



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**FUNCIONALIZACIÓN DE PELICULAS DE
POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD MEDIANTE
LA FORMACIÓN DEL COPOLIMERO DE INJERTO
CON CLORURO DE ACRILOÍLO CON ROJO
DISPERSO 1**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

ALEJANDRO MARÍN BELTRÁN

DIRECTORA DE TESIS: DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO

MÉXICO, D.F.

2005





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

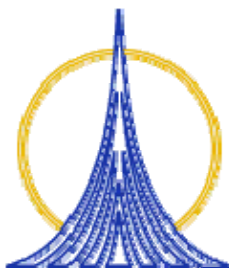
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio de Macromoléculas del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de la Dra. María del Pilar Carreón Castro.



DEDICATORIA

A mis padres

Tomasa y Margarito gracias por su tiempo, su amor, he logrado saber de sus desvelos y los he visto pensado en mi futuro, ahora se, que de tanto que me quieren, sufren mas que yo cuando me regañan o son duros, el poder y la persona misma desaparecerán, pero la virtud de unos grandes padres vivirá para siempre, pues educar no es dar carrera para vivir, si no templar el alma para las dificultades de la vida.

A mis hermanos

Juan Carlos juntos crecimos pasando momentos muy difíciles y felices, he contando siempre con tu apoyo, tan importantes en mi carrera.

Gerardo[†] el destino quiso que no estuvieras con nosotros, pero siempre estas a mi lado, apoyándome desde el cielo.

A mis abuelitos

Muy especialmente para ellos, dos en paz descansen, los recuerdo como un gran ejemplo y siempre estarán junto a mí.

A todos mis demás familiares

Que de una u otra manera han estado siempre al pendiente de mí, por su ejemplo, a mi tía Eva, mi tío Vidal, y muy especialmente a mi tía Pilar[†], a quien siempre recordare.

A la Dra. María del Pilar Carreón Castro

Por el apoyo, asesoramiento e interés en el proyecto, por su gran ética profesional; llego justo en el momento adecuado; investigadora excelente, una gran mujer y una persona muy humana, y sobre todo por su amistad.

A Liz

El amor es un ente sensible y temporal, es dar a alguien lo que uno tiene y que no lo necesita, incluso, lo que aún no tenemos, una relación de ética, de ayudar, relación de trascendencia, contigo aprendí a amar, a crecer y a creer que todo es posible, porque eres la persona que siempre me hace sentir libre, dándole alas a mi mente y a mis palabras, te miro y me doy cuenta que mis ojos se apagarían si no pudieran verte pues nuestras almas se cruzaron por capricho del destino y tú eres lo más bello que en mi vida yo he tenido.

A mis amigos: Ricardo Emmanuel Ubaldo Alvide, Jonhhy Alex Tlatelpa, José Nieto Gonzáles (donde quiera que te encuentres) y Luís Hernández Ramírez.

Por su amistad y compartir conmigo momentos gratos durante la carrera.

A mis profesores: I.Q. Eduardo Loyo Arnaud, I.Q. Miguel Flores Galas, I.Q. Ángel Gómez Gonzáles y al Q.F.B. Alfonso Luna Vásquez.

Por sus enseñanzas en el aula de clases y ejemplo profesional.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por darme la oportunidad de tener una formación profesional.

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

Por su enseñanza académica y el desarrollo tanto profesional como personal que en ella adquirí.

Al Instituto de Ciencias Nucleares

Por darme la oportunidad de desarrollar mi trabajo de investigación de tesis profesional, al igual que recursos tanto académicos, económicos y técnicos.

Al Dr. Alejandro Frank, director del ICN de la UNAM

Por su hospitalidad y apoyo para realizar este trabajo de tesis.

A la DGAPA-UNAM

Por el apoyo económico para la realización de esta tesis (Proyecto N° IN-102905).

Al Dr. Roustam Aliev

Por su asesoría técnica en esta tesis.

Al Sr. Saúl Trujillo Arias

Por su apoyo en las largas horas de desgasificación de las muestras, iniciativa y ayuda constante en el laboratorio de macromoléculas, sobre todo por poder contar con el material siempre limpio en el laboratorio, así como también su amistad.

Al Sr. Salvador Ham

Por su apoyo en la elaboración de las ampolletas y dispositivos de vidrio para la irradiación de las muestras, su amistad y compartir sus conocimientos en el taller de soplado de vidrio.

Al Fís. Francisco García y al Dr. Epifanio Cruz

Toda su ayuda y apoyo para la irradiación de las muestras en el irradiador Gamma-Beam 651 PT del ICN.

Al Sr. José Rangel Gutiérrez

Por su apoyo técnico.

A Israel Díaz de la unidad de cómputo

Por toda su ayuda técnica en el área de cómputo.

A la Lic. Magdalena Sierra Flores, coordinadora de la biblioteca, y a la pasante en Bib. María de la luz Escamilla Moya

Por su ayuda en la búsqueda bibliográfica.

A la Unidad de Docencia y Formación de Recursos Humanos, cuyo coordinador es el Dr. Alejandro Corichi

Por su apoyo para que participara en un congreso nacional.

A la Q. Carmen Vázquez Ramos, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM

Por su ayuda y asesoría técnica en el análisis térmico de las muestras.

A la I.Q. Araceli Ordóñez, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM

Por su ayuda y asesoría técnica en el análisis de las muestras por ángulo de contacto.

A la Dra. Margarita Rivera, del Instituto de Física de la UNAM

Por su ayuda y apoyo en Microscopía de Fuerza Atómica.

A la Srita. Berta Alicia Milla Elizarrarás, secretaria del departamento de química

Toda su ayuda y apoyo para la impresión de esta tesis.

A la Dra. Susana Castillo Rojas, coordinadora de seminarios

Por sus valiosos comentarios para lograr una buena exposición de mi trabajo, así como su ayuda técnica para la obtención de los espectros de infrarrojo y UV-Vis.

A la M. en C. Elizabet Huerta Salazar y a la Química María de los Ángeles Peña González del Instituto de Química de la UNAM

Por sus consejos y ayuda para cambiar de proyecto, y así realizar el presente trabajo.

Al Dr. Ernesto Rivera García, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM

Por presentarme a la Dr María del Pilar Carreón Castro, del Instituto de Ciencias Nucleares, para realizar el presente trabajo.

A mis sinodales: M. en C. Lourdes Castillo Granada, Quím. Miki Otani Imura, M. en C. Néstor Noe López Castillo, y al Biol. Guillermo González Martínez

Por su ayuda y colaboración en la revisión del presente trabajo, y sobre todo porque fueron parte de mi formación académica, durante la carrera profesional.

A mis amigos del Instituto de Ciencias Nucleares: Luís, Raúl, Baldemar, Ignacio, Paty, Enrique, Jorge, Selene y Jazmín.

Por los gratos momentos de convivencia y ayuda durante mi estancia en el Instituto de Ciencias Nucleares.

A mi entendimiento cuando creo que lo tengo totalmente entre mis manos, miro al frente y me doy cuenta que sólo tomé un grano de arena en una playa de dimensiones infinitas, como dice el arte de la ciencia: repasar el camino, mirar lo que otros miraron y ver lo que otros no vieron; y ahora que la ciencia me dio lo que soy, la ciencia me ayudará a ayudar a las personas, pues el conocimiento es patrimonio de la humanidad, no es solo tuyo o mío, se trasmite para beneficio de toda la humanidad, pues la mayoría de las ideas fundamentales de la ciencia son esencialmente sencillas y, por regla general pueden ser expresadas en un lenguaje comprensible para todos, si tu intención es describir la verdad, hazlo con sencillez y la elegancia déjasela al sastre, hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad; nunca consideres el estudio como una obligación sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber.

Introducción.....	3
Resumen.....	5
Objetivos.....	6
CAPÍTULO 1	
Generalidades.....	7
1. Polímeros.....	8
1.1. Clasificación de los Polímeros.....	8
1.1.1. Tipo de estructura química.....	9
1.1.2. Clasificación conforme el comportamiento frente la temperatura.....	12
1.1.3. Clasificación según el Comportamiento Mecánico.....	15
1.2. Técnicas de Polimerización.....	16
1.2.1. Polimerización en Masa.....	17
1.2.2. Polimerización en Solución.....	17
1.2.3. Polimerización en Emulsión.....	17
1.2.4. Polimerización en Suspensión.....	18
1.3. Copolímeros.....	19
1.3.1. Clasificación de copolímeros.....	22
1.3.2. Formación de copolímeros de injerto por métodos convencionales.....	23
1.3.3. Formación de copolímeros de injerto por radiación.....	24
1.3.4. Mecanismo de copolimerización por radicales libres.....	28
1.3.5. Mecanismos de polimerización por radicales libres.....	30
2. Caracterización de polímeros.....	30
2.1. Métodos espectroscópicos.....	31
2.1.1. Espectroscopia de absorción ultravioleta y visible.....	32
2.1.2. Espectroscopia de absorción en el infrarrojo.....	32
2.2. Métodos térmicos.....	33
2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	33
2.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	41
2.2.3. Factores que determinan el grado de cristalinidad.....	44
2.3. Métodos de microscopía.....	47
2.3.1. Microscopía de fuerza atómica.....	47
3. Química de radiaciones en polímeros.....	49
3.1. Interacción de la radiación ionizante con la materia.....	49

3.2. Interacción de la radiación alfa con la materia.....	50
3.3. Interacción de la radiación beta con la materia.....	51
3.4. Interacción de la radiación gamma con la materia.....	51
3.4.1. Tipos de interacciones.....	52
3.4.2. Absorción de rayos gamma.....	55
3.4.3. Espectro gamma.....	55
 CAPÍTULO 2	
2. Desarrollo Experimental.....	57
2.1. Materiales.....	57
2.2. Prueba de hinchamiento.....	59
2.3. Preparación de los copolímeros de injerto de AC-g-PE por el método directo.....	59
2.4. Esterificación con metanol (MeOH).....	60
2.5. Esterificación con rojo disperso 1 (RD1).....	61
 CAPÍTULO 3	
3. Resultados y análisis de resultados.....	62
3.1 Pruebas de hinchamiento.....	62
3.2 Formación del copolímero de injerto AC-g-PE.....	63
3.3 Funcionalización del copolímero de injerto AC-g-PE con RD1.....	64
3.4. Caracterización de los copolímeros de injerto.....	66
3.4.1. Espectroscopia de Infrarrojo.....	66
3.4.2. Espectroscopía UV-Visible.....	68
3.4.3. Análisis Térmico (TGA).....	69
3.4.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	71
3.4.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	74
 Conclusiones.....	 76
 Apéndice.....	 77
Apéndice A. Propiedades del Polietileno (PE).....	77
Apéndice B. Irradiadores.....	78
Apéndice C. Cromóforo; rojo disperso 1 (RD1).....	83
Apéndice D. Dosimetría de Fricke.....	86
 BIBLIOGRAFÍA.....	 87

INTRODUCCIÓN

El área de materiales poliméricos comprende el estudio de compuestos que incluyen varios tipos de materiales inorgánicos. El estudio comprende todos los aspectos, desde fundamentales hasta aplicados.

