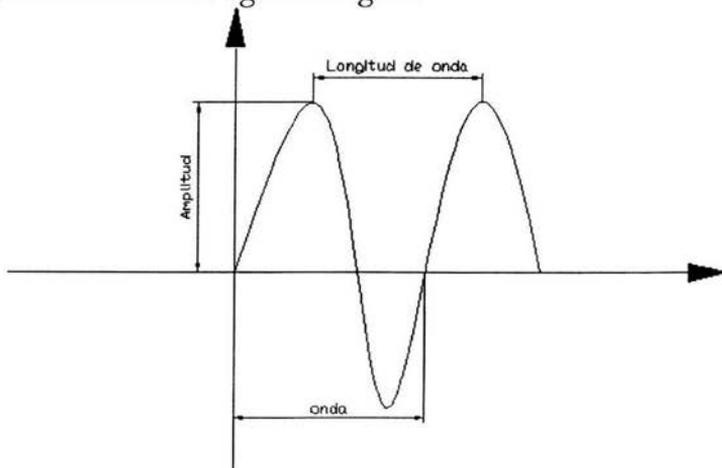
Falta página

N° 19

fotoeléctrica. La extracción de electrones de un cuerpo sometido a la radiación presenta un carácter discontinuo, y por lo tanto el intercambio de energía que supone debe ser discontinuo, lo que es incompatible con el carácter ondulatorio de la luz. Esto supone que la energía de radiación no se reparte a lo largo de la onda sino se concentra en forma de partículas a las que Einstein llamo fotones con una energía $E = h\nu$; donde h es la constante de Planck (6.63×10^{-34} Js) y ν se define como la frecuencia de la luz, cuyas unidades se expresan en Hz, en donde un Hz = 1 ciclo/s. Esto da como surgimiento la teoría cuantica (onda-partícula) de la luz.

3.5.1 Ondas.

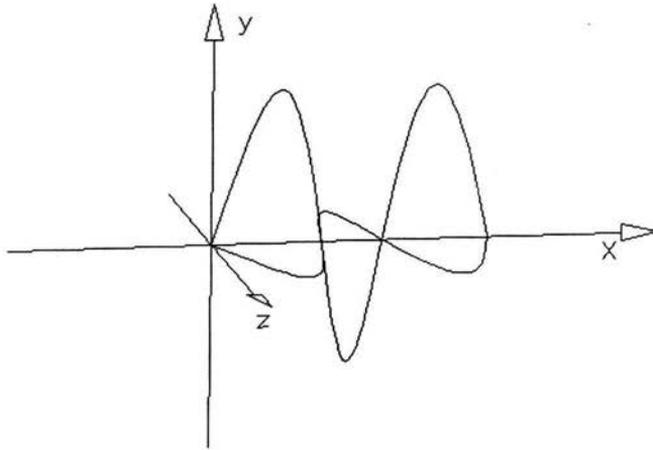
Una onda puede considerarse como una perturbación vibracional por medio de la cuál se transmite energía. La velocidad de la onda depende del tipo de onda y de la naturaleza del medio a través del cual viaja, las propiedades de una onda se pueden representar gráficamente en la siguiente figura:



En donde la distancia entre dos puntos idénticos en ondas sucesivas se llama longitud de onda (λ). La frecuencia corresponde al número de onda que pasa a través de un punto específico en un segundo. La amplitud es la distancia vertical de la línea media de la onda a la cresta.

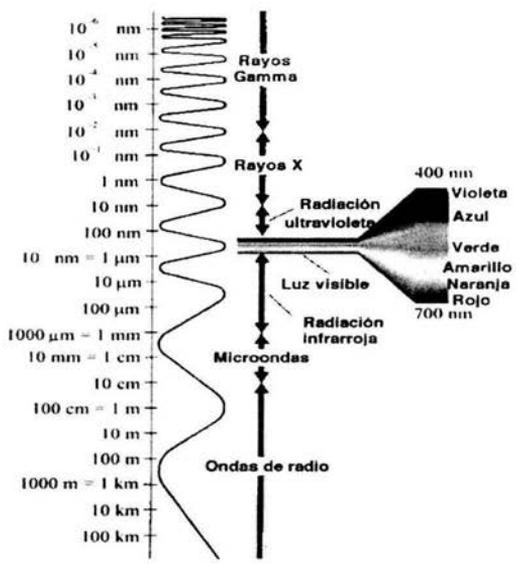
3.5.2 Espectro electromagnético.

La radiación como se sabe es la transmisión de energía en forma de ondas. Una onda electromagnética se compone de un campo eléctrico y un campo magnético, los cuales tienen la misma longitud de onda y la misma frecuencia y por lo tanto la misma velocidad; pero viajan en planos perpendiculares, como se muestra en la figura:



En donde el campo eléctrico está en el plano XY y el campo magnético en el plano XZ.

En la siguiente figura se muestran varios tipos de radiación electromagnética que difieren entre sí en su longitud de onda y frecuencia:



3.5.3 Ondas Planas.

Dado un punto $M(x,y,z)$ en el espacio euclideo; y $f(u)$ una función real de variable real:

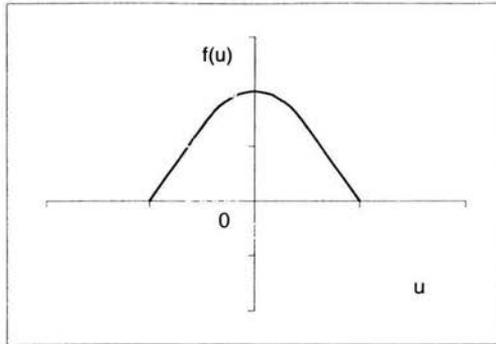
$$u = vt - x \dots \dots \dots (1)$$

Donde t es el tiempo y x la abcisa de M , la cantidad $f(u)$ recibe el nombre de vibración en el punto M .

Si se trata de una deformación elástica de una cuerda la vibración es el desplazamiento transversal del elemento de cuerda en torno a un punto.

En el caso de la luz la vibración sobre un punto representa la variación del campo eléctrico y el campo magnético, que se relacionan con las ecuaciones de Maxwell, y esto lo podemos entender con ayuda de la gráfica siguiente.

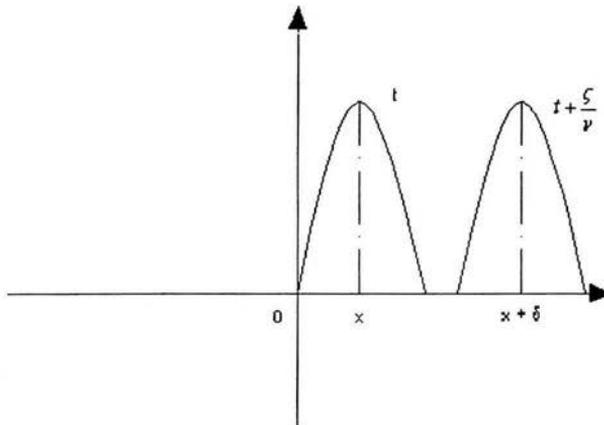
Si se representa gráficamente la vibración:



Si se cambia x por $x + \delta$ y t por $t + \frac{\delta}{v}$ en la ecuación 1 nos queda.

$$f(vt - x) = f\left[v\left(t + \frac{\delta}{v}\right) - (x + \delta)\right] \dots \dots \dots (2)$$

Si se grafica ahora con la ecuación 2 tenemos una superficie de onda la cual es un conjunto de puntos cuyas vibraciones son iguales en un instante dado, y en este caso se dice que la vibración se propaga en forma de onda plana.



Las diferentes clases de luz provocan en el ojo impresiones que van desde el rojo hasta el violeta sin limites definidos

3.5.4 Índice de refracción.

El índice de refracción para una determinada longitud de onda se expresa por medio de la siguiente relación:

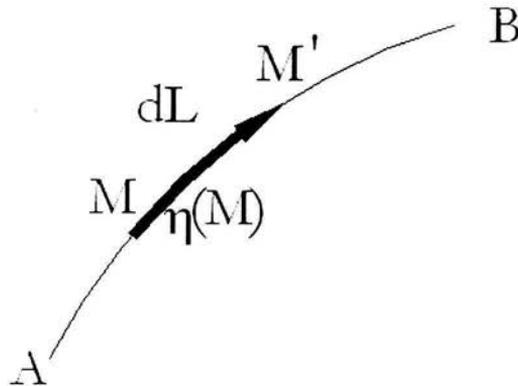
$$\eta = \frac{c}{v} > 1$$

En donde η es el índice de refracción, c es la velocidad de la luz en el vacío y v es la velocidad de propagación de onda en un material, por lo cual el índice de refracción del vacío es de 1.

3.5.5 Principio de Fermat

Dados dos puntos A y B en un medio homogéneo o no, siempre será posible unirlos por medio de líneas y calcular el camino óptico a lo largo de ellos ya sean seguidas o no por un rayo de luz. Se trata de encontrar si entre ellas existe algún o algunos recorridos por rayos luminosos.

Si representamos el camino de un rayo de luz por la figura siguiente:



El trayecto de la luz para ir de A a B es:

$$L = \int \eta(M) dl$$

En un medio homogéneo el índice de refracción es uniforme. El camino óptico es:

$$L_R = \eta \int_A^B dl = \eta \cdot \text{arco} \cdot AB$$

En un medio homogéneo los rayos luminosos son rectos y el camino óptico es:

$$L = \eta |AB|$$

3.5.6 Estigmatismo.

Sean los dos casos siguientes en donde un rayo parte de A y llega a A' y si se cumple que $(AA') = \text{cte}$. Se dice que hay estigmatismo riguroso.

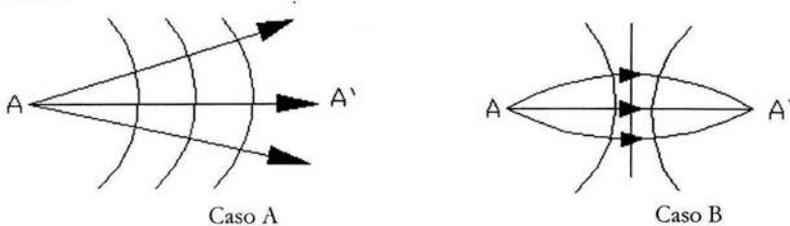


Fig. 1 Representación de los rayos ópticos cuando hay estigmatismo caso B.

3.5.7 Teoría cuántica de emisión y absorción de la luz.

De acuerdo con la teoría electromagnética clásica cuando un electrón se acelera, radia energía en forma de onda. Como el electrón se mueve de manera continua alrededor del núcleo emite luz continua. Esta emisión de luz reduce la energía del electrón descendiendo su diámetro hasta que llega al núcleo lo cual es inaceptable.

3.5.8 Teoría de Bohr.

De Broglie propuso que los electrones se mueven alrededor del núcleo con una onda piloto asociada, cuya longitud es:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \dots\dots\dots 1$$

Bohr propuso que el electrón viaja alrededor del núcleo en órbitas tales que la onda piloto no se destruya así misma por interferencia. Esto requiere que la longitud total sea un número entero n con lo que nos queda.

$$2\pi r = n\lambda = \frac{nh}{mv} \dots\dots\dots 2$$

Entonces cuando un electrón está en una órbita dada n o no irradia o bien radia a la superficie energía para bajar ala siguiente órbita permitida.

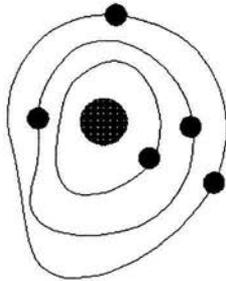


Fig. 2 Cuando un electrón asciende a una órbita más alejada del núcleo emite una cierta cantidad de energía en forma de fotones, y si recibe una energía pasa a una órbita más cercana al núcleo.

Para que exista una órbita debe haber energía centrífuga en sentido opuesto de la energía de atracción de Coulomb, entonces:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} * \frac{c^2}{r^2} \dots\dots\dots 3$$

De las ecuaciones 1 y 2 tenemos:

$$r = \frac{\epsilon_0 m^2 h^2}{\pi m e^2} \dots\dots\dots 4$$

En donde:

m = masa del electrón

e = carga del electrón

r = radio de la orbita

La energía emitida en cualquier salto del electrón es la diferencia entre las energías totales de los electrones en las dos orbitas.

La energía cinética de una orbita se da por:

$$T = 1/2mv^2 [=]Ergios \dots\dots\dots 5$$

La energía potencial esta dada por:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} [=]Ergios \dots\dots\dots 6$$

Por lo que la energía total es:

$$E = T + V \dots\dots\dots 7$$

Sustituyendo en la ecuación 3 tenemos:

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \dots\dots\dots 8$$

Con esto Bohr propuso la hipótesis de Planck para afirmar que cuando un electrón salta de una orbita exterior n_i a una orbita n_f se emite luz en forma de un fotón con una frecuencia dada por:

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} \dots\dots\dots 9$$

3.5.9 Absorción de luz.

Espaciamiento Dipolo eléctrico.

Cuando una onda pasa a través de la materia, su campo eléctrico actúa en cada átomo o molécula desplazando las cargas negativas y positivas en dirección opuesta con lo que podemos considerar al átomo como un dipolo eléctrico.

3.5.10 Luz lineal polarizada.

La luz es linealmente polarizada si el vector eléctrico conserva constante su dirección cambiando únicamente de forma sinusoidal con el tiempo y el espacio, su magnitud y su sentido.