Los aspectos fundamentales incluyen química, física, fisicoquímica, fenómenos de transporte, estadística y mecánica aplicada, los aspectos aplicados incluyen el uso para estudiar propiedades de soluciones, técnicas de caracterización, procesos de síntesis o polimerización, procesamiento de líquidos y sólidos, procesos de mezclas y separación de fases, fusión y solidificación, morfologías, propiedades mecánicas, incluida la fractura, y de diseño final de piezas.

La disciplina científica de los materiales poliméricos se debe dividir en áreas temáticas para su mejor clasificación. La actividad que se realiza en la disciplina es muy amplia, va desde la síntesis hasta la evaluación de sus propiedades finales.

La lista de productos fabricados con polímeros sintéticos que nos rodean es casi infinita: ropa fabricada con fibras sintéticas, vasos de poliestireno, bolsas de plástico, pinturas con base de polímeros, adhesivos epóxicos, espumas de poliuretanos, válvulas cardíacas de siliconas, baterías de cocina recubiertas con teflón, etc.

Por la notable irrupción de los polímeros sintéticos en nuestras vidas, no es de extrañarse entonces que gran parte de todos los químicos, ingenieros químicos, físicos, ingenieros mecánicos y casi todos los científicos de materiales están trabajando directa o indirectamente con polímeros.

La química de los polímeros es hoy día una de las ramas de la ciencia y la tecnología de mayor crecimiento. Su gran desafío es extender los conceptos físicos y químicos fundamentales a las moléculas grandes y complejas.

La química de los polímeros requiere del aporte de un gran número de otras áreas: la química orgánica, la inorgánica, físico-química y la química analítica; la física, la ingeniería, la biología y aún la medicina. [1]

Con el desarrollo de la tecnología y la industria química el hombre ha aprendido a imitar a la naturaleza, e incluso a mejorarla, sintetizando nuevos polímeros artificiales inexistentes en ella, normalmente a partir de derivados del petróleo, o mediante la modificación de polímeros naturales, por ejemplo celulosa.

Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas.

En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen.

Los polímeros derivados del petróleo constituyen una parte muy importante de nuestra vida, los encontramos en nuestros alimentos, medicinas, vestidos, calzado, casas, edificios, escuelas, oficinas, campos, fábricas y en todos los vehículos usados como medios de transporte. Algunos polímeros usuales y frecuentes como el polietileno y el polipropileno son utilizados para la elaboración de bolsas de plástico; el poliestireno, o

corcho blanco, para embalajes; policloruro de vinilo, para envases y tuberías; el PET (poli (tereftalato de etileno)), también para envases; el teflón, como aislante; las poliamidas (nailon) y los poliésteres (tergal), como fibras sintéticas; el polimetacrilato, como sustituto del vidrio; el caucho sintético, para neumáticos.

También existen polímeros artificiales de naturaleza inorgánica, como las siliconas, donde el carbono ha sido sustituido por átomos de silicio enlazados con átomos de oxígeno. [2]

El diseño de un material polimérico parte de las propiedades específicas que el material debe cumplir para ser usado en la fabricación de productos. Luego de que el polímero se sintetiza o se mezcla con otros a fin de lograr estas propiedades, se estudia la estructura química, la microestructura, y sus propiedades finales, tales como propiedades térmicas, ópticas, magnéticas, eléctricas, mecánicas, propiedades de transporte o estabilidad química de los polímeros relacionada con la degradación.

En la etapa de desarrollo se optimizan las propiedades finales según los requerimientos de la aplicación mediante el ajuste de las variables de formulación o procesamiento que determinan la estructura del material sintetizado.

El esfuerzo de investigación en la gran área de los polímeros ha sido puesto en la ingeniería de polimerización. Las razones por las cuales ha ocurrido esto son varias: a) una gran variedad de polímeros de consumo masivo (commodities), y entonces el diseño y operación de grandes plantas continuas o discontinuas para su síntesis es de gran importancia con el de aumentar la productividad de los procesos y simultáneamente mejorar y diversificar los productos obtenidos; b) los costos de las materias primas y de producción hacen poco probable que aparezcan nuevos polímeros sintéticos de uso masivo en un futuro inmediato; c) la calidad de los polímeros base queda completamente determinada en el proceso de síntesis, dado que posteriores etapas de fraccionamiento, purificación, etc. resultan normalmente prohibitivas, por los altísimos costos involucrados.

Existe una sorprendente variedad de procesos de polimerización, y correlativamente, innumerables problemas técnicos y académicos no resueltos asociados a los mismos.

La ingeniería de polimerización es altamente multidisciplinaria, requiere del aporte de la química de macromoléculas, de técnicas de modelado matemático de los procesos de polimerización y servicios asociados, de técnicas de diseño de equipos, de métodos de optimización y control de los procesos, etc.

Incluye todos los aspectos relacionados con la síntesis, modificación, funcionalización, constitución, configuración y microconformación de macromoléculas y los mecanismos de polimerización.

Su objetivo es la síntesis de nuevos monómeros, síntesis de polímeros a partir de monómeros y/o prepolímeros, así como el desarrollo de catalizadores e iniciadores. [3]

RESUMEN

Actualmente existe un gran interés en la obtención de nuevos materiales poliméricos, así como en la modificación de los ya existentes, esto se puede llevar a cabo por diferentes métodos de funcionalización, uno de ellos el de injerto, mediante la exposición a la radiación ionizante, por luz ultravioleta o usando iniciadores químicos.

El injerto por radiación, es un método que puede lograr un gran alcance tecnológico para obtener materiales con nuevas propiedades, debido a su poder de penetración en la matriz polimérica, este método consiste en la formación de centros activos (radicales libres), tanto en la matriz polimérica como en el monómero adicionado por medio de radiación ionizante (rayos γ), lo cual provoca la unión de la matriz polimérica y el monómero, con esta unión se pueden mejorar las propiedades físicas y químicas iniciales de ambos, posteriormente se inmovilizan compuestos como cristales líquidos, cromóforos, o bien compuestos para óptica no lineal. Entre los polímeros que han sido ampliamente estudiados se encuentra el polietileno, y particularmente el de baja densidad, el cual tiene un importante impacto en nuestra industria, considerando las propiedades que éste posee (cristalinidad y propiedades mecánicas). Este polímero es difícil de colorear, por lo que la funcionalización de éste por cromóforos tipo azo, resulta particularmente interesante.

La funcionalización del polietileno de baja densidad mediante la formación del copolímero de injerto por radiación ionizante, con cloruro de acrilóilo, permite modificar únicamente la superficie de la matriz polimérica, esto con el fin de que el polímero conserve sus propiedades mecánicas y térmicas para posteriormente inmovilizar el cromóforo Rojo Disperso 1 (RD1).

Se realizaron pruebas de caracterización para las muestras modificadas por medio de métodos espectroscópicos como: Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier y Espectrofotometría UV-Visible, métodos térmicos como: Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico, y el método de Microscopía de Fuerza Atómica.

OBJETIVOS

Objetivo General

Llevar a cabo la modificación superficial de películas de polietileno de baja densidad (PE), mediante radiación ionizante, con la formación de un copolímero de injerto que contenga grupos acrilatos, con cloruro de acrilóilo (AC), funcionalizados con el cromóforo Rojo Disperso 1 (RD1).

Objetivos Específicos

1. Determinar las condiciones óptimas para obtener copolímeros de injerto por radiación ionizante de cloruro de acrilóilo (AC) en polietileno de baja densidad (PE).
2. Determinar las condiciones óptimas para la funcionalización del copolímero de injerto de cloruro de acrilóilo en polietileno de baja densidad (AC-g-PE), con el cromóforo rojo disperso 1 (RD1).
3. Caracterizar las películas funcionalizadas por medio de métodos espectroscópicos, métodos térmicos y un método de microscopía.

GENERALIDADES

Los polímeros son compuestos químicos cuyas moléculas están formadas por la unión de moléculas pequeñas llamadas monómeros, las cuales se enlazan entre sí como si fueran los eslabones de una cadena. Estas cadenas, que en ocasiones presentan también ramificaciones o entrecruzamientos, pueden llegar a alcanzar un gran tamaño, razón por la cual son también conocidas con el nombre de macromoléculas.

Habitualmente los polímeros reciben, de forma incorrecta, el nombre de plásticos, que en realidad corresponde tan sólo a un tipo específico de polímeros, que presentan propiedades blandas, deformables y maleables con la temperatura.

Dependiendo de su origen, pueden clasificarse en naturales y artificiales. Entre los naturales se hallan sustancias muy comunes de las que suele ignorarse su naturaleza polimérica.

Los hidratos de carbono o polisacáridos, como el almidón o la celulosa; la lana, la seda y otras proteínas, constituidas por aminoácidos; los ácidos nucleicos (el ADN y el ARN), responsables de la información genética, cuyos monómeros constituyentes son un carbohidrato (ribosa o desoxirribosa), ácido fosfórico y las bases nitrogenadas que constituyen las letras del código genético, y otras sustancias tales como el caucho, son derivadas de pequeñas moléculas de hidrocarburos.

Un polímero no consta de moléculas individuales todas del mismo peso molecular, no todas tienen las mismas composiciones químicas y la misma estructura molecular.

Hay polímeros naturales como ciertas proteínas globulares y polícarbohidratos, cuyas moléculas individuales tienen el mismo peso molecular y la misma estructura molecular; pero la gran mayoría de los polímeros sintéticos y naturales importantes son mezclas de componentes poliméricos homólogos.

La pequeña variabilidad en la composición química y en la estructura molecular es el resultado de la presencia de grupos finales, ramificaciones, variaciones en la orientación de unidades monómeras y la irregularidad en el orden en el que se suceden los diferentes tipos de esas unidades en los copolímeros.

Estas variedades en general no suelen afectar a las propiedades del producto final, sin embargo, se ha descubierto que en ciertos casos hubo variaciones en copolímeros y ciertos polímeros cristalinos.

Existen polímeros naturales de gran significación comercial como el algodón, formado por fibras de celulosas. La celulosa se encuentra en la madera y en los tallos de muchas plantas, y se emplean para hacer telas y papel.

La seda es otro polímero natural muy apreciado y es una poliamida semejante al nailon. La lana, proteína del pelo de las ovejas, es otro ejemplo.

Las mezclas físicas de polímeros, que no llevan uniones permanentes entre ellos, también constituyen a la enorme versatilidad de los materiales poliméricos, son el equivalente a las aleaciones metálicas.

En ocasiones se mezclan para mejorar alguna propiedad, aunque generalmente a expensas de otra. Por ejemplo, el óxido de polifenilo tiene excelente resistencia térmica pero es muy difícil procesarlo. El poliestireno tiene justamente las propiedades contrarias, de manera que al mezclarlos se gana en facilidad de procedimiento, aunque resulte un material que no resistirá temperaturas muy altas. Sin embargo en este caso hay un efecto sinérgico. Esto no es frecuente, porque puede ocurrir únicamente cuando existe perfecta compatibilidad entre los dos polímeros y por regla general no la hay, así que en la mayoría de los casos debe agregarse un tercer ingrediente para compatibilizar la mezcla, lo que se emplea casi siempre es un copolímero injertado, o uno de bloque que contenga unidades estructurales de los dos polímeros. Otras veces se mezcla simplemente para reducir el costo de material. En otros casos, pequeñas cantidades de un polímero de alta calidad puede mejorar las propiedades físicas y químicas del otro, al grado de permitir una nueva aplicación. [4]

1. Polímeros

Los polímeros son moléculas de elevado peso molecular cuyos átomos están dispuestos en cadenas, los átomos que constituyen la cadena principal están arreglados según un ordenamiento regular, el cual se repite indefinidamente a lo largo de toda la cadena polimérica. Son ejemplos de polímeros el polietileno, polipropileno, poliestireno, poliéster, nailon, y teflón.

Los polímeros están formados por moléculas básicamente lineales, generalmente de origen orgánico, constituidas por la unión de moléculas de bajo peso molecular. Estas se denominan monómeros y se unen mediante reacciones químicas. Un ejemplo ilustrativo es una cadena polimérica cuyos eslabones corresponden a los monómeros.

Los polímeros pueden ser definidos químicamente como moléculas relativamente grandes, cuya estructura esta formada por unidades químicas sencillas repetidas (monómeros). Polietileno, polipropileno, poliestireno, poliéster, nailon, y teflón son ejemplos de polímeros.

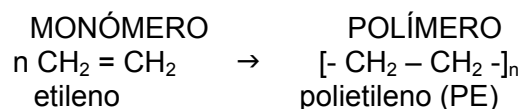


Figura 1. Relación monómero-polímero.

En la figura 1, el etileno es el monómero que, después de reaccionar con varias moléculas iguales, forma el polímero polietileno, o simplemente, PE. La reacción química para la obtención del polímero se llama polimerización.

En la estructura de la molécula del PE, la unidad $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ se repite indefinidamente y depende del número de moléculas de etileno que reaccionaron entre si (n) para formar el polímero. El índice (n) o (DP) del polímero es conocido como grado de polimerización y representa el número de monómeros existentes en cada cadena polimérica. [5]

1.1. Clasificación de los Polímeros

Además de los polímeros clásicos que se producen y comercializan ya hace algunos años, cada día aparecen otros nuevos, provenientes de las investigaciones científicas y tecnológicas que se desarrollan en todo el mundo. Dada la gran variedad de

materiales poliméricos existentes, es necesario agruparlos según sus características, facilitando así el conocimiento y estudio de sus propiedades. Se clasifican de varias maneras, de acuerdo con las estructuras químicas, el comportamiento frente a la temperatura, propiedades mecánicas, o aún otras características.

1.1.1. Tipo de Estructura Química

➤ Se agrupan en tres divisiones:

a) Según el número de monómeros diferentes en el polímero.

Un polímero puede ser constituido de la repetición de una única unidad química (cadena homogénea) o de dos o más monómeros diferentes (cadena heterogénea), cuando la cadena es homogénea, se llama homopolímero, y cuando es heterogénea copolímero.

b) Con relación a la estructura química de los monómeros que constituyen el polímero.

Esta clasificación se basa en el grupo funcional al cual pertenecen los monómeros, así tenemos como ejemplos:

Poliolefinas – polipropileno, polibutadieno, poliestireno.

Poliésteres – poli (tereftalato de etileno), policarbonato.

Poliéteres – poli (óxido de etileno), poli (óxido de fenileno).

Poliamidas – Nailon, poliimida.

Polímeros de celulosa – nitrato de celulosa, acetato de celulosa.

Polímeros acrílicos – poli (metacrilato de metilo), poliacrilonitrilo.

Polímeros vinílicos – poli (acetato de vinilo), poli (alcohol vinílico).

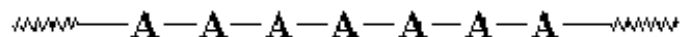
Poliuretanos – denominación genérica para los que son derivados de isocianatos

Resinas de formaldehído – resina fenol-formol, resina urea-formol.

c) Con relación a la forma de la cadena polimérica.

➤ Las cadenas macromoleculares pueden ser:

❖ Polímeros lineales



un polímero lineal constituido por átomos "A"

Figura 2. Polímero lineal.

Un polímero lineal (ver la figura 2) es una molécula polimérica en la cual los átomos se arreglan en una larga cadena. Esta cadena se denomina cadena principal. Por lo general, algunos de estos átomos de la cadena están enlazados a su vez, a pequeñas cadenas de átomos. Estas cadenas pequeñas se denominan grupos pendientes, las cadenas de grupos pendientes son mucho más pequeñas que la cadena principal. Normalmente tienen unos pocos átomos de longitud, pero la cadena principal posee generalmente cientos de miles de átomos.

❖ Polímeros no lineales

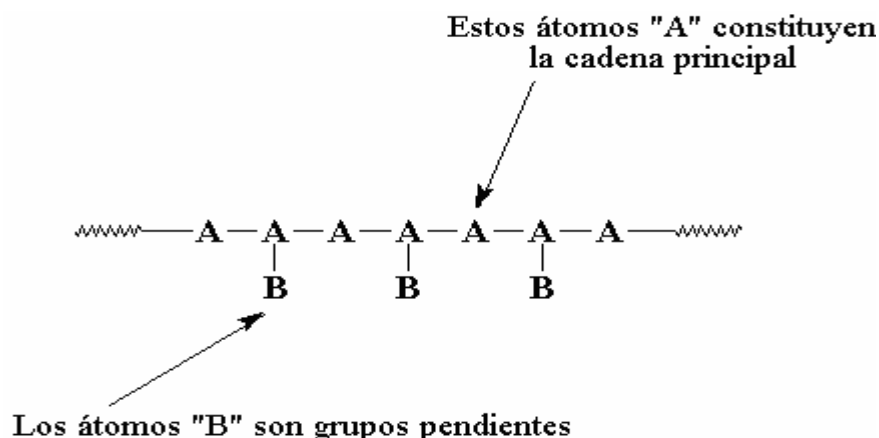


Figura 3. Polímero no lineal.

Muchos polímeros están constituidos de tal manera que sus moléculas conforman miles de átomos dispuestos en largas cadenas lineales. Pero no tienen por qué ser necesariamente cadenas rectas (ver la figura 3). Los polímeros pueden presentar también muchos otros ordenamientos.

❖ Ramificados

A veces existen cadenas unidas a la cadena principal, cuya longitud es comparable con la de ésta. Esto se denomina polímero ramificado (ver la figura 4). Algunos polímeros como el polietileno, pueden presentar estructuras tanto lineales como ramificadas.



Figura 4. Polímero ramificado.

❖ Entrecruzados

Se produce cuando cadenas poliméricas individuales se unen entre sí por medio de enlaces covalentes, para formar una única molécula. Si existe un número suficiente de cadenas pendientes unidas a dos moléculas poliméricas, puede suceder que todas las cadenas principales del polímero se encuentren entrelazadas mutuamente, formando un retículo gigantesco (ver la figura 5).

Cuando esto ocurre, el polímero es en realidad una única molécula, lo suficientemente grande como para tomarla con nuestras manos. Los polímeros como éstos se denominan polímeros entrecruzados. Muchos tipos de caucho, como el poliisopreno y el polibutadieno, son entrecruzados. Una cubierta de auto es en realidad una gigantesca molécula reticulada, una pelota de boliche también contiene una sola molécula.



Figura 5. Polímero entrecruzado.

❖ Estrella

En ocasiones, los extremos de varias cadenas poliméricas se encuentran unidos a un centro común. Los polímeros que presentan esta característica se llaman polímeros estrella (ver la figura 6). Se usan como aditivos en aceites para motores.

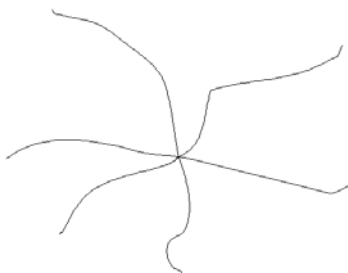


Figura 6. Polímero estrella.

❖ Dendrímeros

Hay veces que no existe una cadena principal. En ocasiones, el polímero está constituido de tal modo, que las ramas crecen a partir de otras ramas y así sucesivamente, estos se denominan dendrímeros (ver la figura 7).

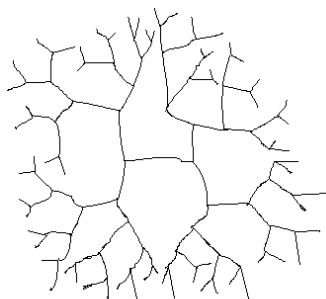


Figura 7. Polímero dendrímico.

Los dendrímeros poseen formas extrañas que dan lugar a figuras caprichosas y también poseen propiedades inusuales, la liberación de drogas es una posibilidad. Un dendrímico constituido por siliconas puede atrapar las moléculas de oxígeno en sus ramas. Se espera que algún día, esto pueda ser empleado para hacer sangre artificial. En un futuro más inmediato, los dendrímeros podrían emplearse en recubrimientos o como catalizadores. [6]

❖ Isómeros

Son polímeros que tienen esencialmente la misma composición de porcentaje, pero difieren en la colocación de los átomos o grupos de átomos en las moléculas. Los polímeros isómeros del tipo vinilo pueden diferenciarse en las orientaciones relativas de los segmentos consecutivos (monómeros).

1.1.2. Clasificación conforme el comportamiento frente la temperatura

Según el resultado al calentar los polímeros, se pueden clasificar en:

a) Termoplásticos

Son polímeros que no presentan entrecruzamientos, lineales o ramificados, de cadenas largas que cuando se calientan se reblandecen y pueden moldearse a presión. Representan el 78-80% de consumo total.

➤ Los principales son:

- Polietileno

Cuando se calienta etileno con oxígeno a baja presión, se obtiene un compuesto de elevada masa molar, el cual es un alcano de cadena muy larga, es químicamente inerte.