La luz es no polarizada si la orientación y magnitud del campo eléctrico son funciones al azar del tiempo y del espacio.

3.5.11 Electro Óptica.

Ciertos materiales cambian sus propiedades ópticas cuando son sujetas a un campo eléctrico. Esto es causado por fuerzas que distorsionan la posición, orientación o forma de las moléculas que constituyen el material.

Los efectos electro-ópticos en el cambio en el índice de refracción.

Un campo aplicado a un material electro-óptico anisotrópico, modifica su índice de refracción y desaparece este efecto sobre luz polarizada.

La dependencia del índice de refracción sobre el campo eléctrico aplicado depende de dos formas:

El índice de refracción cambia en proporción al campo eléctrico aplicado, este efecto es conocido como el *efecto lineal electro-óptico*.

El índice de refracción cambia en proporción al cuadrado del campo eléctrico aplicado, esto se conoce como el *efecto cuadrático electro-óptico*.

Los cambios en el índice de refracción son muy pequeños. Sin embargo, este efecto sobre la propagación de una onda óptica a una longitud de onda mayor que la de la luz será significativo.

Los materiales que su índice de refracción se modifica por la aplicación de un campo eléctrico, se pueden usar para producir un controlador eléctrico-óptico, como lo indican los siguientes ejemplos:

- Un lente hecho de un material de este tipo puede ser usado como un lente controlador de la longitud focal.
- Un prisma podría usarse como un scanner óptico.
- Se puede usar como un modulador de fase óptico.

3.6 Óptica no lineal.

Consecuencias de tener una linealidad de un medio óptico:

- Las propiedades ópticas como el índice de refracción y el coeficiente de absorción no dependen de la intensidad de la luz.
- La frecuencia de la luz no puede ser alterada al pasar por un medio.
- La luz no puede interactuar con la luz, al pasar a través de un medio, esto es la luz no puede controlar la luz.

La invención del láser en 1960, permitió examinar el comportamiento de la luz en materiales ópticos a intensidades más altas. Algunos de los experimentos llevados a cabo exhibieron un comportamiento no lineal como se ejemplifica en las siguientes observaciones:

- El índice de refracción y consecuentemente la velocidad de la luz en un medio óptico, cambia con la intensidad de la luz.
- Se viola el principio de superposición
- La luz puede cambiar su frecuencia si pasa por un material con propiedades no lineales (ejemplo de rojo a azul).
- La luz puede controlar la luz, ya que los fotones interactúan.

El campo de la óptica no lineal puede dar fenómenos fascinantes. La linealidad o no linealidad es una propiedad del medio a través del cual pasa la luz, debido a esto la no linealidad no se puede apreciar en el vacío. La luz interactúa con la luz dependiendo el medio.

3.6.1 Medio Óptico no lineal.

Un medio dieléctrico lineal se caracteriza por una relación lineal entre la densidad de polarización (P) y el campo eléctrico $P = \epsilon_0 \chi E$, donde χ es la susceptibilidad eléctrica del medio. Un medio dieléctrico no lineal es caracterizado por una relación no lineal entre P y E como se ilustra en la figura 3.

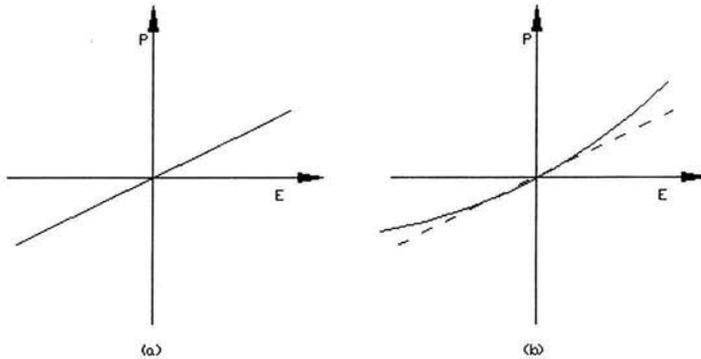


Fig.3 La relación lineal (a) y la relación no lineal (b).

La no linealidad puede ser por un origen macroscópico o microscópico. La densidad de polarización $P = Np$ es un producto del momento dipolo individual p el cual es inducido por la aplicación de un campo eléctrico E , y el numero de densidad del momento dipolo N . La relación entre E y p es lineal a valores pequeños de E pero llega a ser no lineal cuando E adquiere valores comparables con los campos eléctricos interatómicos (típicamente 10^5 a 10^8 V/m).

3.6.2 Ecuación de onda no lineal.

La propagación de la luz en un medio no lineal esta dado por la ecuación de onda que se deriva de las ecuaciones de Maxwell en un medio dieléctrico homogéneo:

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}.$$

Si se escribe a P como la suma de su parte lineal y no lineal tenemos:

$$P = \epsilon_0 XE + P_{NL}$$

$$P_{NL} = 2dE^2 + 4X^{(3)}E^3 + \dots$$

Usando las relaciones siguientes:

$$\eta^2 = 1 + X, c_0 = 1/(\mu_0 \epsilon_0)^{1/2}, y \dots c = c_0 / n$$

Se Tiene:

$$\nabla^2 E = -\frac{1}{C^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = -P$$
$$P = -\mu_0 \frac{\partial^2 P_{NL}}{\partial t^2}$$

Esta es la ecuación básica que sostiene la teoría de la óptica no lineal.

3.6.3 La interacción entre la luz y la materia

Una respuesta no lineal detectable entre la luz y la materia depende de dos ingredientes claves: En cualquiera hay una resonancia entre la onda de la luz y algunas oscilaciones naturales del material, o la luz es suficientemente intensa.

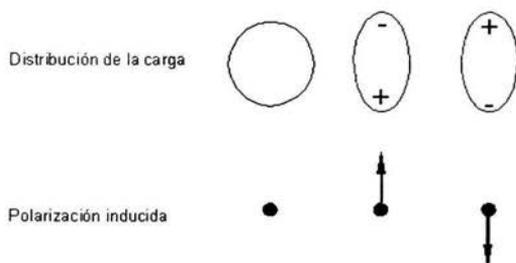
La ultrarrápida velocidad de los electrones en sus orbitas alrededor del núcleo, la baja vibración de los enlaces químicos y la rotación de estas moléculas, son los efectos que presenta una molécula común, Una luz monocromática a baja frecuencia puede actuar en cualquiera de estos movimientos de la molécula y comenzar a formar dipolos, lo que puede hacer que la molécula cambie su orientación, esto puede ser en un cambio de la posición cis-trans, por citar un ejemplo. Las ecuaciones que pueden justificar en este comportamiento están lejos del alcance de este trabajo por lo que se sugiere consultar la bibliografía 6 para un mayor estudio.

Los tiempos de respuesta de una orientación de un material están por el orden de 10^{-14} s. Sin embargo si se trabaja en fase condensada (sólido o líquido), Los tiempos de respuesta se incrementan en 10^{-12} .

3.6.4 Polarización.

La luz tiene un campo eléctrico que interactúa con las cargas en un material produciendo una fuerza (qE), donde q = carga, la siguiente

figura nos muestra el cambio que tiene la densidad del electrón de una molécula, por la interacción de un campo eléctrico:



Este desplazamiento de la densidad del electrón, da el resultado de una separación de carga, como un dipolo inducido con momento \mathfrak{S} . Para pequeños cambios el desplazamiento de la carga de la posición de equilibrio es proporcional a la fuerza del campo aplicado.

$$\text{Polarización} = \mathfrak{S} = \alpha E$$

A esto se le llama una polarización lineal.

3.6.5 Polarización no lineal.

En realidad la polarización inducida genera un campo eléctrico interno que modifica el campo eléctrico aplicado.

La polarización es una función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, con esto la polarización también depende de la dirección en que se aplica el campo.

3.6.7 Polarización no lineal de segundo orden.

Doblamiento de frecuencias y suma de frecuencias generadas. Esto es si se aplica un campo eléctrico a una molécula de óptica no lineal de segundo orden, y si se pasa una luz intensa; una frecuencia dos veces mayor que la de entrada será producida tan bien como en un campo eléctrico estático y por el contrario si se pasa un flujo de luz, este genera un campo eléctrico DC. Al primer proceso se le llama: segunda generación armónica (SHG), y la segunda es llamada rectificación óptica. Esto es que si se tiene 2 fotones con una longitud

de onda = w el resultado será un fotón con una longitud de onda = $2w$.

3.6.8 Mezcla de ondas como un proceso de interacción de fotones.

El proceso de donde se mezclan tres ondas puede ser visto como un proceso de interacción de tres fotones como se muestra en la figura:



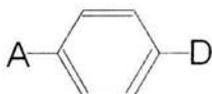
En donde $hw_3 = hw_1 + hw_2$. Y $hk_3 = hk_1 + hk_2$, en donde k es el vector asociado.

Polarización no lineal de tercer orden y sus efectos sobre un material de óptica no lineal de tercer orden.

La interacción de la luz con un material de propiedades ópticas no lineales de tercer orden, crean un componente eléctrico. La aplicación de un voltaje intenso producirá un cambio en el índice de refracción en estos materiales, el cual es proporcional a la magnitud del campo eléctrico aplicado. Cuando un tercer flujo se incide un nuevo flujo de luz es difractado del material, en resumen tres flujos de luz crean un cuarto flujo.

3.6.9 Donador – Aceptor

Para poder entender un poco porque una molécula puede presentar un comportamiento no lineal se puede empezar por una explicación muy simple, apoyándonos con la siguiente figura:



En esta figura la D representa a un sustituyente donador de electrones y la A un sustituyente aceptor de electrones. Estos sustituyentes modifican la densidad electrónica de la molécula lo que va a dar una polarización de esta no lineal.

3.6.10 Ensamble de polímero-cromóforo para óptica no lineal.

La principal característica que debe de cumplir un colorante para poder dopar a un polímero es que sea de carga neutral y altamente soluble en el polímero.

El gran interés en óptica no lineal se basa en los electrones π de los grupos cromóforos que los contienen, lo que da una gran susceptibilidad no resonante, un ultrarrápido tiempo de respuesta y baja constante dieléctrica. Cuando tales materiales se incorporan a estructuras de polímeros cristalinos se suman características atractivas a la organización molecular, como estabilidad mecánica, transparencia óptica y procesabilidad en películas escasas como guías de onda. .

El gran problema que existe es sintetizar polímeros, dopados con un elemento cromóforo, ya que se da una baja distribución del elemento cromóforo sobre el polímero.

Se ha observado que los enlaces del cromóforo y el polímero no son muy fuertes y tienden a romperse durante la polimerización.

Por tal motivo se deben de buscar nuevas rutas de polimerización, que resulten económicas y que den buenas películas.

El objetivo de agregar un elemento cromóforo en un material es que es fácilmente polarizable lo que nos da un bajo costo de energía, una respuesta rápida y un efecto "switch" que se puede aplicar en dispositivos electrónicos y en dispositivos para computadoras.

3.7 Colorantes

El colorante es un compuesto que al aplicarse a un sustrato en forma de dispersión o difusión le da un color permanente. Tiene que interactuar con el sustrato y este tiene que ser capaz de absorberlo; los colorantes tiñen.

Los pigmentos son compuestos que tienen color y en forma de finas partículas siempre va disperso en un vehículo adherente, que suele ser un polímero. Recubre, forma una capa encima del sustrato (pinturas, barnices, tintas de imprenta, etc.) y es muy insoluble. Generalmente son inorgánicos: TiO_2 , Zn finamente dividido constituyen la pintura blanca; el negro de humo es Carbono finamente dividido.

Las condiciones que se debe cumplir para que una sustancia de color son:

- Tener un fuerte poder colorante, es decir, con poca cantidad de sustancia se debe conseguir gran superficie coloreada.
- Debe tener solidez, es decir, debe ser resistente a los agentes atmosféricos y la luz.
- Se debe conseguir una buena adherencia al sustrato.
- Se tiene que conseguir un buen nivelado, esto es, uniformidad de color en el proceso de teñido.
- Tiene que tolerar otros colorantes que puedan mezclarse.
- Debe ser fácilmente aplicable.

Todas estas condiciones hacen que sean productos caros debido a la complejidad estructural.

3.7.1 Cromóforos

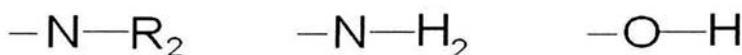
Para que una sustancia sea de color debe absorber la radiación entre 380 y 750 nm. El color que nosotros veremos será el complementario a la radiación absorbida.

Las transiciones más habituales en los compuestos orgánicos son $n \rightarrow \sigma^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ que corresponden a $\lambda = 150-200$ nm. Estos valores están por debajo de la radiación que daría el color visible. Pero si un compuesto presenta una diferencia estructural que permita que la distancia entre niveles sea menor, la sustancia en cuestión presentará color.

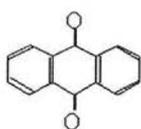
La conjugación y ciertos grupos funcionales son capaces de disminuir esta diferencia de energía, obteniéndose compuestos coloreados. A estos grupos se les denomina *cromóforos*. Ejemplos de estos grupos son dobles enlaces, carbonilos, nitros, aromáticos, azos, nitrilo.