Las condiciones experimentales de polimerización se llevan a cabo en fase gaseosa a altas temperaturas y presiones, a presión media utilizando catalizadores heterogéneos y a baja presión en presencia de trietilo de aluminio como catalizador.

Propiedades: los polietilenos de alta presión tienen pesos moleculares entre 10.000 y 40.000, son muy elásticos, flexibles y termoplásticos. Los polietilenos de fusión media presentan alta cristalinidad y son duros y rígidos y los de fusión baja menor cristalinidad, siendo también duros y poco elásticos. Todos los polietilenos son muy resistentes a los agentes químicos.

Usos: para la fabricación de tubos, planchas, materiales aislantes, para cables eléctricos, recubrimientos para protección contra la corrosión, hojas y láminas para embalaje, protección de cultivos, aislamiento térmico, recubrimientos sobre papel, en el moldeo por inyección para obtener recipientes de todo tipo, artículos del hogar, tuberías que sustituyen a los de hierro galvanizado, etc.

- Polipropileno

El polipropileno se produce desde hace más de veinte años, pero su aplicación data de los últimos diez, debido a la falta de producción directa pues siempre fue un subproducto de las refinerías o de la desintegración del etano o etileno. Como el polipropileno tiene un grupo metilo (-CH₃) más que el etileno en su molécula, cuando se polimeriza, las cadenas formadas dependiendo de la posición del grupo metilo pueden tomar cualquiera de las tres estructuras siguientes:

- Isotáctico, cuando los grupos metilo unidos a la cadena están en un mismo lado del plano.
- Sindiotáctico, cuando los metilos están distribuidos en forma alternada en la cadena.
- Atáctico, cuando los metilos se distribuyen al azar.

Posee una alta cristalinidad, por lo que sus cadenas quedan bien empacadas y producen resinas de alta calidad. El polipropileno se utiliza para elaborar bolsas de freezer y microondas ya que tienen una buena resistencia térmica y eléctrica además de baja absorción de humedad. Otras propiedades importantes son su dureza, resistencia a la abrasión e impacto, transparencia, y que no es tóxico. Asimismo se usa para fabricar carcazas, juguetes, valijas, jeringas, baterías, tapicería, ropa interior y ropa deportiva, alfombras, cables, selladores, partes automotrices y suelas de zapatos.

- Poli (cloruro de vinilo) (PVC)

Este polímero se obtiene polimerizando el cloruro de vinilo. Existen dos tipos de poli (cloruro de vinilo), el flexible y el rígido. Ambos tienen alta resistencia a la abrasión y a los productos químicos. Pueden estirarse hasta 4 veces y se suele copolimerizar con otros monómeros para modificar y mejorar la calidad de la resina. Las resinas de PVC casi nunca se usan solas, sino que se mezclan con diferentes aditivos.

El PVC flexible se destina para hacer manteles, cortinas para baño, muebles, alambres y cables eléctricos; el PVC rígido se usa en la fabricación de tuberías para riego, juntas, techado y botellas.

- Poliestireno (PS)

El poliestireno (PS) es el tercer termoplástico de mayor uso debido a sus propiedades y a la facilidad de su fabricación. Posee baja densidad, estabilidad térmica y bajo costo. El hecho de ser rígido y quebradizo lo desfavorecen. Estas desventajas pueden remediarse copolimerizándolo con el acrilonitrilo (más resistencia a la tensión). Es una resina clara y transparente con un amplio rango de puntos de fusión. Fluye fácilmente, lo que favorece su uso en el moldeo por inyección; Posee buenas propiedades eléctricas, absorbe poco agua (buen aislante eléctrico), resiste moderadamente a los químicos, pero es atacado por los hidrocarburos aromáticos y los clorados.

Poliestireno de impacto (alto, medio y bajo) que sustituye al de uso general cuando se desea mayor resistencia. Utilizada para fabricar electrodomésticos, juguetes y muebles.

Expandible se emplea en la fabricación de espuma de poliestireno que se utiliza en la producción de accesorios para la industria de empaques y aislamientos.

- Estireno-acrilonitrilo (SAN)

Este copolímero tiene mejor resistencia química y térmica, así como mayor rigidez que el poliestireno. Sin embargo, no es transparente por lo que se usa en artículos que no requieren claridad óptica. Algunas de sus aplicaciones son la fabricación de artículos para el hogar.

- Copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)

Estos polímeros son plásticos duros con alta resistencia mecánica, de los pocos termoplásticos que combinan la resistencia con la dureza. Se pueden usar en aleaciones con otros plásticos. Así por ejemplo, el ABS con el PVC nos da un plástico de alta resistencia a la flama que le permite encontrar amplio uso en la construcción de televisores. Sus cualidades son una baja temperatura de ablandamiento, baja resistencia ambiental y baja resistencia a los agentes químicos.

b) Termofijos

Estos materiales se caracterizan por tener cadenas poliméricas entrecruzadas, formando una resina con una estructura tridimensional que no se funde. Polimerizan irreversiblemente bajo calor o presión formando una masa rígida y dura. Las uniones cruzadas se pueden obtener mediante agentes que las provoquen, como en el caso de la producción de las resinas epóxicas. Los polímeros termofijos pueden reforzarse para aumentar su calidad, dureza y resistencia a la corrosión. El material de refuerzo más usado es la fibra de vidrio (la proporción varía entre 20-30%). El 90% de las resinas reforzadas son de poliéster. Cuando se hace reaccionar un glicol y un disocianato con más de dos grupos funcionales, se forma un polímero termofijo.

- Poliuretanos

Los poliuretanos pueden ser de dos tipos, flexibles o rígidos, dependiendo del poliolo usado. Los flexibles se obtienen cuando el di-isocianato se hace reaccionar con diglicol, triglicol, poliglicol, o una mezcla de éstos; los poliuretanos rígidos se consiguen utilizando trioles obtenidos a partir del glicerol y el óxido de propileno. El uso más importante del poliuretano flexible, son el relleno de colchones. En el pasado, las defensas de los autos se hacían de metal; actualmente se sustituyeron por poliuretano elastomérico moldeado, el mismo material usado para los volantes, defensas y tableros de instrumentos, puesto que resiste la oxidación, los aceites y la abrasión. Otros usos: bajo alfombras, recubrimientos, calzado, juguetes y fibras. Por su resistencia al fuego se usa como aislante de tanques, recipientes, tuberías y aparatos domésticos como refrigeradores y congeladores.

- Urea, resinas y melamina

La urea se produce con amoníaco y bióxido de carbono; la melamina está constituida por tres moléculas de urea. Tanto la urea como la melamina tienen propiedades generales muy similares, aunque existe mucha diferencia en sus aplicaciones, a ambas resinas se les conoce como aminorresinas. Estos artículos son claros como el agua, fuertes y duros, pero se pueden romper, tienen buenas propiedades eléctricas, se usan principalmente como adhesivos para hacer madera aglomerada, gabinetes para radio y botones. Las resinas melamina-formaldehído se emplean en la fabricación de vajillas y productos laminados que sirven para cubrir muebles de cocina, mesas y escritorios.

- Resinas fenólicas

La reacción entre el fenol y el formaldehído tiene como resultado las resinas fenólicas o fenoplast. Existen dos tipos de resinas fenólicas, los resols y el novolac. Los

resols se obtienen cuando se usa un catalizador básico en la polimerización. El producto tiene uniones cruzadas entre las cadenas que permiten redes tridimensionales termofijas.

El novolac se hace usando catalizadores ácidos. Aquí las cadenas no tienen uniones cruzadas por lo que el producto es permanentemente soluble y fundible. Las propiedades más importantes de los fenólicos termofijos son su dureza, su rigidez y su resistencia a los ácidos. Tienen excelentes propiedades aislantes y se pueden usar continuamente hasta temperaturas de 150 °C. Se usan para producir controles, manijas, aparatos, pegamentos, adhesivos, material aislante, laminados para edificios, muebles, tableros y partes de automóviles. Estas resinas son las más baratas y las más fáciles de moldear. Pueden reforzarse con aserrín de madera, aceites y fibra de vidrio. Las tuberías de fibra de vidrio con resinas fenólicas pueden operar a 150 °C y presiones de 10 kg/cm².

- Resinas epóxicas

Casi todas las resinas epóxicas se hacen a partir del bisfenol A (obtenido a partir del fenol y la acetona), y la epiclorhidrina (producida a partir del alcohol alílico). Sus propiedades más importantes son: alta resistencia a temperaturas hasta de 500 °C, elevada adherencia a superficies metálicas y excelente resistencia a los productos químicos. Se usan principalmente en recubrimientos de latas, tambores, superficies de acabado de aparatos y como adhesivo.

- Resinas poliéster

Estas resinas se hacen principalmente a partir de los anhídridos maleico y ftálico con propilenglicol y uniones cruzadas con estireno. El uso de estas resinas con refuerzo de fibra de vidrio ha reemplazado a materiales como los termoplásticos de alta resistencia, madera, acero al carbón, vidrio y acrílico, lámina, cemento, yeso, etc. Las industrias que más la utilizan son la automotriz, marina y la construcción. Las resinas de poliéster saturado se usan en las lacas para barcos, en pinturas para aviones y en las suelas de zapatos.

1.1.3. Clasificación según el Comportamiento Mecánico

a) Plásticos: son materiales poliméricos estables en las condiciones normales de uso, pero que durante alguna etapa de su fabricación estuvieron fluidos. Esta propiedad les permite ser moldeados por calentamiento, por presión o por ambos.

b) Fibras: las fibras tienen una relación muy elevada entre la longitud y el diámetro. Generalmente son constituidas de macromoléculas lineales y se mantienen orientadas longitudinalmente. [2]

c) Elastómeros (o cauchos): Son materiales poliméricos que tanto pueden ser de origen natural como sintética.

Después de sufrir una deformación bajo la acción de una fuerza, recuperan la forma original rápidamente, por más que la deformación haya sido grande o aplicada por bastante tiempo.

Entre los polímeros que son elastómeros se encuentran el poliisopreno o caucho natural, el polibutadieno, el poli (isobutileno), y los poliuretanos. Lo particular de los

elastómeros es que pueden ser estirados hasta muchas veces sus propias longitudes, para luego recuperar su forma original sin una deformación permanente.

Las moléculas poliméricas que conforman una porción de caucho no tienen ningún orden (ver la figura 8).

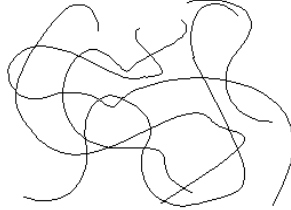


Figura 8. Ordenamiento de las cadenas poliméricas del caucho.