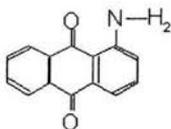
Además existen grupos que modifican la capacidad de los grupos cromóforos para absorber la luz, los cuales aumentan el tono del color, ya que son capaces de donar electrones de pares no compartidos, mediante un mecanismo resonante; son los grupos *auxocromos*, como aminos, hidroxilos o halogenuros. Ejemplos de estos grupos son los que aparecen a continuación:



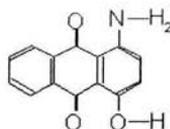
Combinando estos diferentes grupos en estructuras normalmente aromáticas y otros grupos funcionales que modifican la solubilidad, y su afinidad, se obtienen los colorantes orgánicos.



Antraquinona
Amarillo



1-aminoantraquinona
naranja



1-amino,4-hidroxiantraquinona
rojo

3.8 Caracterización.

3.8.1 FT-IR-espectroscopia de polímeros.

La espectroscopia de infrarrojo ha encontrado una buena aplicación en la caracterización de materiales poliméricos. Los principales usos de la espectroscopia son los siguientes:

- Diferenciación de grupos funcionales.
- Identificación de sistemas poliméricos específicos.
- Un carácter cuantitativo con una calibración adecuada.
- Es rápido y de bajo costo.

Sin embargo antes de contar con las transformadas de Fourier fue limitado por una baja señal al ruido y por una pobre frecuencia de resolución.

La espectroscopia de infrarrojo se suele dividir en espectroscopia dispersiva y espectroscopia interferométrica. La diferencia radica en el dominio de barrido. En ambas técnicas se puede usar la misma fuente, pero el espectro será adquirido por diferentes medios. Un espectrómetro dispersivo usa un prisma o una reja para dispersar la radiación de la fuente en el componente del espectro. Un detector mide la energía de cada componente en el espectro.

El espectro de infrarrojo es considerado generalmente como una de las propiedades más características de un compuesto.

El intervalo de 0.75 micrones(1 micrón = 10^{-4} cm) a 200 micrones es la zona del infrarrojo. Sin embargo la llamada región de infrarrojo usualmente cubre el intervalo entre 2.5 a 40 o 50 micrones; a estas longitudes se les conoce como el infrarrojo cercano y el infrarrojo lejano, respectivamente. La región del infrarrojo lejano se extiende afuera de 10 cm^{-1} y aporta información principalmente sobre vibración en átomos pesados o torsión de enlaces.

La longitud de onda generalmente se expresa en número de onda lo que es el recíproco de longitud de onda expresado en unidades de

cm. Por ejemplo el intervalo 2.5-25 micrones corresponde a $4000-400\text{cm}^{-1}$.

Todas las moléculas están hechas de átomos unidos por enlaces químicos. El movimiento de los átomos y enlaces químicos puede ser mejor comprendido si se piensa en los átomos como esferas y los enlaces como resortes que los unen, los cuales están en un constante movimiento. Su movimiento puede ser comprendido como dos componentes que se contraen y se doblan en forma vibracional. La frecuencia de estas vibraciones no solo depende de la naturaleza de los enlaces particulares entre ellos, tales como los enlaces C-H o C-O, sino también puede ser afectado por toda la molécula y por su medioambiente. Esto se puede entender en el sistema de esfera-resorte en el cual el movimiento de un sistema de estos se ve afectado por el movimiento de los demás elementos. El movimiento interno de estos sistemas puede ser más grande si se le transfiere energía al sistema. Similarmente la vibración de los enlaces los cuales acompañan las vibraciones eléctricas, incrementan su amplitud si una onda electromagnética (infrarrojo) se incide sobre ellos. Por lo tanto solo una emisión de infrarrojo con una frecuencia exactamente igual a la que requiere un enlace para aumentar su energía, será absorbida. La amplitud de la vibración particular es incrementada de repente por una cierta cantidad y no gradualmente. Cuando una muestra es irradiada por una emisión de infrarrojo en la que la frecuencia es cambiada continuamente, la molécula absorberá cierta frecuencia debido a que la energía es consumida en cada torsión o movimiento de los diferentes enlaces. El flujo transmitido correspondiente a la región de absorción será debilitado y así una señal de la intensidad de la emisión del infrarrojo transmitida contra el número de onda o longitud de onda dará una curva mostrando las bandas de absorción. Este es el espectro de infrarrojo.

Cuando una molécula comienza a ser irradiada con luz infrarroja experimenta una serie de vibraciones dependiendo de que longitud de onda que se este aplicando, cada molécula vibra de acuerdo a la siguiente tabla:

<u>Vibración</u>	<u>Intervalo de frecuencia</u> (cm^{-1})				
			del CH_3	1370	
			torcimiento del CH_3	1470	-
				1440	
			<i>Alquenos</i>		
Tensión Del carbonilo (C=O)	1870 1650	-	flexión del = CH_2	3040 3010	-
			<i>Alcoholes</i>		
tensión del O-H	3640 3250	-	deformación del = CH_2	950 - 900	
tensión del C-OH	1160 1030	-	flexión del C=C (isómero cis)	1665 1635	-
flexión en el plano del C-OH	1440 1260	-	flexión del C=C (isómero trans)	1675 1665	-
deformación del C-OH	700 - 600		<i>Aminas</i>		
			flexión del N-H	3460 3280	-
			<i>Alcanos</i>		
flexión del C-H	2980 2850	-	deformación del NH_2	1650 1590	-
deformación del CH_2	1470 1450	-	flexión del C-N	1190 1130	-
			tijereteo del C-N-C	510 - 480	
balanceo del CH_2	740 - 720		<i>Esteres</i>		
deformación	1390	-	flexión	1290	-

asimétrica del 1180
C-O-C

tijereteo del 645 - 575
O-C-O

*Compuestos
Nitrogenados*

tensión del 1570 -
simétrica del 1550
NO₂

tensión del 1380 -
asimétrica del 1360
NO₂

tijereteo del 650 - 600
NO₂

balanceo del 530 - 470
NO₂

Sulfonas

tensión del 1170 -
simétrica del 1120
SO₂

tensión del 1360 -
asimétrica del 1290
SO₂

tijereteo del 610 - 545
SO₂

¿Cómo puede obtenerse la información a partir de un espectro? Todo se reduce al aprendizaje edisoniano de prueba y error. Observando espectros IR de montones de sustancias conocidas y viendo dónde absorbe cada grupo, se ha aprendido adónde aparecen las absorbancias de estos diferentes grupos. Luego se confeccionaron tablas con estos valores, de modo que todos pueden aprender de experiencias anteriores e interpretar sus propios espectros.

La información que se obtiene de un espectro es la identificación de grupos funcionales por separado y haciendo un análisis de este podemos unir los fragmentos de los grupos funcionales y armar a la molécula.

3.8.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, como una fusión, una transición cristalina o una reacción química, tiene lugar una absorción o desprendimiento de calor. Muchos de estos procesos pueden ser iniciados simplemente aumentando la temperatura del material.

Un calorímetro diferencial de barrido está diseñado para determinar las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calórico diferencial requerido para mantener una muestra del material, y una referencia inerte a la misma temperatura. Esta temperatura aumenta linealmente a una velocidad preestablecida.

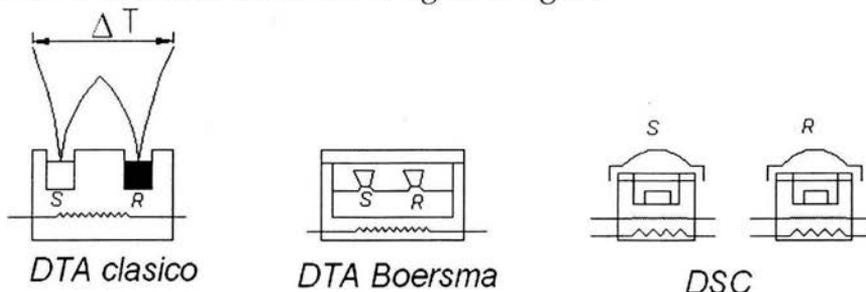
El instrumento puede ser utilizado también para medir capacidad calorífica, emisividad térmica y pureza de muestras sólidas. Además puede ser utilizada para facilitar información sobre diagramas de fase y para proporcionar datos cinéticos.

La finalidad de los sistemas térmicos diferenciales es registrar la diferencia entre el cambio de entalpía que tiene lugar entre una muestra y un material inerte de referencia cuando ambos son calentados. Estos sistemas se clasifican en tres tipos:

- DTA clásico
- DTA Boersma

- DSC

Las diferencias se ilustran en la siguiente figura:



En el DTA clásico y Boersma, tanto la muestra como la referencia son calentadas por una misma fuente de calor. Las temperaturas son medidas por sensores introducidos dentro de los materiales de muestra y de referencia (clásico), o dispuestos junto a los cristales que contienen el material (Boersma). Se obtiene una representación grafica, generalmente mediante un registrador, de la diferencia de temperatura, $\Delta T = T_S - T_R$, entre muestra y referencia en ordenadas, frente al tiempo en absisas. La magnitud de ΔT en un momento dado es proporcional al cambio de entalpías, a la capacidad calorífica y a la resistencia térmica total al flujo calórico, R . Una elevada sensibilidad requiere un valor elevado de R , pero desgraciadamente el valor de R depende de la naturaleza de la muestra, de la forma en que halla sido dispuesto el material en el crisol y de la superficie de contacto térmico entre la muestra y el crisol; así mismo R varía con la temperatura.

Con ninguno de estos dos sistemas es posible hacer una simple conversión del área del pico obtenido, en un registro grafico.

La diferencia entre el DTA y el DSC radica en que en esta última tanto la muestra y la referencia son calentados por fuentes individuales. Esto hace posible emplear el principio de balance nulo de temperatura. Uno de estos bucles controla la temperatura media, de forma que la temperatura T_p de la muestra y de la referencia aumentan a una velocidad predeterminada, que es registrada. El segundo bucle tiene

como función asegurar el que si se produce una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (debido a una reacción endotérmica o exotérmica, se modifique la potencia de entrada a fin de anular esta diferencia. En esto consiste el balance nulo de temperatura. La señal producida, proporcional a la diferencia del calor en la entrada de la muestra es registrada (dH/dT).

En esta técnica la masa térmica de los portamuestras y de referencia es mínima, la resistencia térmica se reduce al mínimo posible y se emplea un bucle de elevada ganancia en circuito cerrado, para el control diferencial de potencia. Esto asegura que la respuesta sea rápida.

Funcionamiento.

Antes de realizar la medida se debe de calibrar el calorímetro para obtener la constante de calibración en unidades de mcal. (Unidades de área)⁻¹, y la escala de temperaturas debe determinarse con exactitud.

Técnicas de muestreo.

La forma de encapsulado de muestras más empleada es aquella que utiliza un crisol de aluminio con una tapa lisa que se coloca sobre la muestra y se sella posteriormente al crisol. El aspecto cualitativo de un termograma se verá afectado por la disposición de la muestra, pero el área del pico no varía. Para obtener picos más estrechos y con máxima resolución debe de asegurarse un contacto total de la superficie ocupada por la muestra con el crisol, como por ejemplo, muestras en forma de discos o películas.

Para sellar un crisol se puede emplear una prensa para poder sellar los crisoles con lo que se puede aplicar la técnica a líquidos y sólidos de elevada presión de vapor. La presión interna límite que puede aplicarse a los crisoles es de 2 a 3 atm. También se pueden emplear crisoles de oro para muestras que reaccionen con el aluminio, o tubos capilares.

Calibración.

Se emplean metales de alta pureza con entalpías de fusión conocidas como patrones de calibración; el más empleado es el vidrio. Se pesan 5 a 10mg de muestra en un crisol de aluminio y se obtienen un termograma del pico de fusión a una determinada velocidad de calentamiento, sensibilidad (o rango) y velocidad de papel registrador. Después se traza la línea de base del barrido desde el punto en que se inicia el trazo desde la línea de base del barrido desde el punto en el que se inicia el trazo desde la línea inicial del programa, hasta el punto en el que el trazo regresa a la línea inicial del programa. El área comprendida entre la línea de base interpolada y el pico se integra mediante algún dispositivo, generalmente un planímetro. Sin embargo, este sistema da una precisión de $\pm 1\%$ como máximo, la información así obtenida se utiliza para calcular la constante de calibración, k , en $\text{mcal} (\text{unidades de área})^{-1}$ a partir de la relación:

$$k = \frac{\Delta H(\text{fusión}) * mc}{Ac}$$

En donde mc es la masa del material empleado y Ac el área del pico del termograma de calibración. El valor de k puede utilizarse para determinar los valores de entalpías, para otra sustancia a partir de la siguiente ecuación.

$$H_s = \frac{k * C_s * r_c * m * A_s}{C_c * r_s * m_s} * 10^{-3} (\text{kcal mol}^{-1})$$

En la que C_c y C_s son las velocidades de carta de papel empleados en los barridos de calibración y de las muestras; r_c y r_s son los ajustes de sensibilidad en mcal seg^{-1} que se emplearon en los barridos de calibración y de la muestra respectivamente; m_s es la masa de la muestra en mg y A_s es el área del pico del termograma de la muestra. Para un

trabajo preciso es necesario que la velocidad de calentamiento empleadas en la muestra y en la calibración sean las mismas.

Aplicaciones

La calorimetría diferencial de barrido ha sido empleada para determinar algunas constantes físicas de las sustancias, y también para determinar entalpías tanto de las reacciones químicas como de los cambios de fase.

Capitulo IV
Desarrollo experimental.