Pero si estiramos esa porción de caucho, todo cambia, las moléculas son forzadas a alinearse en la dirección en la que se está produciendo el estiramiento, cuando lo hacen, se vuelven más ordenadas (ver la figura 9). Si se estira lo suficiente, las cadenas se alinearán tanto como para cristalizar.

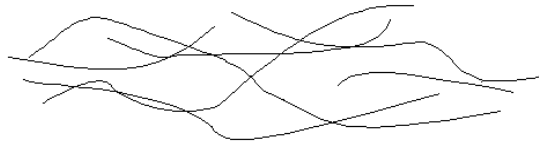


Figura 9. Estiramiento de las cadenas poliméricas del caucho.

Pero cuando baja la presión y deja de estirar, las moléculas volverán rápidamente a su estado enredado y desordenado, cuando esto sucede, el trozo de caucho recupera su forma original.

No todos los polímeros amorfos son elastómeros. Algunos son termoplásticos, el polímero amorfo sea un termoplástico o un elastómero, depende de su temperatura de transición vítrea, o T_g . Esta es la temperatura por encima de la cual un polímero se vuelve blando y dúctil, y por debajo de la cual se vuelve duro y quebradizo, como el vidrio.

Si un polímero amorfo tiene una T_g por debajo de la temperatura ambiente, será un elastómero, porque es blando y elástico a temperatura ambiente. Si un polímero amorfo tiene una T_g por encima de la temperatura ambiente, será un termoplástico, ya que a dicha temperatura es duro y quebradizo.

Por regla general para los polímeros amorfos, tenemos que los elastómeros poseen bajas T_g y los termoplásticos poseen altas T_g (esto sólo es aplicable para polímeros amorfos, no para polímeros cristalinos). [8]

1.2. Técnicas de Polimerización

Existen cuatro técnicas industriales empleadas en la polimerización de un monómero (ver la tabla 1), la polimerización en masa, en solución, en suspensión y en emulsión. Cada una de estas técnicas tiene condiciones específicas y dan origen a polímeros con características diferentes.

1.2.1. Polimerización en Masa

La polimerización en masa es una técnica simple, homogénea, donde solo el monómero y el iniciador están presentes en el sistema. En caso de que la polimerización sea iniciada térmicamente o por radiación, solo habrá monómero en el medio reaccionante. Por consiguiente, esta técnica es económica, además de producir polímeros con un alto grado de pureza. Esta polimerización es altamente exotérmica, ocurriendo dificultades en el control de la temperatura y de la agitación del medio reaccionante, que rápidamente se vuelve viscoso desde el inicio de la polimerización. La agitación durante la polimerización debe ser vigorosa para que haya la dispersión del calor de formación del polímero, evitándose puntos sobrecalentados, que dan un color amarillento al producto. Este inconveniente puede ser evitado usándose inicialmente un pre-polímero (mezcla de polímero y monómero), que es producido a una temperatura más baja, con una baja conversión y condiciones moderadas. A camino del molde, se calienta el pre-polímero completándose la polimerización.

La polimerización en masa es muy usada en la fabricación de lentes plásticas amorfas, debido a las excelentes cualidades ópticas conseguidas en las piezas moldeadas, sin presión, como en el caso del poli (metacrilato de metilo).

1.2.2. Polimerización en Solución

En la polimerización en solución, además del monómero y del iniciador, se emplea un disolvente, que debe disolverlos, formando un sistema homogéneo. El solvente ideal debe ser barato, de bajo punto de ebullición y de fácil separación del polímero. Al final de esta polimerización, el polímero formado puede ser soluble o no en el disolvente usado. En caso de que el polímero sea insoluble, se obtiene un lodo, fácilmente separado del medio reaccionante por filtración. Si el polímero fuese soluble, se utiliza un no disolvente para precipitarlo en forma de fibras o polvo.

La polimerización en solución tiene como ventaja la temperatura homogénea debido a la fácil agitación del sistema, que evita el problema del sobrecalentamiento. Entretanto, el costo del disolvente y la lentitud de la reacción son los inconvenientes de esta técnica.

La polimerización en solución se utiliza principalmente cuando se desea aplicar la propia solución polimérica, y se emplea bastante en policondensación.

1.2.3. Polimerización en Emulsión

La polimerización en emulsión es una polimerización heterogénea en medio líquido, que requiere una serie de aditivos con funciones específicas, como emulgente (generalmente un detergente), taponadores de pH, coloides, protectores, reguladores de tensión superficial, reguladores de polimerización (modificadores) y activadores (agentes de reducción). En esta polimerización, el iniciador es soluble en agua, mientras que el monómero es apenas parcialmente soluble. El emulsificante tiene como objetivo formar miscelas, de tamaño entre 1 nm y 1 μ m, donde el monómero queda contenido. Algunas miscelas son activas, o sea, la reacción de polimerización se procesa dentro de ellas, mientras que otras son inactivas (gotas de monómeros), constituyendo apenas una fuente de monómero. A medida que la reacción ocurre, las miscelas inactivas suplen a las activas con monómero, que crecen hasta formar gotas de polímero, originando posteriormente el polímero sólido.

La polimerización en emulsión tiene una alta velocidad de reacción y conversión, siendo de fácil control de agitación y temperatura. Los polímeros obtenidos con esta técnica presentan altos pesos moleculares, más son de difícil purificación por la cantidad de aditivos adicionados. Sin embargo, esta técnica tiene gran importancia industrial y es muy empleada en poliadiciones, principalmente cuando se aplica directamente el látex resultante.

1.2.4. Polimerización en Suspensión

La polimerización en suspensión, también conocida como polimerización en perlas, por la forma como los polímeros son obtenidos, es una polimerización heterogénea donde el monómero y el iniciador son insolubles en el medio dispersante, en general el agua.

La polimerización se pasa dentro de las partículas en suspensión, las cuales tienen tamaño medio entre 2 a 10 mm, y donde se encuentran el monómero y el iniciador. La agitación del sistema es un factor muy importante en esta técnica, pues según la velocidad de agitación empleada, varía el tamaño de las partículas.

Además del monómero el iniciador y el solvente, también se adicionan agentes tensóactivos, sustancias químicas que auxilian en la suspensión del polímero formado, evitando la adhesión entre las partículas y, como consecuencia, la precipitación del polímero sin la formación de las perlas.

La precipitación del polímero también puede ser evitada por la adición al medio reaccionante de un polímero hidrosoluble, de elevado peso molecular, que aumente la viscosidad del medio. No obstante, la incorporación de estos aditivos al sistema dificulta la purificación del polímero resultante.

Tabla 1. Comparación de los sistemas de polimerización.

TIPO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Masa	Alto grado de pureza Requiere equipos sencillos	Control de temperatura difícil Distribución de peso molecular ancha
Solución	Control de temperatura fácil La disolución polimérica formada puede ser utilizada directamente	El disolvente causa reducción en el peso molecular y en la rapidez de reacción Dificultades en la extracción del disolvente
Emulsión	Polimerización rápida Obtención de polímeros con alto peso molecular Fácil control de la temperatura	Contaminación del polímero con agentes emulsionantes y agua
Suspensión	Control de temperatura fácil Obtención del polímero en forma de perlas	Contaminación del polímero con agentes estabilizadores y agua Requiere agitación continua

Además de estas técnicas de polimerización, algunos polímeros se pueden producir por la técnica de polimerización interfacial. En esta, la polimerización ocurre en la interfase entre dos solventes inmiscibles, en que cada uno de los monómeros está en una de las fases. El polímero se forma en esta interfase, luego se remueve a fin de permitir la

continuidad de la polimerización. Este método es limitado a un pequeño número de polimerizaciones en etapas, debido a las condiciones de reacción necesarias. [8]

1.3. Copolímeros

Cuando un polímero se forma por medio de uniones entre sí de un solo tipo de molécula pequeña o monómero, se le dice homopolímero.

Cuando en el proceso de obtención de polímeros es posible incorporar más de un monómero dentro de la cadena, recibe entonces el nombre de copolímero. La reacción química que forma los copolímeros se conoce como copolimerización, y los monómeros de comonómeros. Cuando se cambian los comonómeros o la cantidad relativa de cualquiera de ellos, el material que se obtiene presenta propiedades diferentes, tanto químicas como físicas. La obtención de copolímeros es lo más frecuente en las reacciones de condensación, aunque también podemos obtenerlos por reacciones de adición. Según la forma de distribuirse los diferentes monómeros dentro de la cadena da lugar a tres tipos principales de copolímeros: al azar, en bloque y de injerto. En los copolímeros al azar los monómeros se encuentran distribuidos de forma aleatoria; en los copolímeros en bloque los monómeros se alternan en secuencias homogéneas, no necesariamente del mismo tamaño, por último, los copolímeros de injerto son similares a los de bloque, pero con estructura ramificada. La estructura de los copolímeros es de gran importancia práctica, puesto que de ella dependen muchas de las propiedades, así los copolímeros al azar tienen propiedades distintas a las de la mezcla de los respectivos homopolímeros, y difieren mucho en su comportamiento de una mezcla física de ambos homopolímeros. En cambio, los copolímeros de bloque y los de injerto poseen muchas propiedades semejantes a las de las mezclas de los homopolímeros. En el aspecto industrial, la importancia de los copolímeros estriba precisamente en la posibilidad de modificar algunas de las propiedades de los homopolímeros.

Imaginemos dos monómeros que llamaremos A y B, los cuales pueden constituir un copolímero de distintas maneras. Estas combinaciones de monómeros se realizan para modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones. Lo que se busca es que cada monómero imparta una de sus propiedades al material final; así, por ejemplo, en el ABS, el acrilonitrilo aporta su resistencia química, el butadieno su flexibilidad y el estireno imparte al material la rigidez que requiera la aplicación particular. Evidentemente al variar las proporciones de los monómeros, las propiedades de los copolímeros van variando también, de manera que el proceso de copolimerización permite hasta cierto punto fabricar polímeros a la medida. No solo cambian las propiedades al variar las proporciones de los monómeros, sino también al variar su posición dentro de las cadenas.

- Copolímeros estireno-butadieno

Son plásticos sintéticos que han sustituido prácticamente en su totalidad al natural, en algunas aplicaciones como las llantas para automóviles; contienen 25 % de estireno y 75 % butadieno; sus aplicaciones incluyen en orden de importancia: llantas, espumas, empaques, suelas para zapatos, aislamiento de alambres y cables eléctricos, mangueras.

Los copolímeros de estireno-butadieno con mayor contenido de butadieno, se usan para hacer pinturas y recubrimientos. Para mejorar la adhesividad, en ocasiones se incorpora el ácido acrílico o los ésteres acrílicos, que elevan la polaridad de los copolímeros. [10]

- Ionómero

Es un polímero que contiene un ión, cualquier polímero con grupos iónicos es denominado un polielectrolito, un ionómero es un tipo especial de polielectrolito. En primer lugar, es un copolímero, está formado por unidades repetitivas no iónicas y pequeñas cantidades de unidades repetitivas conteniendo iones, los grupos iónicos constituyen menos del 15% del polímero.