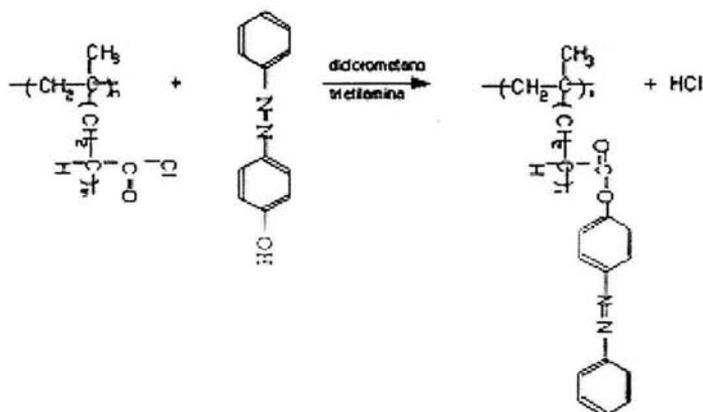
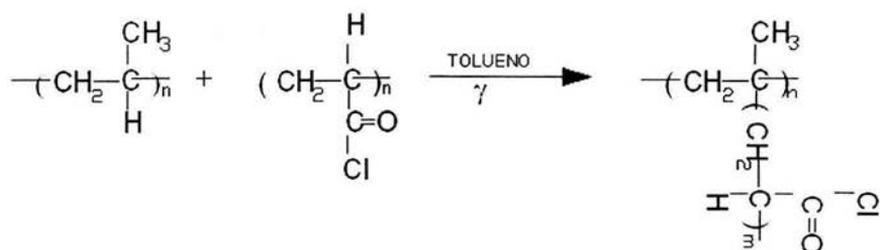
Capítulo 4

4.1. Desarrollo Experimental.

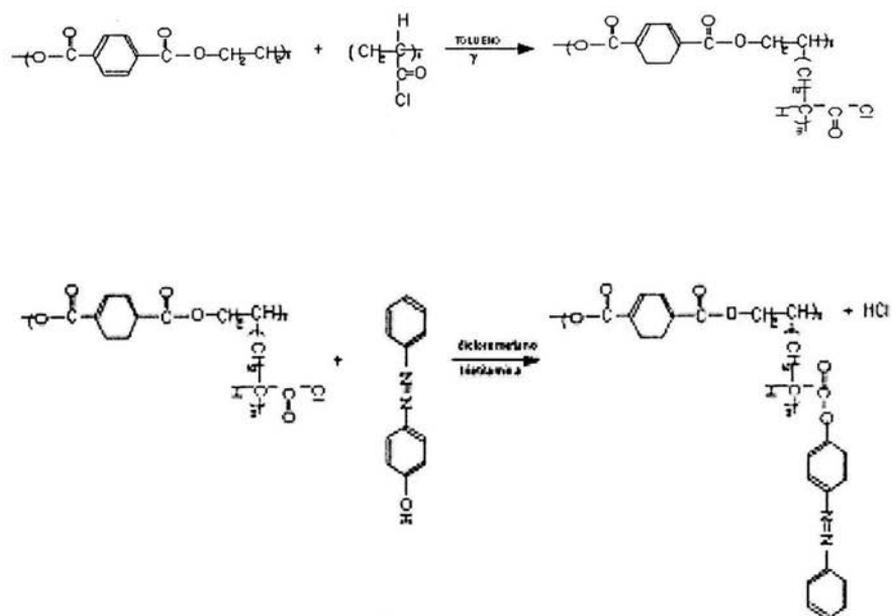
El siguiente trabajo se realizó en el laboratorio de macromoléculas del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México.

4.1.1 Reacción con PP.

La ruta de síntesis para el caso del PP que se seguirá en el siguiente trabajo se puede resumir en la siguiente figura:



4.1.2. Reacción con PET



4.2 Injertos.

Materiales

Para realizar los injertos se utilizaron películas de polipropileno (PP) de PEMEX y polietilentereftalato (PET) de Goodfellow; de área 1 x 5 cm² y un espesor de 0.07mm para el polipropileno y 0.25mm para el PET, las cuales una vez cortadas fueron lavadas con metanol durante 2h, para lavar las películas se colocan en un frasco con metanol durante 2 horas con agitación continua, con el objetivo de eliminar cualquier impureza, como grasa o polvo de las películas que pudiera inhibir el injerto.

El cloruro de acrililo adquirido de Aldrich al 96%, con un punto de ebullición de 72-76°C a 1 atm de presión y una densidad de 1.114 g/ml. Fue destilado a presión reducida para eliminar el inhibidor e impurezas, con un equipo como el que se muestra en el siguiente esquema:

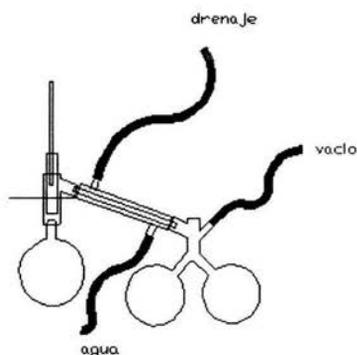


Fig. 4.1 Esquema del equipo de destilación.

La temperatura de destilación del cloruro de acrililo es a 26°C a presión reducida, leída en el termómetro que esta en contacto con el destilado, la temperatura del baño en el cual se calentó es de 55°C .

El 4-fenilazofenol fue adquirido de Aldrich y fue usado como se recibió, en cristales de color amarillo con un punto de fusión de 152°C .

Las soluciones de 4-fenilazofenol para la esterificación se prepararon, disolviendo los cristales de 4-fenilazofenol en diclorometano y agregando unas gotas de trietilamina. A una concentración de 0.5molar.

Para realizar el injerto se coloca una de las películas (PP o PET) en una ampollita de vidrio pyrex a una concentración del 70% de monómero (cloruro de acrililo) en tolueno, se evacua el oxígeno presente en el sistema y se sella a vacío.

Para poder sellar la ampollita el vacío, esta se congela, sumergiéndola en nitrógeno líquido y una vez congelada se extrae el aire presente en el sistema, se cierra la válvula del vacío y se deja que se descongele y se vuelve a congelar lo que liberara el oxígeno disuelto en el sistema, nuevamente se extrae el oxígeno liberado abriendo la válvula de vacío y se repite el procedimiento hasta que ya no se observe la formación de burbujas al momento de descongelar. Una vez que la ampollita esta libre de oxígeno se sella la ampollita.

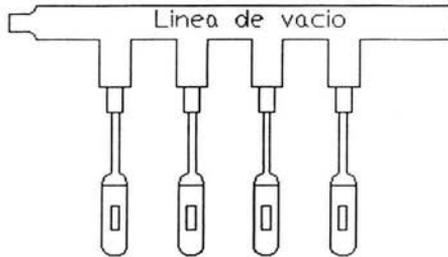


Fig. 4.2 Forma de extraer el oxígeno disuelto.

Una vez obtenido el sistema película-monómero-disolvente libre de oxígeno, se procede a irradiar a una dosis e intensidad deseada.

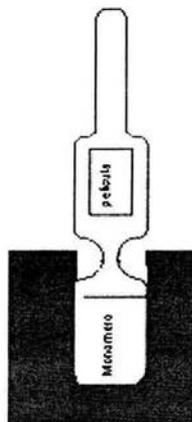
4.2.1 Método de irradiación directo.

Este método consiste en llevar a irradiar la película en una ampolleta como las que se presentaron en el esquema anterior y la irradiación le llega a la película junto con el monómero en forma directa.

4.2.2 Método directo en presencia de vapor.

En esta forma de irradiación se utilizan ampolletas como las que se muestran en la siguiente figura, y la parte en donde esta el monómero se coloca en una cámara de plomo para disminuir la dosis de irradiación en esta zona, ya que si no el monómero se homopolimeriza; la parte en la que esta la película sola se deja sin protección del plomo para que con los vapores que se desprenden se lleve acabo el injerto con la irradiación en forma directa en esta zona.

Este método se utilizo solo en las películas de PET, porque los injertos por método directo son muy pequeños.



cubierta de plomo

Fig. 4.3 Las ampolletas se recubren con plomo para evitar que el monómero se polimerice.

Posteriormente se abre la ampolleta y se elimina el homopolímero presente en el copolímero de injerto, se coloca la película modificada con el acrilato funcional en una solución con 4-fenilazofenol, y unas gotas de trietilamina en diclorometano y se agita magnéticamente durante 24 horas a temperatura ambiente.

Posteriormente se extrae la película y se lava con metanol para eliminar todo lo que no este unido químicamente, se seca a vacío y se pesa. Por diferencia de peso se obtiene el porcentaje de injerto con la siguiente ecuación:

$$\frac{pf - pi}{pi} * 100$$

4.3 Caracterización.

4.3.1 Pruebas de aumento de espesor.

Para las pruebas de aumento de espesor se toma el espesor de una película antes y después del injerto con la ayuda de un vernier digital. El objetivo de esta prueba no es el de obtener datos muy precisos, solo es el de darnos una idea aproximada.

4.3.2 Pruebas de hinchamiento.

Para esta prueba se pesan las películas de PET y PP que se han seleccionado totalmente secas, posteriormente se sumergen en agua y cada 15 minutos se sacan, se secan con una toalla de papel sin presionarlas, solo para eliminar las gotas que pudiera arrastrar, se pesan y se vuelven a sumergir por otros 15min, se detiene el experimento cuando el peso sea constante. El porcentaje de hinchamiento se obtiene con la siguiente ecuación:

$$H = \text{Hinchamiento} = \frac{pf - pi}{pi} * 100$$

Esto se realiza para tener una idea del tamaño de las cadenas injertadas, Aunque no hay una relación bien definida podemos entender que si las cadenas injertadas son demasiado grandes las películas sufrirán de un gran hinchamiento.

4.3.3 Espectroscopia de infrarrojo.

Para estas pruebas se utilizó un espectrofotómetro Perkin elmer Paragon 5000 FT-IR.

Con el fin de determinar si efectivamente se realizó el injerto en las películas

4.3.4 Pruebas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Esta prueba se realizo con un equipo DSC TA-2010. La prueba se realizo en una atmósfera inerte, tomando muestras de 0.8mg de cada una de las películas, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para encontrar si las películas presentan un arreglo cristalino y a que temperatura, ademas de encontrar su punto de fusión.

Capítulo V
Resultados y discusiones

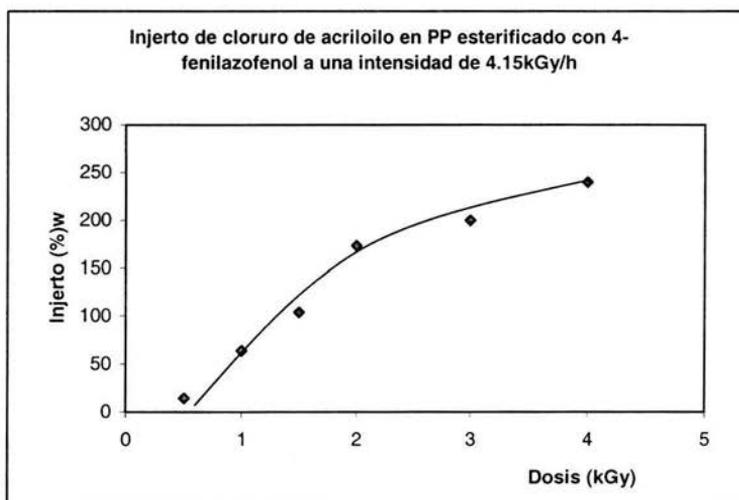
Capítulo V

5 Resultados y Discusiones.

En este capítulo se presentan todos los resultados que se obtuvieron desde los injertos hasta las caracterizaciones, así como de una breve discusión en cada uno de los resultados obtenidos.

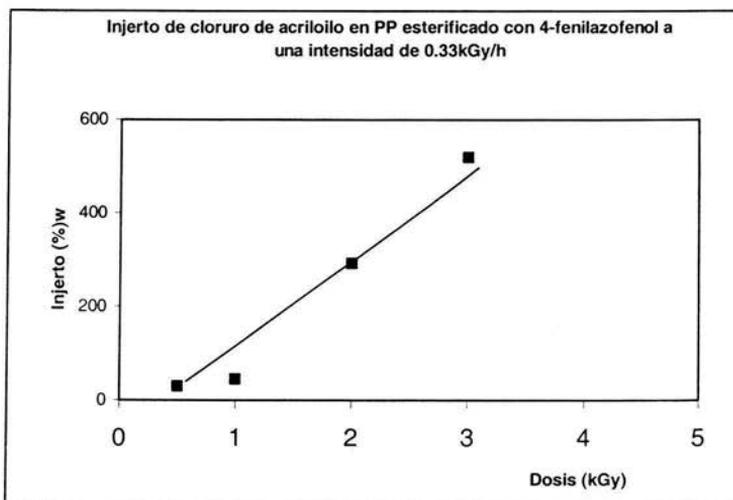
5.1 Efecto de la dosis de irradiación en el injerto.

Figura 5.1. Injerto de cloruro de acrililo, método de irradiación directo, sobre películas de polipropileno(PP), con una concentración de 70% en volumen de monómero en tolueno, intensidad de radiación de 4.15kGy/h, esterificado con 4-fenilazofenol.