Un ejemplo de un ionómero es el poli (etileno-co-ácido metacrílico) (ver la figura 10). Es polímero es una sal sódica o una sal de zinc (que aporta los iones) de copolímeros derivados del etileno y del ácido metacrílico.

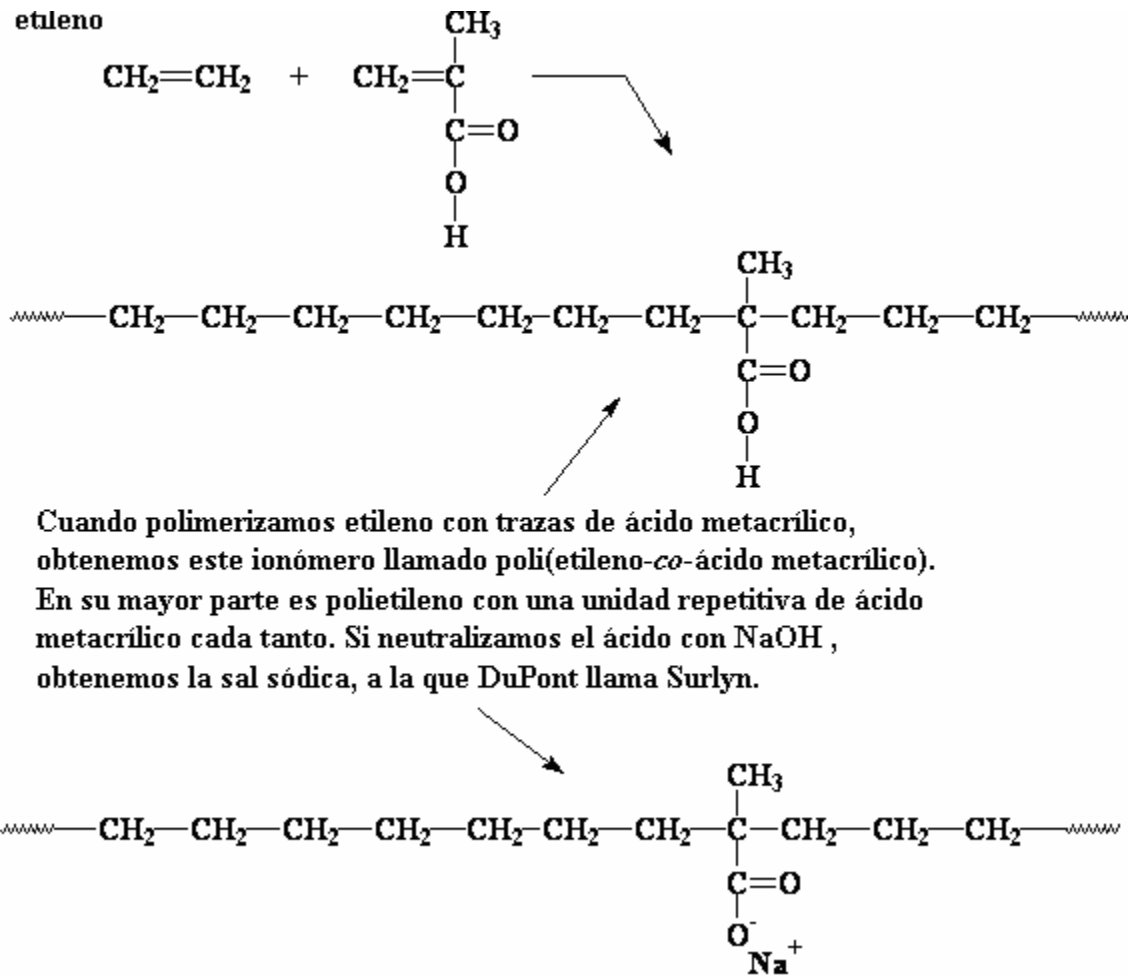


Figura 10. Ionómero.

Las atracciones iónicas que se manifiestan, ejercen una gran influencia en las propiedades del polímero.

En un ionómero, las cadenas no polares se encuentran agrupadas y los grupos iónicos polares se atraen entre sí (ver la figura 11).

Los grupos iónicos preferirían quedarse en un rincón, pero dado que están unidos a la cadena polimérica, no pueden hacerlo. Esto permite que los ionómeros termoplásticos se comporten de modo similar al de los polímeros entrecruzados o a los copolímeros en bloque.

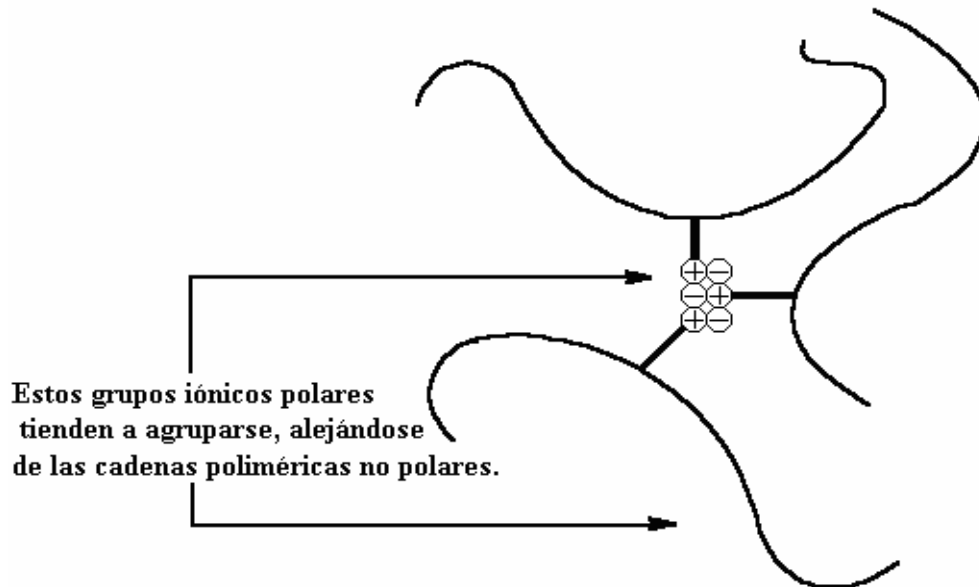


Figura 11. Atracción iónica.

No obstante, los ionómeros no son polímeros entrecruzados, sino un tipo de termoplástico llamado entrecruzado reversible. Cuando se calientan (ver la figura 12), los grupos iónicos dejan de atraerse y las cadenas comienzan a moverse libremente. A medida que la temperatura aumenta, las cadenas se mueven más y más rápido y los grupos ya no pueden quedarse en sus lugares de partida.

Esto hace que el polímero adquiera las propiedades de un elastómero y la facilidad de procesamiento de un termoplástico. Estos ionómeros son conocidos a veces con el nombre de elastómeros termoplásticos.

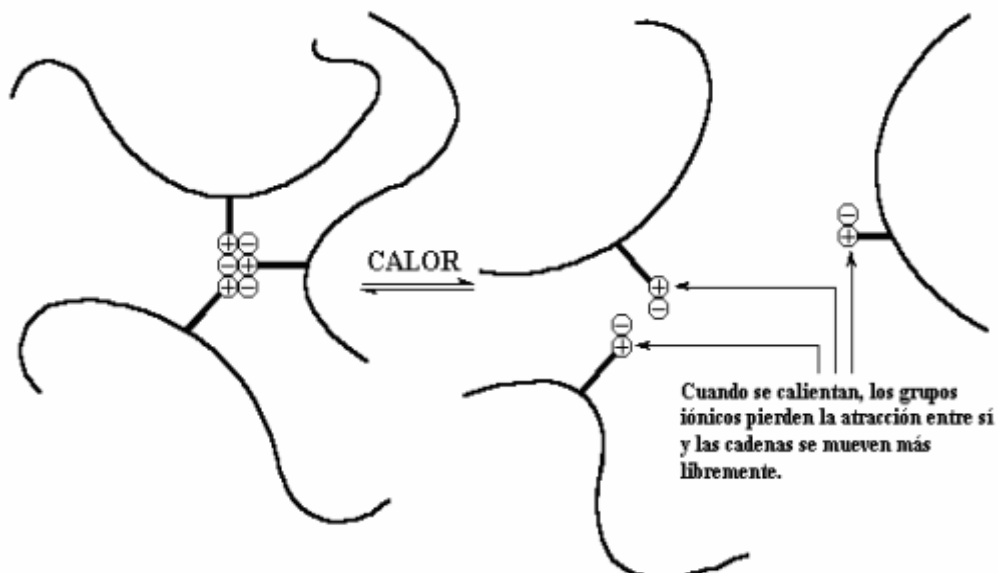


Figura 12. Separación iónica.

Un ionómero al azar es aquél cuyos grupos iónicos están unidos a la cadena principal a intervalos erráticos. Sin embargo, existen otros tipos de ionómeros. Están aquéllos que se emplean como membranas semipermeables. Una membrana semipermeable es una muy delgada pieza de material que permite el paso de ciertas sustancias, mientras que otras permanecen en el exterior.

Las membranas constituidas por ionómeros se denominan específicamente membranas selectivas de iones. Funcionan dejando pasar el agua, pero no los iones metálicos. Estas membranas selectivas de iones, reducen en los residuos acuosos, los niveles de iones metálicos como por ejemplo el plomo. Estas membranas también pueden ser usadas para recuperar metales valiosos de soluciones diluidas, eliminar el zinc de desperdicios textiles y "ablandar" las aguas duras.

Una membrana selectiva de iones sumamente específica es un ionómero perfluorosulfonato (Nafion). Todos los ionómeros perfluorosulfonatos poseen excelente estabilidad química y térmica, así como también la gran habilidad de absorber increíbles cantidades de agua.

Las membranas de Nafion pueden fabricarse en forma de películas o tubos, y ser empleadas en muchos procesos cáusticos y peligrosos, como por ejemplo la producción de cloro, la regeneración de ácidos, separaciones en el procesado químico, y también en electrodiálisis y celdas de combustible. [7]

1.3.1. Clasificación de los copolímeros

a) Copolímero alternado.

Cuando los dos monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado (ver la figura 13):



Figura 13. Copolímero alternado.

b) Copolímero al azar.

Los dos monómeros pueden seguir cualquier orden (ver la figura 14):



Figura 14. Copolímero al azar.

c) Copolímero en bloque.

Todos los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el otro tipo de monómeros (ver la figura 15). Un copolímero en bloque puede ser imaginado como dos homopolímeros unidos por sus extremos.