En esta gráfica podemos observar que a una mayor dosis de irradiación el injerto crece hasta un 250% en el caso de 4kGy, ya no se continuo a una dosis mayor, debido a que se observó que el monómero (cloruro de acrililo) se homopolimerizaba a dosis mayores y la película ya no se podía sacar de la ampollita fácilmente. Las películas que se obtuvieron de esta gráfica presentan un color amarillo homogéneo en toda la superficie, y el color va aumentando hasta un color casi naranja a medida que crece el injerto, siendo la más clara la de una dosis de 0.5 kGy y la más intensa la de 4 kGy.

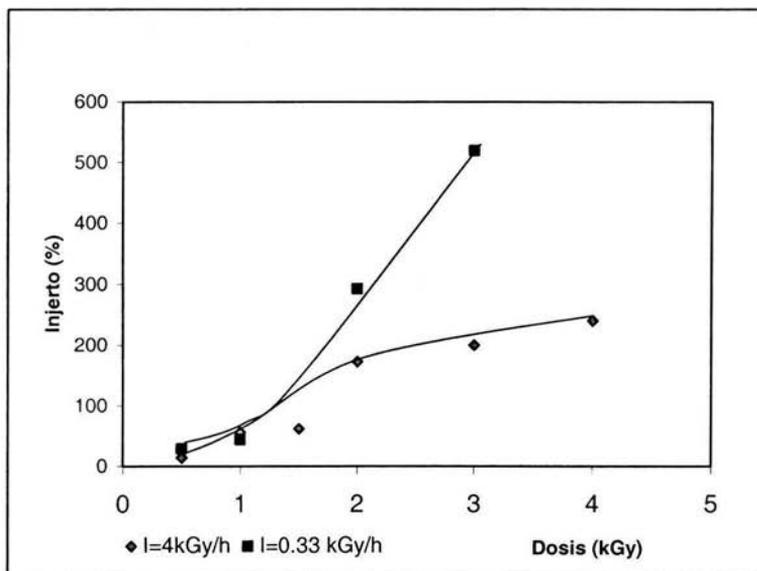
Figura 5.2. Injerto de cloruro de acrililo, método de irradiación directa sobre películas de polipropileno(PP), con una concentración de 70% en volumen de monómero en tolueno, intensidad de radiación 0.33kGy/h, esterificado con 4-fenilazofenol.



Esta gráfica se realizó para ver que sucedía si cambiábamos la intensidad de radiación, ya que esto se vería reflejado en el tiempo en que las muestras permanecerían en la fuente, y al tener una intensidad de irradiación menor como en este caso, las películas serían irradiadas con una intensidad menor pero un mayor tiempo, lo que nos podría dar un injerto más alto.

Al realizar esto se observó también las características físicas de las películas, es decir, que pasa con el color y con su fragilidad, y se encontró que no cambian en relación con las películas obtenidas a una dosis diferente.

Figura 5.3 Injerto de cloruro de acrililo, método de irradiación directa sobre películas de polipropileno, con una concentración de 70% de monómero en tolueno, ambas intensidades de radiación.



Lo que se puede observar de esta gráfica es que a una intensidad de radiación menor tendremos un % de injerto más elevado, esto se debe a que la muestra permanece un mayor tiempo en una irradiación más baja.

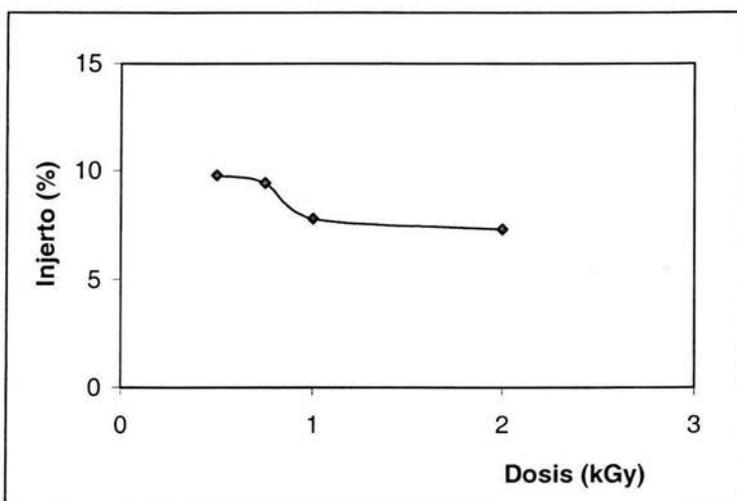
Con esto se puede comprobar la hipótesis de la grafica anterior, ya que obtuvimos un injerto de 520% y con la intensidad mayor un injerto de solo 250%, con esto se puede concluir que a una menor intensidad de radiación se tienen mejores injertos, aunque la desventaja que presenta este método es que la muestra tienen que exponerse un tiempo mayor 12 veces más que con la intensidad más alta.

En cuanto a sus propiedades de color se encontró que a intensidades más bajas son más intensas que en la intensidad mayor, debido a que se tiene un injerto mucho mayor.

Sus propiedades mecánicas al tacto de todas las películas son muy buenas, esto es, que son flexibles, resistentes y no son quebradizas. Por lo que la radiación al ser pequeña no daña estas propiedades al menos microscópicamente.

Para el caso del PET tenemos lo siguiente:

Figura 5.4. Injerto de cloruro de acrililo, método de irradiación directo sobre películas de Polietilentereftalato(PET), con una concentración de 70% de monómero en tolueno, con una intensidad de radiación de 4.15 kGy/h, esterificado con 4-fenilazofenol.

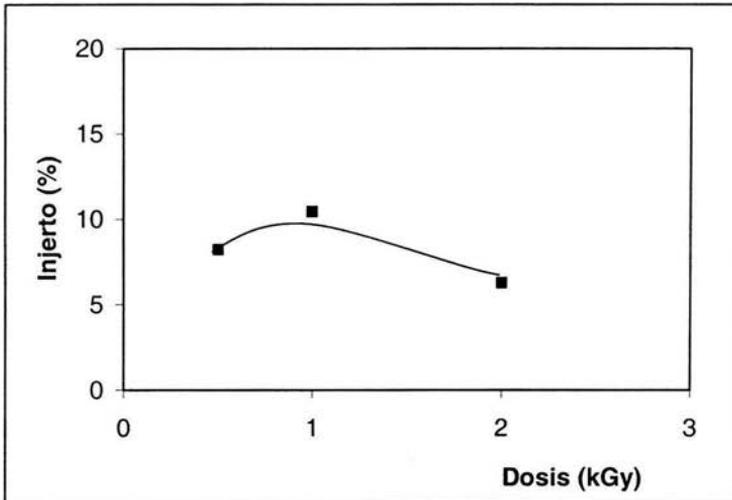


En este caso se encontró que los injertos de cloruro de acrililo-g-PET son muy pobres en el mejor de los casos el injerto es de un 10% y a diferencia del PP solo se pudieron tener buenos resultados a 2kGy ya que a una dosis mayor como se puede observar en la gráfica el injerto ya no aumentaba más, al contrario se observa como si estuviera disminuyendo, esta tendencia se puede explicar si se piensa que el PET comienza a sufrir una degradación y por tal motivo comienza a perder peso debido a rompimientos de cadenas poliméricas y por lo tanto las cadenas ya no se injertan más.

En cuanto a sus propiedades físicas de color al igual que en las de PP a una mayor dosis encontramos una coloración más intensa.

Estas películas también presentan buenas propiedades mecánicas al tacto, con esto también podemos ver que aunque el PET se degrada no es en una cantidad apreciable.

Figura 5.5 Injerto de cloruro de acrililo, método de irradiación directa sobre películas de Polietilentereftalato(PET), con una concentración de 70% de monómero en tolueno, con una dosis de radiación de 0.33 kGy/h, esterificado con 4-fenilazofenol.

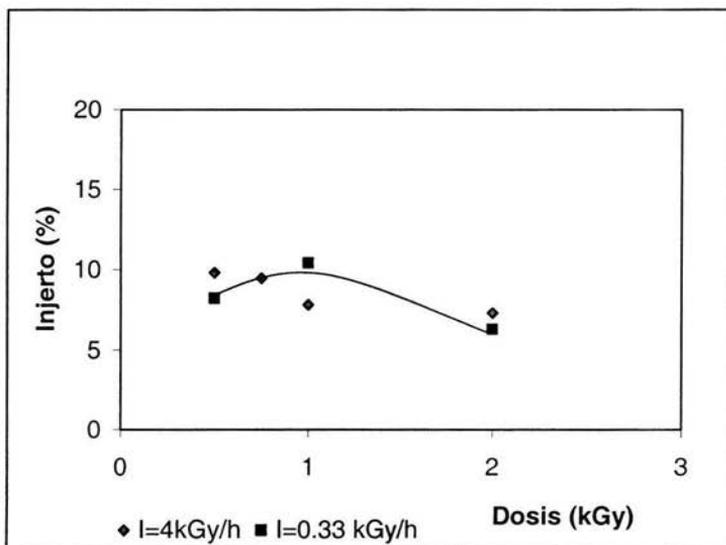


Al igual que en el experimento con el PP se repitió esto a una intensidad de radiación menor, y al igual que en la gráfica anterior se obtuvo tenemos la misma tendencia.

En este caso en los injertos se puede ver que son muy similares que los anteriores, son muy pequeños por lo que no hay gran diferencia al variar la intensidad de radiación.

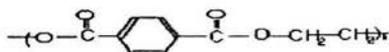
En cuanto a las propiedades físicas de color son buenas con una coloración mas intensa a una mayor dosis. En cuanto a las películas obtenidas a diferentes intensidades las coloraciones son muy parecidas si las comparamos con una a la misma dosis.

Figura 5.6 Injerto de cloruro de acrililo, método de irradiación directa sobre películas de Polietilentereftalato(PET), con una concentración de 70% de monómero en tolueno ambas intensidades 0.33 y 4.15 kGy/h.



Al sobreponer las graficas como ya se comentó no se encontró una diferencia muy significativa, presentan la misma tendencia

Los bajos injertos los podemos explicar si observamos la estructura del PET.



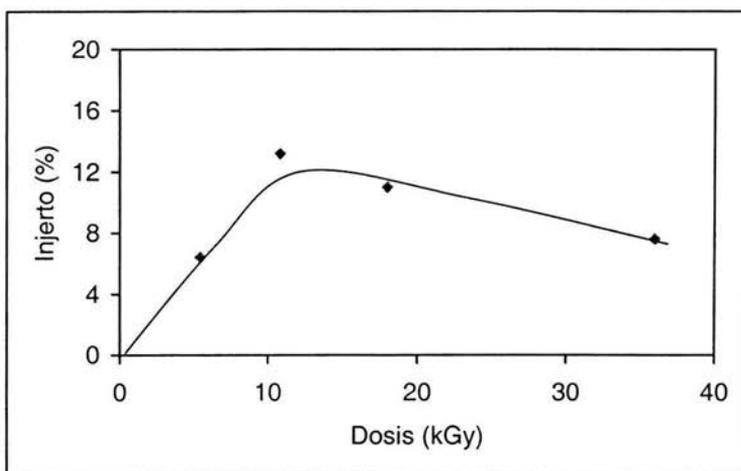
La cual por su estructura química tiene un mayor impedimento estérico que en el caso del PP al contar con un anillo bencénico el cual puede hacer más difícil que se pueda injertar el cloruro de acrililo además de contar con 2 unidades ester. Además de contar con menos espacios en donde se puede injertar el cloruro de acrililo.

Aunque en este caso se tiene un menor injerto las pruebas finales al igual que en el caso del PET son las de óptica no lineal las cuales le darán una calificación buena o mala a ambas películas.

Método directo en presencia de vapor.

Para este método solo se trabajo a una sola intensidad y los resultados se presentan en la siguiente grafica.

Figura 5.7 Injerto de cloruro de acrililo, método de irradiación directo en presencia de vapor en películas de Polietilentereftalato(PET), con una concentración de 70% de monómero en tolueno, con una dosis de radiación de 2.34kGy/h, esterificado con 4-fenilazofenol.

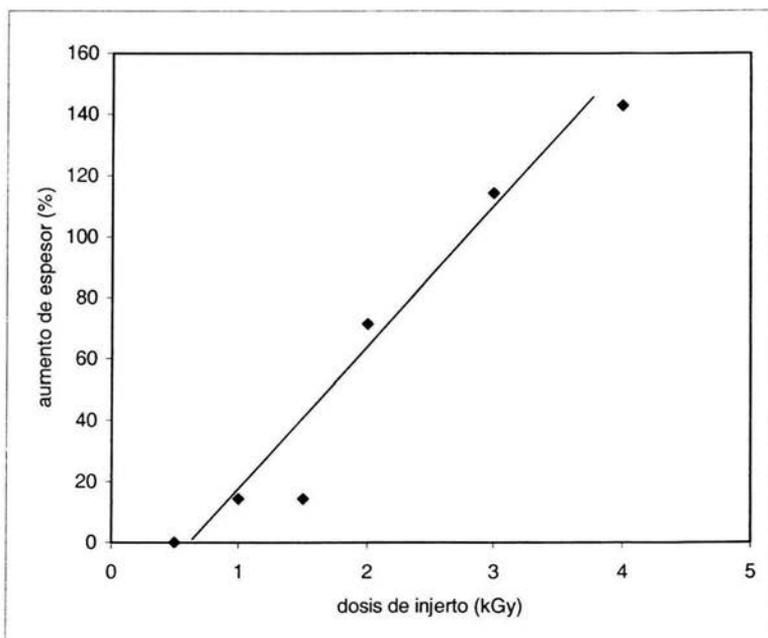


Este método se probó con el objetivo de obtener un mayor injerto para estas películas de PET, al ser las condiciones de irradiación diferentes se pudo aplicar la prueba a una mayor dosis, hasta 35kGy, pero al igual que en los casos anteriores el injerto no pasó de un 15%, Con esta grafica se encuentra la misma tendencia a la degradación del PET.