Figura 15. Copolímero en bloque.

d) Copolímero de injerto.

Cuando las cadenas de un polímero formado a partir del monómero B se encuentran injertadas en una cadena polimérica del monómero A, (ver la figura 16).

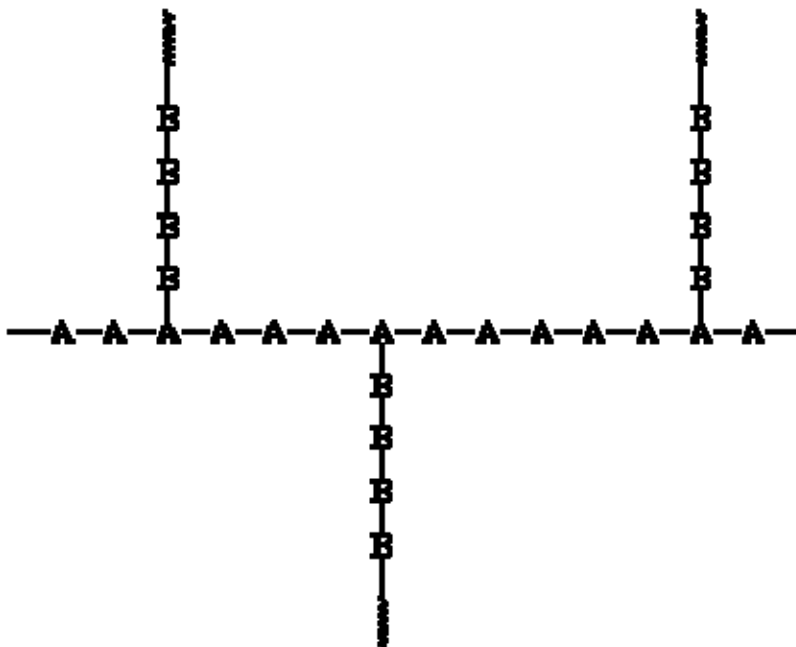


Figura 16. Copolímero de injerto.

Un tipo de copolímero de injerto es el poliestireno de alto impacto (HIPS). Consta de una cadena principal de poliestireno y cadenas de polibutadieno injertadas en dicha cadena principal.

El poliestireno le confiere resistencia al material, en tanto que las cadenas del elastómero polibutadieno le otorgan la elasticidad suficiente como para lograr que sea menos quebradizo. [4]

1.3.2. Formación de copolímeros de injerto por métodos convencionales

Las polimerizaciones se dividen en dos grupos, de acuerdo con la composición o la estructura de los polímeros.

De acuerdo a esta clasificación, tenemos poliadición (por adición) y policondensación (por condensación), (ver la figura 17).

La poliadición puede darse en monómeros que contengan al menos un doble enlace y la cadena polimérica se forma por la apertura de este, adicionando un monómero seguido de otro.

En la policondensación la reacción se pasa entre monómeros que porten dos o más grupos funcionales, formando también algunas veces moléculas de bajo peso molecular como agua u amoniaco.

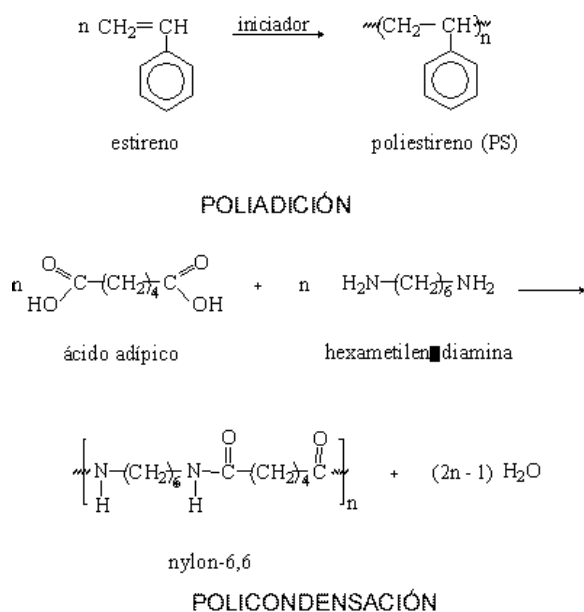


Figura 17. Poliación y policondensación.

Se clasifican utilizando como criterio el mecanismo de reacción, dividiendo las reacciones en polimerizaciones en cadena y en etapas, que corresponden, respectivamente, a las poliaciones y policondensaciones. Las polimerizaciones en cadena y en etapas poseen características diferentes, como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Diferencias entre las polimerizaciones en cadena y en etapas.

POLIMERIZACIÓN EN CADENA	POLIMERIZACIÓN EN ETAPAS
El monómero y las especies propagantes pueden reaccionar entre si	Todas las especies moleculares presentes en el sistema pueden reaccionar entre si
En la polimerización ocurren dos procesos cinéticos	En la polimerización solo ocurre un proceso cinético
La concentración del monómero disminuye gradualmente durante la reacción	La concentración del monómero disminuye totalmente desde el comienzo de la reacción, quedando el 1% al final
La rapidez de reacción aumenta con el tiempo hasta alcanzar un valor máximo.	La rapidez de reacción es máxima en el comienzo y disminuye con el tiempo
Polímeros con alto peso molecular se forman desde el inicio de la reacción, y este no se altera con el tiempo	Mucho tiempo de reacción es esencial para obtener un polímero con elevado peso molecular, el cual aumenta durante la reacción
El porcentaje de la composición química del polímero es igual a la del monómero que lo origina	El porcentaje de la composición química del polímero es diferente de la del monómero que lo origina

Además de las polimerizaciones en cadena y en etapas, los polímeros pueden ser obtenidos a través de reacciones de modificación química sobre otros polímeros. Los grupos químicos de un polímero pueden reaccionar con determinadas sustancias cambiándoles las propiedades.

Se han desarrollado nuevos métodos interesantes para la síntesis de copolímeros de bloque e injertos. Estos métodos han encontrado aplicación práctica en la preparación de poliestireno de alta resistencia al impacto, de los cauchos de elevada resistencia a la abrasión y de fibras acrílicas.

La copolimerización de injerto es una modificación química que involucra la formación de polímeros de cadenas ramificadas formadas de monómeros de otro tipo.

Los polímeros iniciales usados para la modificación por injerto son llamados sustratos o soportes.

Los copolímeros de injerto combinan las propiedades características de los correspondientes homopolímeros, mientras que los copolímeros al azar generalmente manifiestan un promedio de las propiedades de ambos homopolímeros.

La copolimerización de injerto puede ocurrir no sólo con un monómero, sino también con dos o más.

En la práctica, el método de radiación química para iniciación es frecuentemente un método más fácil para preparar copolímeros de injerto que el usual método químico.

El método de radiación química es más universal porque puede usarse para generar cualquier centro activo y preparar combinaciones deseadas de polímeros y materiales poliméricos para cualquier sustrato. Tanto la copolimerización de injerto en la superficie como en la parte interna del polímero se puede llevar a cabo exitosamente por este método.

Otras ventajas de la polimerización inducida por radiación son también proporcionadas por el injerto.

Un principio de la copolimerización por injertos consiste en polimerizar un monómero, el monómero B, en presencia de un polímero, el polímero A, de manera tal que los centros iniciadores de las reacciones de la segunda polimerización estén situados todos en el polímero original. Una forma particularmente efectiva de conseguir este resultado es someter el polímero A, a la degradación mecánica en presencia del monómero B. Si las cadenas del polímero se rompen por la acción mecánica, se forman dos radicales libres en el punto de ruptura de la cadena. Estos dos radicales pueden utilizarse si se evita que se recombinen o desproporcionen uno con el otro o que sean consumidos por alguna otra impureza reactiva, como el oxígeno y en presencia de un monómero vinílico.

Muchos tipos de agitación mecánica, particularmente el prensado en calandria, la molienda, la compresión en estado plástico y la agitación y sacudimiento en solución, conducen a la unión química del segundo monómero y el primer polímero. Para que la degradación mecánica sea efectiva, conviene que el polímero A tenga un peso molecular relativamente alto.

Se han hecho grandes progresos en la injertación del estireno, ésteres acrílicos y acrilonitrilo al caucho y a muchos elastómeros sintéticos; los monómeros vinílicos también se han injertado a la celulosa y derivados de esta, poliésteres, poliamidas, poliéteres y

proteínas. Los productos resultantes combinan en forma muy interesante las propiedades de los dos compuestos. [11]

1.3.3. Formación de copolímeros de injerto por radiación

- a) Método directo
- b) Método de preirradiación oxidativa y no oxidativa
- c) Método de peróxidos
- d) Reticulación entre dos polímeros

a) Método directo

En este método el monómero, el cual puede ser un gas, vapor, líquido o una solución, es irradiado en contacto con el polímero en presencia de aire, también en una atmósfera inerte o a vacío. El polímero es generalmente irradiado en contacto con el monómero en exceso, pero son posibles algunas variaciones, por ejemplo, el polímero puede ser impregnado con el monómero antes de ser irradiado.

En la polimerización de injerto por radicales, la irradiación produce macroradicales, P_B , en el polímero P_A y éste inicia la polimerización del monómero (B), lo cual da el polímero de injerto P_A-P_B .

La irradiación también genera radicales libres $B\cdot$, lo cual inicia una polimerización dando como resultado el homopolímero, $-B-B-B-B-$; con un peso molecular bajo, formando radicales por radiólisis del polímero, esto también puede iniciar una homopolimerización. Cuando el monómero es sensible a la radiación, la homopolimerización es procedente de un alto porcentaje de Injerto.

La homopolimerización es una de las principales desventajas del método directo, y como el homopolímero generalmente es un subproducto indeseable, varias técnicas son usadas para reducir o eliminar su formación.

El injerto predomina si el rendimiento de los radicales del monómero es considerablemente más bajo que el rendimiento de la matriz polimérica, esto es, $G(B) \ll G(P_A)$. Un injerto también predomina si el polímero es tratado antes de ser irradiado, hinchándolo con una solución de monómero en un solvente, haciendo su estructura más libre, favoreciendo así la penetración del monómero a los centros activos de las macromoléculas en la parte inerte del polímero.

En algunos casos los alcoholes tienen influencia en el injerto, éstos causan un hinchamiento en el polímero. Sin embargo, los alcoholes no tienen prácticamente un efecto cuando el monómero es injertado en el polímero el cual tiene una matriz polar.

La formación del homopolímero durante el injerto puede ser reducido añadiendo un inhibidor a el monómero, escogiendo un compuesto que es soluble en el monómero pero incapaz de penetrar en el polímero.