5.2. Incremento de espesor.

En esta gráfica presentamos como aumenta el espesor de las películas, dependiendo de la dosis a la cual fue irradiada, para poder ver el porcentaje de injerto nos podemos ayudar con las graficas anteriores.

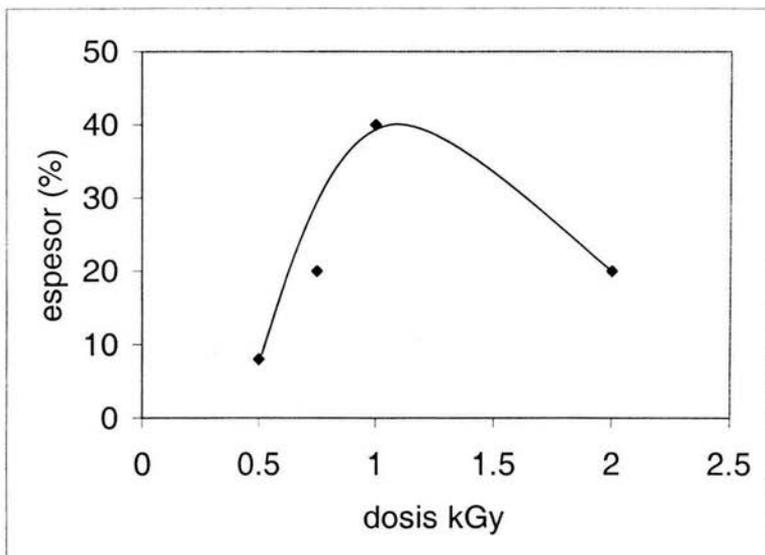
Figura 5.8. Aumento de espesor en películas injertadas de PP a una intensidad de 4,15kGy/h a una concentración de 70% de monómero en tolueno.



En esta gráfica podemos observar que el espesor aumenta en una forma casi lineal con respecto a la dosis de irradiación. Esto nos puede dar una idea de que al aumentar el espesor de las películas las cadenas si no son más grandes en dosis de irradiación pequeñas si hay una gran cantidad de ellas y esto se ve reflejado en el aumento del espesor ya que al haber una mayor cantidad de ellas se van encimando unas sobre de otras por lo que aumenta el espesor.

Para el caso del PET al 70% de monómero tenemos:

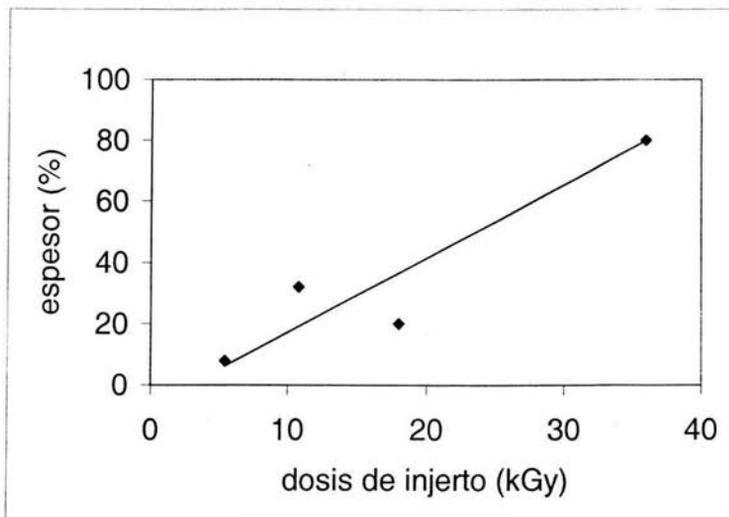
Figura 5.9 Aumento de espesor en películas injertadas de PET a una intensidad de 4,15kGy/h a una concentración de 70% de monómero en tolueno.



En este caso encontramos que a diferencia del PP, el espesor no aumenta igual, ya que en el último punto hay un aumento menor que en el anterior, esto se debe a que al degradarse el PET este pierde espesor y esto es otra forma de comprobarlo, ya que a una dosis mayor es cuando se notó que película perdió espesor y peso.

Para el caso del PET método directo en presencia de vapor tenemos lo siguiente:

Figura 5.10 Aumento de espesor PET a una dosis de 2,34kGy/h a una dosis de 100% de monómero, método directo en presencia de vapor.

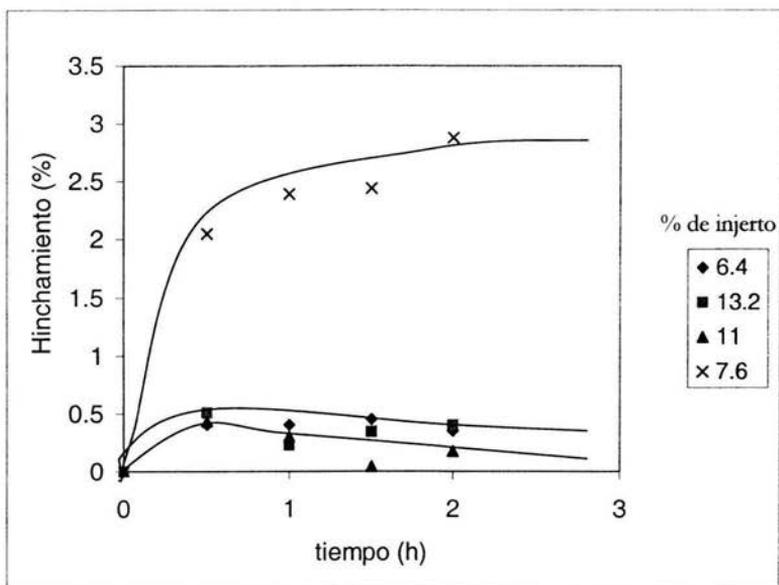


A diferencia de la gráfica anterior se puede decir que por este método si hay una mayor homogeneidad de los injertos, y se puede observar que el espesor aumenta mucho más que en el caso anterior del PET.

Aunque en las gráficas de Dosis Vs Injerto que se ve que a una mayor dosis de irradiación las películas se degradan en este caso parecería lo contrario, pero hay que recordar que estas son de espesor y no de peso lo que nos podría confundir, ya que no es lo mismo el volumen que la masa.

5.3. Pruebas de hinchamiento.

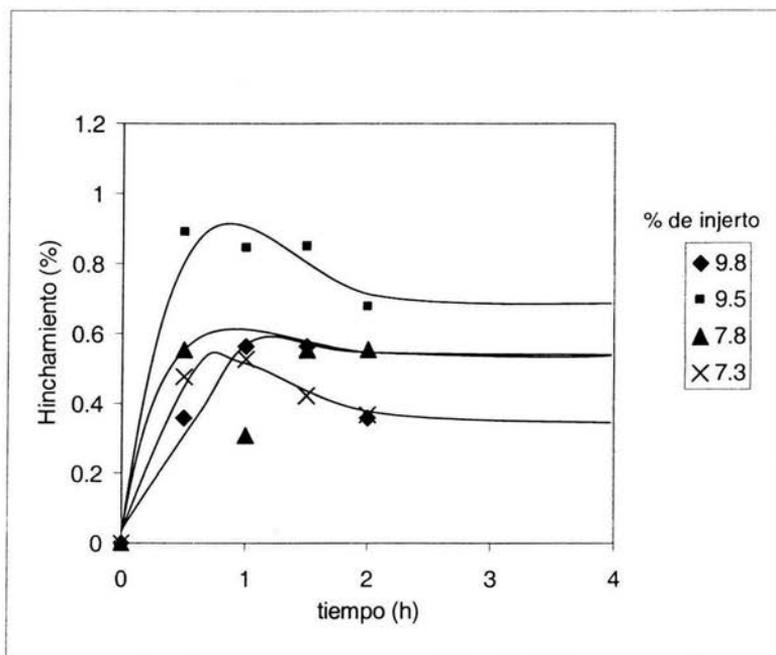
Figura 5.11. Hinchamiento de las películas de PET injertadas con cloruro de acrililo, a una concentración de 70% en tolueno por el método directo en presencia de vapor a una intensidad de radiación de 2.34kGy/h, esterificadas con 4-fenilzafenol.



En esta grafica se encontro que a una dosis mayor se tiene que la película sufre un hinchamiento mayor, en este caso tenemos que el mayor hinchamiento se presenta en la película que se irradia a una dosis de 36kGy con un 3% de hinchamiento, y en los casos anteriores tenemos que las películas tienen hinchamientos menores al 5%.

Con esta grafica se puede decir que al tener la película un hinchamiento tan pequeño, las cadenas que se injertaron no son muy grandes, es decir pueden estar en una forma muy distribuida pero la cadena de cloruro de acrililo no es grande.

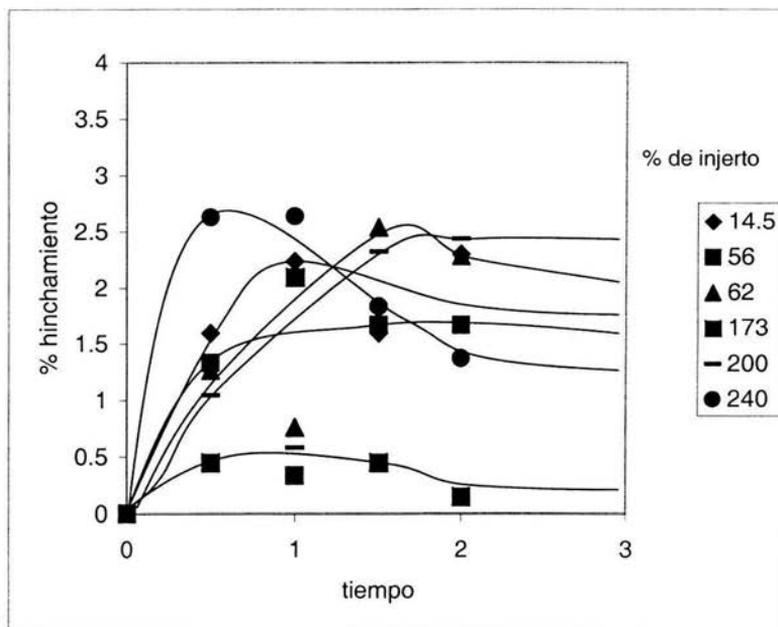
Figura 5.12 Hinchamiento de las películas de PET injertadas con cloruro de acrililo, por el método de radiación directa, con una concentración de 70% de monómero en tolueno a una intensidad de radiación de 4.15kGy/h, esterificadas con 4-fenilzafenol.



Por este método al igual que en el anterior se tiene que los hinchamientos son muy pequeños, en este caso son mucho menores que en el anterior en el mayor de los casos menor del 1%, como se puede observar.

Con esto se puede concluir que aquí las cadenas son más cortas que en el caso anterior, ya que aunque las dosis son diferentes en las gráficas de % de injerto Vs. Dosis tenemos que los injertos son muy parecidos.

Figura 5.13 Hinchamiento de las películas de PP injertadas con cloruro de acrililo, por el método de irradiación directa con una concentración de 70% de monómero en tolueno a intensidad de radiación de 2.34kGy/h, esterificadas con 4-fenilzafenol.



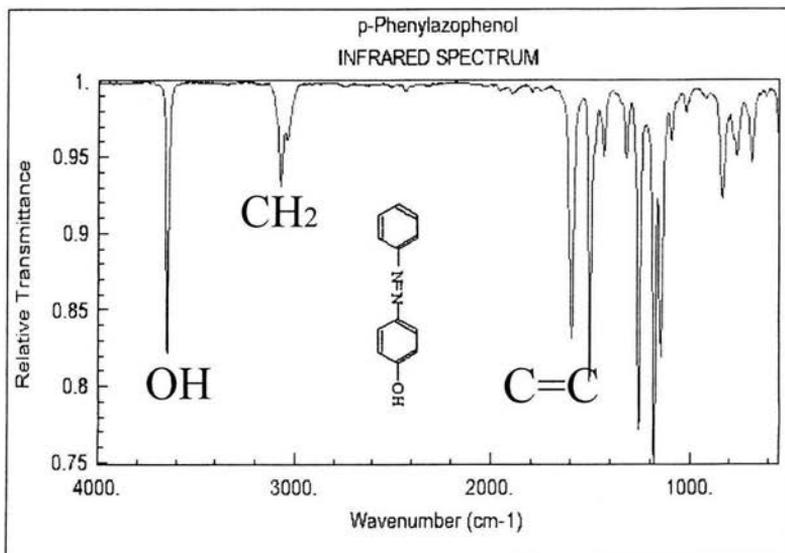
Para este caso se tiene que en las películas de PP al igual que en las de PET los hinchamientos son muy pequeños, con esto podemos concluir que en todos los casos, el tamaño de la cadena de los injertos del cloruro de acrililo no son muy grandes, es decir que una vez que se injerta en la matriz polimérica, el cloruro de acrililo no se homopolimeriza por lo que su cadena no crece circunstancialmente.

Los datos que se obtienen por este método nos sirven para darnos una idea aproximada del tamaño de las cadenas.

5.4 Caracterización.

5.4.1 Espectros de Infrarrojo.

Figura 5.14 Espectro de infrarrojo del 4-fenilazofenol



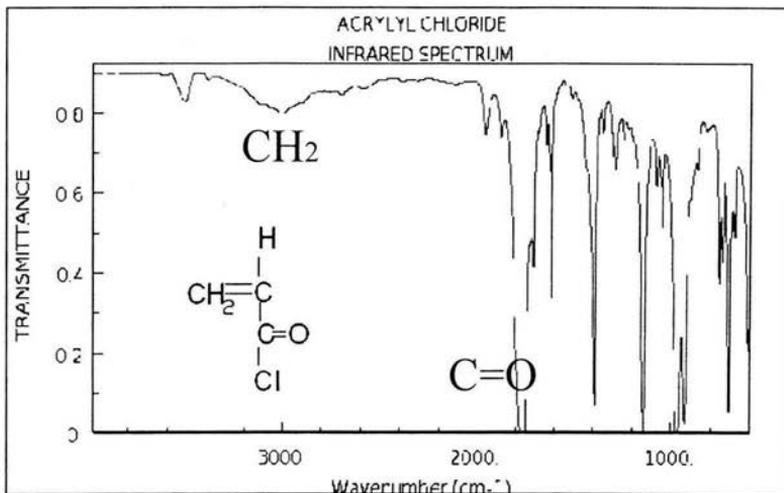
En este espectro se puede observar las regiones características de este compuesto:

En la región de 1600 y 1450 cm⁻¹ se observa la vibración C=C correspondiente al anillo aromático.

En 3600 cm⁻¹ tenemos la señal del OH terminal.

Por último observamos en 2900 cm⁻¹ la señal del CH₂ del anillo.

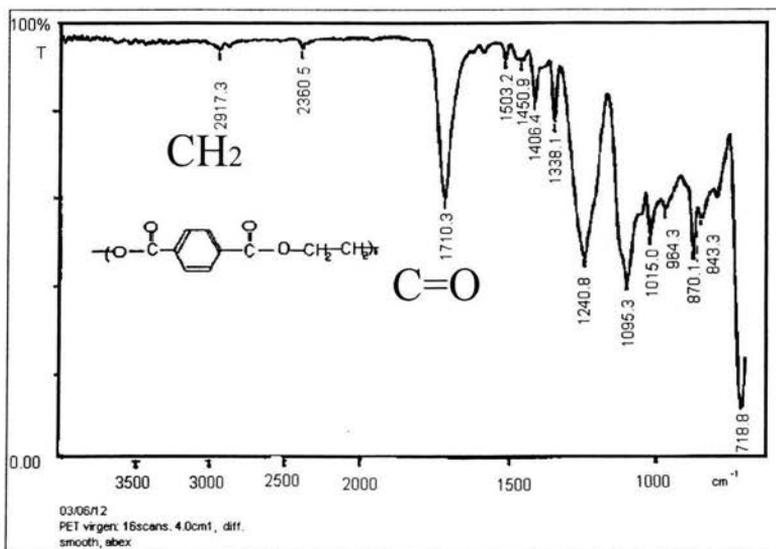
Figura 5.15 Espectro de infrarrojo del cloruro de acrililo.



El espectro correspondiente al cloruro de acrililo nos indica la presencia del C=O a 1780 cm^{-1} característica de los acrilatos.

Alrededor de 2900 cm^{-1} la banda correspondiente al CH₂

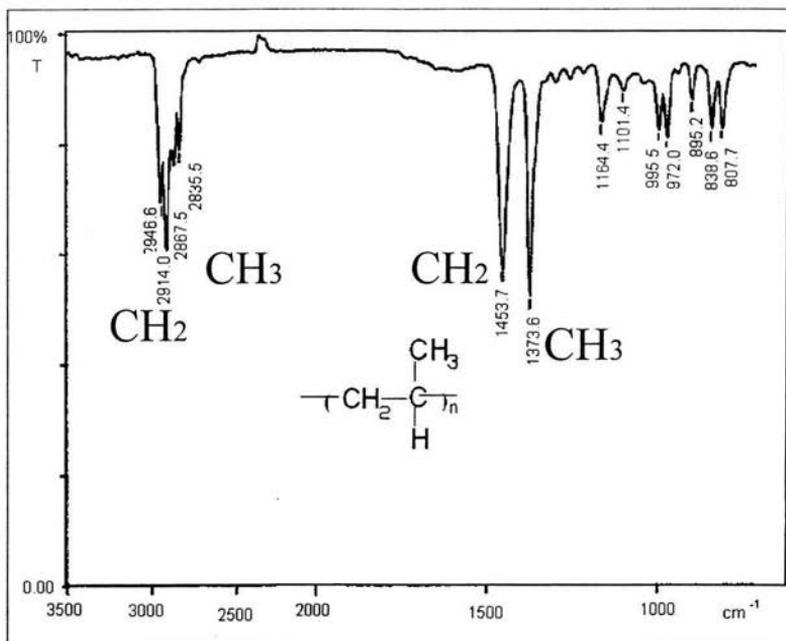
Figura 5.16 Espectro de infrarrojo del PET virgen.



La película de PET presenta una señal a 1710.3 correspondiente al carbonilo C=O.

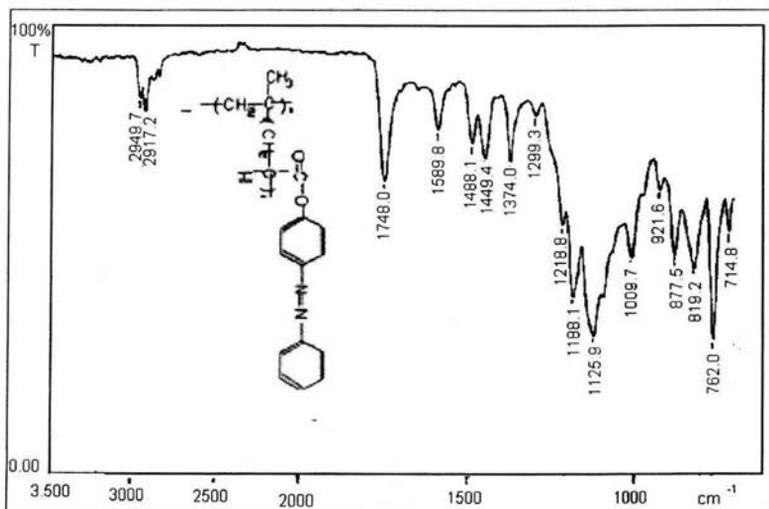
En 2917 cm⁻¹ tenemos la señal correspondiente al CH₂.

Figura 5.17 Espectro de infrarrojo del PP virgen.



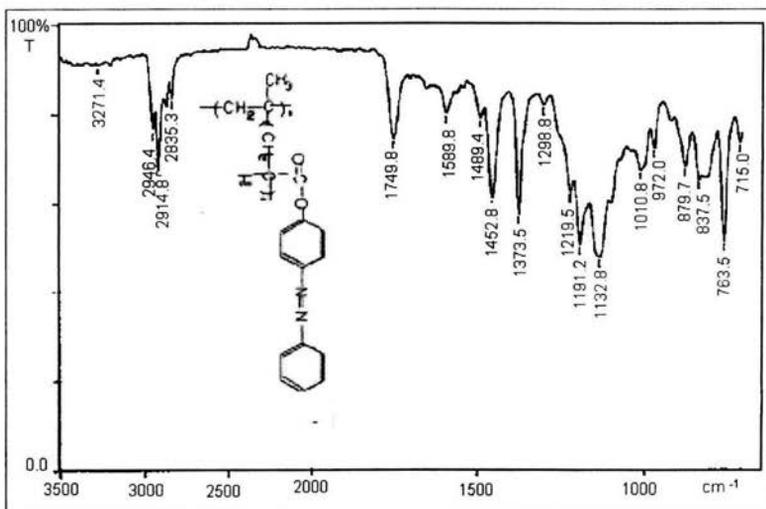
Para el caso del PP virgen se observan las señales correspondientes a metilos y metilenos a 2910cm^{-1} y 2946cm^{-1} , los cuales se confirman a 1453cm^{-1} y 1373cm^{-1}

Figura 5.18 Espectro de infrarrojo del PP con un injerto de cloruro de acrililo, esterificado con 4-fenilazofenol de 250%.



El espectro correspondiente al copolímero de injerto de cloruro de acrililo sobre polipropileno, esterificado con 4-fenilazofenol, presenta las bandas características de los compuestos presentes en el sistema; C=O 1748 cm^{-1} , C=C 1589 y 1449 cm^{-1} .

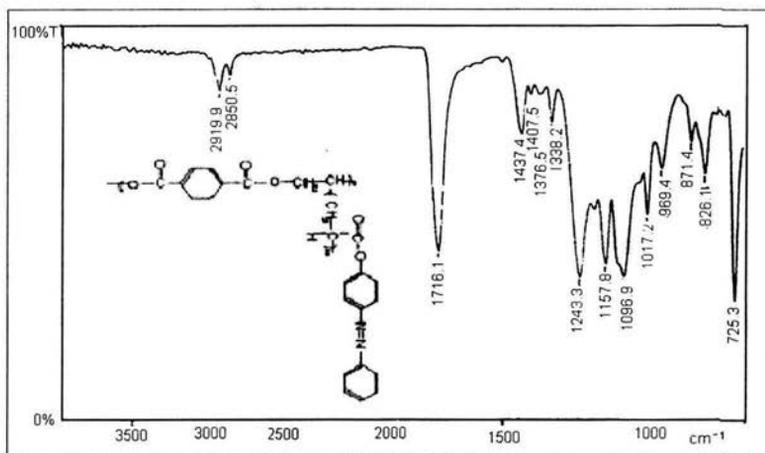
Figura 5.19 Espectro de infrarrojo del PP con un injerto de cloruro de acrililo, esterificado con 4-fenilazofenol de 56%



En este espectro al igual que el anterior se observa la presencia del C=O a 1740 cm^{-1} , CH₂ a 2914 cm^{-1} y C=C del aromático a 1589 y 1452.

Si comparamos este espectro con el anterior en el que el injerto es mayor, no se encuentra un cambio significativo, entre ambos.

Figura 5.20 Espectro de infrarrojo del PET con un injerto de cloruro de acrililo, esterificado con 4-fenilazofenol de 13%

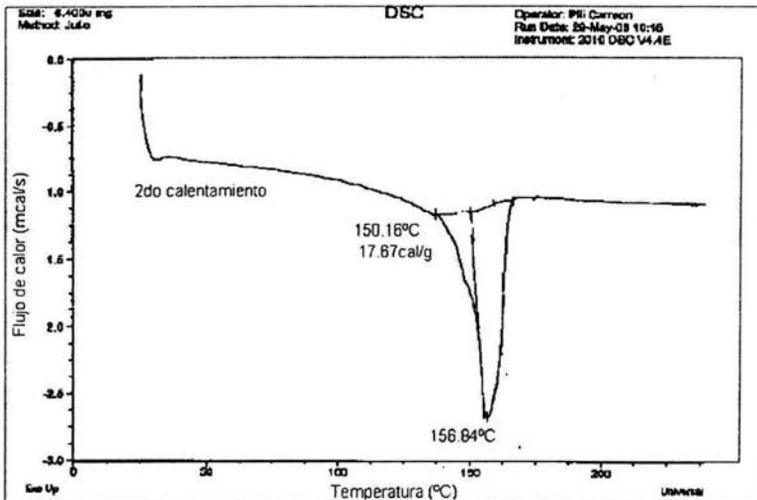


El espectro del sistema cloruro de acrililo-g-PET, esterificado con 4-fenilazofenol; se observa la presencia del $\text{C}=\text{O}$ a 1716 cm^{-1} , en 2919 cm^{-1} la presencia del CH_2 ; como podemos observar desaparece la banda del OH presente a 3600 cm^{-1} , presente en el 4-fenilazofenol.

5.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Figura 5.21 Diagrama de Calorimetría Diferencial de Barrido de PP virgen a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

PP virgen

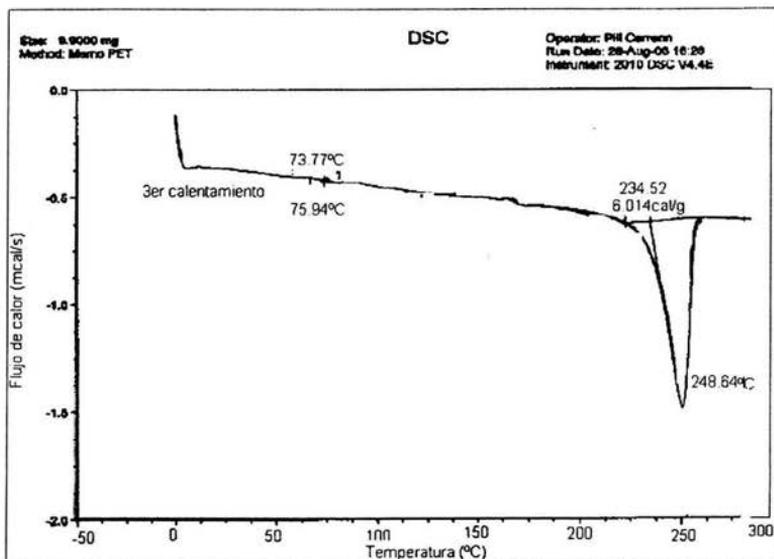


En el DSC anterior se encuentra que nuestro PP virgen presenta un punto de fusión en 156.84°C en un segundo calentamiento.

Se realiza un primer calentamiento con el objetivo de eliminar humedad, ruido por cambios cristalinos, etc. por tal motivo se toma el segundo calentamiento.

El primer punto de inflexión que se observa se debe a la estabilidad del aparato de medición y el segundo al punto de fusión.

Figura 5.22 Diagrama de Calorimetría Diferencial de Barrido de PET virgen a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

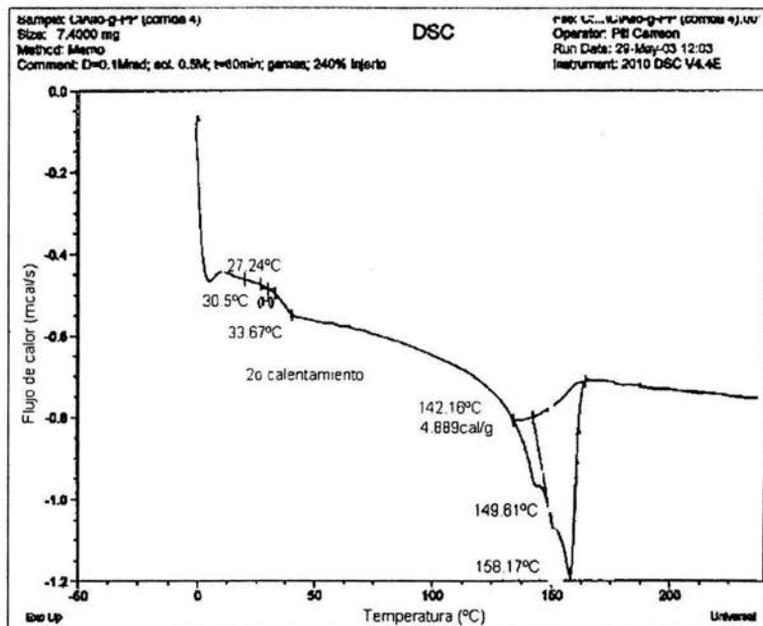


En el DSC anterior se encuentra que nuestro material presenta un primer cambio de fase entre 73-75°C puede ser una transición o ruido.

El punto de fusión de nuestro material en un segundo calentamiento, lo encontramos a 248.64°C.

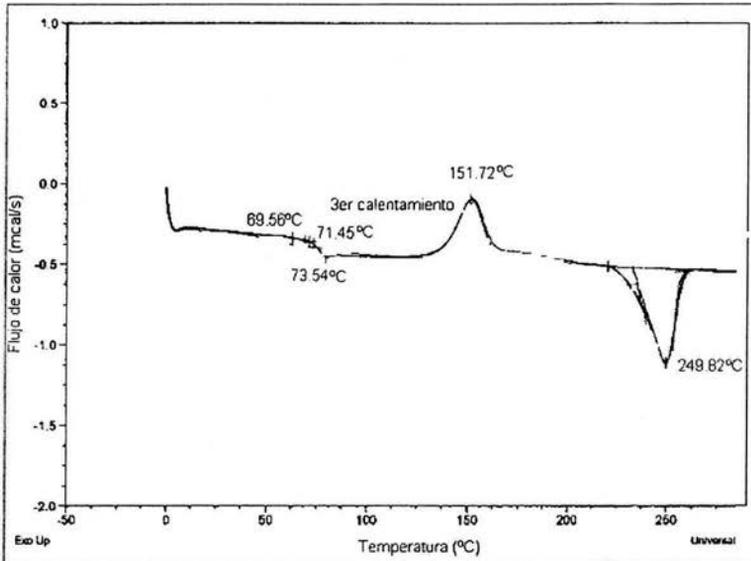
A diferencia del PP se tiene que la T_m es mayor, lo que nos hace diferentes los dos sistemas. Esto lo tenemos que considerar para el tipo de aplicaciones ya que no podemos someter ambos sistemas a las mismas temperaturas.

Figura 5.23 Diagrama de Calorimetría Diferencial de Barrido de PP con un injerto de 240% a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.



En este gráfico se puede observar que a diferencia del PP virgen aquí encontramos una transición a 30.5°C, lo que indica posiblemente una T_g, esta señal no lo se encuentra en el PP virgen, lo que también se puede observar es que en este caso la temperatura de fusión en un segundo calentamiento de nuestro nuevo compuesto se encuentra en 158°C y en el caso del PP virgen este se encuentra en 156°C, esto nos da una prueba mas de que nuestro material si esta modificado.

Figura 5.24 Diagrama de Calorimetría Diferencial de Barrido de PET por método vapor, con un injerto de 7% a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.



En el presente DSC encontramos una transición a 71.45 °C, la cual presumiblemente podría ser la Tg del copolímero de injerto, existe un arreglo cristalino que se presenta igual en el PET virgen y en este caso el segundo cambio corresponde a una liberación de energía (exotérmica), donde podemos observar que se encuentra en 151.7°C lo cual nos indica que hay un arreglo cristalino de nuestro material que no se observa en el PET Virgen, lo que da un buen comportamiento termocrómico de nuestro material, ya que no hay cambio de fase solo un arreglo cristalino lo que puede cambiar sus propiedades ópticas a esta temperatura y lo presenta como buen candidato para óptica no lineal, aunque se tendrían que hacer las pruebas pertinentes.

Conclusiones

Capítulo VI

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos podemos concluir para el caso del PP lo siguiente:

En cuanto a color las películas presentaron una coloración amarilla homogénea en toda la superficie, aumentando el color gradualmente desde amarillo para las películas con menor injerto hasta naranja en las películas con un injerto mayor.

En la resistencia física, las películas no sufrieron ningún daño aparente al ser irradiadas, aumentaron su espesor y no se volvieron quebradizas por la radiación, lo cual indica que no hay degradación.

De acuerdo con las gráficas de hinchamiento se puede decir que las cadenas injertadas son muy cortas ya que nuestro material no sufrió un hinchamiento muy grande, ya que apenas fue del 3% para el caso del PP y menor de este valor en el caso del PET en ambos métodos.

Los mejores injertos se obtuvieron a una intensidad de radiación de 0.33 kGy/h con injertos de 500% a una dosis de 3kGy.

En los espectros de infrarrojo podemos decir que en ambos copolímeros de injerto se presenta los grupos característicos como C=O, CH₂, C=C(aromático), con lo cual podemos decir que se llevo a cabo la modificación de los materiales injertados.

Lo que se observó mediante DSC es que existe un corrimiento en el punto de fusión de 2 °C en el sistema injertado con respecto al PP virgen.

Para el caso del PET.

Al igual que en el PP las películas presentan un color homogéneo y no presentan daño aparente por la adición aun en dosis de 35kGy.

En el hinchamiento podemos decir igual que en el caso anterior las cadenas injertadas son muy pequeñas, lo cual se refleja en el bajo hinchamiento.

En la modificación, los injertos no superan el 15% por ambos métodos estudiados (método de irradiación directa y método de irradiación directa en presencia de vapor), también se realizó variación en la Intensidad de radiación encontrando sin ningún cambio significativo.

En los infrarrojos podemos decir que se encuentran las señales características para poder afirmar en una primera aproximación que nuestro material si es el esperado.

Las pruebas de DSC para este caso encontramos que al igual que en el PP injertado y el PP virgen existe un cambio en el punto de fusión de nuestro nuevo material comparado con el PET virgen de 1°C aproximadamente. Lo que resulta interesante en este caso es que a 151.7°C, existe un arreglo cristalino del nuevo material, lo que lo hace muy atractivo como un material para óptica no lineal, ya que al darse un arreglo cristalino a un cambio de temperatura esto cambiara sus propiedades ópticas, aunque aun no podemos afirmarlo con certeza.

De los dos materiales obtenidos aun no podemos decir cual es mejor como un material de óptica no lineal, ya que se requiere hacer las pruebas correspondientes, lo que queda fuera del alcance de esta tesis; ya que esto es otro campo de aplicación que requiere de una segunda etapa.

Anexo 1

Propiedades de los materiales utilizados.

Polipropileno.

Tg: -10°C.

Temperatura de fusión: 173 °C.

Densidad del PP amorfo a 25 °C: 0.85 g/cm³.

Densidad del PP cristalino a 25 °C : 0.95 g/cm³.

Peso molecular de la unidad repetitiva: 42.08 g/mol.

Polietilentereftalato.

Tg: 76°C.

Temperatura de fusión: 250°C.

Densidad del PP amorfo a 25 °C: 1.33 g/cm³.

Densidad del PP cristalino a 25 °C: 1.50 g/cm³.

Peso molecular de la unidad repetitiva: 192.2 g/mol.

4-fenilazofenol.

Punto de fusión: 152°C a 1 atm.

Soluble en diclorometano.

Cristales de color amarillo

PM: 198 g/mol

Cloruro de acrililoilo

Punto de ebullición: 26 °C a presión reducida.

Toxicidad: Muy irritante, no se inhale.

Tolueno.

P.M: 92.14.

Temperatura de fusión: 178.1 K

Temperatura de ebullición: 383.8 K

Muy inflamable.

Toxico por ingestión y/o inhalación.

Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

1. R. Anequín, Curso de ciencias físicas Óptica, Riverte S.A., Barcelona 1976, Cap1-3.
2. Koji Nakanishi and Philippa H. Solomon, Infrared Absorption Spectroscopy, Second edition, Holden-Day, Inc., USA 1977.
3. Daniel Malacara, Óptica Básica, Fondo de cultura económica, SEP, México, 1989.
4. Heinz Bassler, Optical Techniques to Characterize Polymer Systems, Elsevier Science Publishers B.V, USA and Canada, 1989.
5. Clara D. Craver and Theodore Provder, Polymer characterization, Physical Property, Spectroscopic, and Chromatographic Methods, American Chemical Society, Washington, DC 1990
6. Bahaa E. A. Saleh, Malvin Carl Teich, Fundamentals of Photonics, Copyright 1991, John Wiley & Sons, Inc. USA.
7. Seth R. Morder, John E. Sohn, and Galen D. Stucky, Materials for Nonlinear Optics, Chemical Perspectives, Copyright 1991, USA.
8. Newell & Moloney, Nonlinear Optics, Addison-Wesley Publishing Company, Copyright 1992, USA.
9. Raymond Chang, Química, Cuarta Edición, Mc. Graw Hill, USA, 1992, cap 7.
10. Manuel Navarrete, Luis Cabrera, Introducción al estudio de los radioisótopos, *Segunda edición*, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 1993.
11. Hui-Qi zhang, Wen-Qiang, Chen-xi, synthesis and characterization of novel photochromic side-chain liquid crystalline polymethacrylates containing para-nitrobenzene group, Eur. Polym J. vol. 34, No. 10 pp. 1521-1529 , 28 agosto 1997.

12. P.K Zarzycki, H. Lamparczyk, The equilibrium constant of B-cyclodextrin-phenolphthalein complex ; influence of temperature and tetrahydrofuran addition, *Bioresource Technology*, 29 november 1997.
13. C. Sella, M. Maaza, O. Nemraoui, Preparation, characterization and properties of sputtered electrochromic and thermochromic devices, *Science Direct, Surface and Coatings Technology* 1998, 1477-1482.
14. GAng Xu, Qi guang Yang, Application off all-optical poling in reversible optical storage in azopolymer films, *Science Direct*, 3 November 1998.
15. J. L. McNaughton y C.T Mortimer, *Calorimetria Diferencial de Barrido*, Perkin-elmer, Universidad de Keele., USA, 1998.
16. D Vukovi, C.R. Nagaraja, D. Toncich, Thermochromics liquid cristal based sensing system for análisis of air flor, *Science Direct*, 8 september 1999.
17. I. Rodriguez, S. Iborra, Heterogeneized Bronsted base catalyst for the chemicals production: grafted quaternaty organic ammonium hydroxides as catalyst for the production of cromenes and coumarins, *Applied Catalysis*, 6 august 1999.
18. Takeshi Kawai, Driving force controlling liquid crystal alignment on photochromic polyon complex LB film, *Thin Solid Films*, 4 june 1999.
19. S.L. Kraevskii, V.F. Solinov, Interface models for the photochromism and thermochromism af glasses with nanocrystals, *Journal of Non-crystalline Solids*, 5 October 2001.
20. Yuzhu Fu, T. Viraraghavan, Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*, *Science Direct*, 23 september 2001
21. Ewelina Ortyl, Ryszard Yanik, Stanislaw Kucharski, Methacrylate polymers with photochromics side chains containing heterocyclic sulphonamide substituted azobenzene, *Science Direct*, 5 February 2002.

22. K. Matczyszyn, S. Bartkiewicz, B. Sahraoui, A new holographic system :liquid crystal doped with photochromic molecules, *Optical Materials*, 23 April 2002.
23. H.F. Naguib, R.O. Aly, M.W.Sabaa, S.M Mokhtar, Gamma radiation induced graft copolymerization of vinylimidazole-acrylic acid onto polypropylene Films, *Science Direct*, 29 January 2003.
24. *Materiales Avanzados*, Instituto de Investigación en Materiales, Año 1, Numero 1, UNAM, agosto 2003.
25. <http://www.matweb.com>.
26. NIST Chemistry WebBook(<http://webbook.nist.gov/chemistry>)