En el caso donde la energía de activación por la homopolimerización es mayor que la energía de activación por el injerto, la homopolimerización puede ser suprimida si el injerto es llevado a una temperatura lo suficientemente baja. Por ejemplo, ha sido demostrado que la homopolimerización no ocurre cuando la vinil fluoridina es injertado en

politetrafluoroetileno si la irradiación es llevada a -78°C . En éste caso la energía de activación por la homopolimerización y el injerto es 25.5 y 12.6 KJ/mol, respectivamente.

La diferencia en la energía de activación resulta porque el grado de la cadena terminal es diferente. La terminación de la reacción de la cadena de homopolimerización es bimolecular (la razón de terminación es proporcional a la raíz cuadrada de la razón de dosis); mientras la terminación del proceso de injerto es unimolecular (proporcional a la razón de dosis); la terminación unimolecular es característica al injerto.

b) Método de preirradiación no oxidativa

En el método de preirradiación no oxidativa, la matriz polimérica es irradiada en ausencia de aire y el monómero se encuentra en contacto con el polímero irradiado.

Injertando por este medio, los macrorradicales son atrapados por el polímero irradiado y la homopolimerización no ocurre. Mientras la ausencia de la homopolimerización es una ventaja, la desventaja de éste método es la posible degradación de la matriz polimérica, con la dependencia significativa de la temperatura, la dependencia de la cristalinidad del polímero (la concentración de los macrorradicales atrapados, es generalmente mayor en la cristalinidad, que en los polímeros amorfos), y comparablemente existe una disminución del porcentaje de injerto.

La segunda desventaja es debido a la concentración baja de radicales atrapados, lo cual resulta, por ejemplo, para la vinil fluoridina injertada en politetrafluoroetileno preirradiado a -196°C únicamente se obtiene un 6 % de injerto.

La técnica de preirradiación puede ser usada para el injerto de monómeros en materiales inorgánicos injertados en polímeros. Sin embargo, el rendimiento de los radicales es bajo, mientras los enlaces entre el sustrato y el polímero injertado son débiles.

Varios métodos especiales, han sido propuestos para injertar monómeros en soportes inorgánicos.

En un procedimiento propuesto, los monómeros de acrílico y metacrílico son enlazados por medio de radiación gamma en sílica gel, en presencia de un agente complejo (ácido ortofosfórico), con valores de injerto entre 12-14 %.

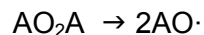
La formación de un complejo entre H_3PO_4 y el monómero estable hace que crezcan macrorradicales; el procedimiento también es efectivo en el caso de soportes poliméricos.

Un segundo método involucra la activación química de los materiales utilizados como soportes. Por ejemplo, metacrilato de metilo puede ser injertado en sílica gel y tratado en vidrio con clorosilano y preirradiado.

c) Método de peróxidos e hidroperóxidos

Ésta técnica también involucra preirradiación del polímero, pero en presencia de aire u oxígeno que también forma macrorradicales, los cuales son convertidos a peróxidos e hidroperóxidos.

Cuando la irradiación del polímero es subsecuente y se calienta en presencia del monómero (pero en ausencia de aire), el peróxido (AO_2A) e hidroperóxido se descomponen, dando radicales libres ($AO\cdot$), ecuación (1), que sirven como sitios activos para la polimerización de injerto.



Los hidroperóxidos son más activos que el di-alil-peróxido, los cuales requieren una temperatura mayor de descomposición.

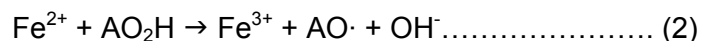
Ha sido comprobado que los injertos de alquilamida en una solución alcohólica a 80 °C en polvo de polietileno, no ocurre si los hidroperóxidos son descompuestos (los peróxidos requieren una temperatura mayor a 80 °C por disociación).

Los peróxidos e hidroperóxidos pueden también iniciar el injerto cuando se descomponen por exposición a luz ultravioleta.

Una ventaja del método de peróxidos es posiblemente el almacenar la irradiación del polímero por un tiempo considerable antes de injertar.

Por ejemplo, se encontró que la radiación inducida de los peróxidos en celulosa es estable, así ellos pueden iniciar injertos después de varios años de irradiación.

La desventaja de las técnicas de peróxidos son los radicales del hidroxilo ($\cdot OH$), ya que inducen la homopolimerización del monómero. Esto puede evitarse añadiendo un metal de transición que suprima la formación de radicales hidroxilo. Por ejemplo, añadiendo Fe^{2+} , ecuación (2), lo cual reacciona con hidroperóxidos dando radicales alcoxi pero no forman radicales hidroxilo.



d) Reticulación entre dos polímeros (Método Cross-linking)

Se realiza la irradiación de una mezcla o solución de 2 polímeros, P_A y P_B , dando como resultado el aumento de cross-linking, eso es, la formación del copolímero P_A-P_B .

1.3.4. Mecanismo de copolimerización por radicales libres

El injerto por radiación inducida puede proceder por radicales libres, iónica y por mecanismos que mezclan radicales libres e iónica de una manera similar a la polimerización por bloques.

En general, la cinética de injerto vía un mecanismo de radicales libres es similar a la cinética de polimerización por radicales libres con un monómero puro.

La razón de injerto puede ser proporcional a la raíz cuadrada de la razón de dosis como lo muestra la ecuación (3).

$$d[P]/dt = k_p(c/k_t)^{0.5}[M](D_M)^{0.5} \dots\dots\dots (3)$$

Donde k_p y k_t son la constante de la razón de propagación y la constante de terminación de la reacción, respectivamente, c es una constante, $[M]$ es la concentración del monómero, y D_M es la absorción de la razón de dosis.

En el caso de la razón de injerto, ésta es proporcional a la razón de dosis n , donde n es cercana a la unidad. El ejemplo de éste comportamiento es el injerto del ácido acrílico y el acrilonitrilo en el copolímero de estireno-butadieno, por impregnación preliminar del polímero con el monómero, y el injerto de la fluoridina de vinilo en politetrafluoroetileno por el método directo.

En la polimerización de injerto donde el iniciador es la radiación, los monómeros se encuentran dentro de un soporte inorgánico y éstos generalmente se transportan al exterior, para que se realice el injerto por medio de una fase vapor.

El valor de n depende de la porosidad del soporte; siendo la unidad para el ácido acrílico injertado en caolín y para el acrilonitrilo injertado en una fibra porosa de sílica, cuando el acrilonitrilo es injertado en fibras de sílica no porosas corresponde un valor de $n=0.5$. Eso aparece en sólidos con poros estrechos y la probabilidad de propagación de que 2 cadenas se encuentren es baja, la terminación de la cadena es unimolecular posiblemente se deba a la interacción entre el crecimiento de la cadena y la superficie del poro.

El valor de n también corresponde a la unidad para la polimerización de iniciación por radiación del metacrilato de metilo en sílice gel y para la polimerización del acetato de vinilo y metacrilato de metilo adsorbido en aerosol.

La terminación fue atribuida la transferencia de la cadena a grupos hidróxilos en el aerosol, resultando la formación de radicales relativamente no reactivos. Esta explicación es fundamentada por la observación de que $n=0.5$ cuando el acetato de vinilo es polimerizado en aerosol metoxilado, lo cual no tiene grupos hidróxilos libres.

La distribución de la polimerización de injerto por medio de películas de polímero irradiadas, es determinada por un factor adimensional α obteniendo la ecuación (4).

$$\alpha = \left(\frac{k_p G(R) D^{0.5}}{k_t^{0.5} d} \right) \frac{L}{2} \dots\dots\dots (4)$$

Donde K_i y K_p son constantes de proporcionalidad para la iniciación y propagación de las cadenas, $G(R)$ es el rendimiento de los radicales de iniciación, D es la razón de dosis, d es el coeficiente de difusión del monómero en la película polimérica, y L es el espesor de la película. Los valores de $\alpha < 0.3$ indica que la polimerización de injerto es distribuida uniformemente en la película. Los valores intermedios de α de 0.3 a 3 corresponden a la formación de la polimerización de injerto en toda la película.

Con valores grandes de $\alpha < 3$ el injerto es limitado a la superficie y en ésta se forman capas. Eso demuestra la ecuación 2, la cual explica la distribución de la polimerización de injerto en la película, la cual puede ser controlada por variables como la

razón de dosis; razón de dosis bajas da una distribución uniforme y razón de dosis altas dan distribuciones uniformes con injertos limitados en la superficie de la película.

En algunos casos la naturaleza de la matriz polimérica afecta la estructura de las capas de injerto. En particular, el injerto de la fase vapor puede generar cadenas de copolímero, en las cuales la distribución de las unidades monoméricas reproduce la alternativa de grupos funcionales presentes en la matriz polimérica. Este efecto es causado por los grupos funcionales presentes en la matriz polimérica. Por ejemplo, las macromoléculas con microestructura estereoregular están formadas por injertos en la fase vapor de cloro vinilideno conteniendo cantidades pequeñas de ácido acrílico en la película y fibras de poliamida. El grupo funcional $-NH-CO-$ de la poliamida preferencialmente absorbe moléculas de ácido acrílico, mientras el cloro vinilideno absorbe segmentos restantes de la poliamida.

La adsorción que se da, del monómero restante en las macromoléculas estereoregulares, es cuando el sistema es irradiado.

1.3.5. Mecanismos de polimerización por radicales libres.

a) Iniciación

Los radicales libres se producen de dos formas: una por métodos químicos utilizando peróxidos o compuestos azo y otra por radiación utilizando rayos γ , rayos ultravioleta, rayos X, y algunas veces partículas α o β .

b) Propagación

La propagación de la cadena consiste en la adición de los radicales libres a una doble ligadura del monómero. La adición más común es llamada cabeza a cola. La cabeza es el carbono más sustituido o con el sustituyente de mayor peso atómico y la cola es el carbono con menos sustituyentes o con el sustituyente de menor peso atómico.

También se pueden encontrar adiciones de otro tipo más inestables como la adición cabeza-cabeza y cola-cola. En el primer caso se da un impedimento estérico entre los sustituyentes, además el radical libre que se genera es inestable. En el segundo caso se parte de un radical libre inestable por lo que es poco probable que se encuentre en el medio de reacción.

c) Terminación

Existen dos tipos la combinación de radicales, donde dos radicales poliméricos se encuentran y forman un enlace. El otro es de desproporción donde hay una transferencia de un átomo, generalmente hidrógeno y la formación de un doble enlace en la molécula que cede el átomo. [13]

2. Caracterización de polímeros

El extraordinario crecimiento en el uso de los materiales poliméricos ha requerido de un uso simultáneo de las técnicas para su caracterización; como un requisito esencial para la industria y para los laboratorios académicos. Por una parte, el especialista involucrado en el diseño y síntesis de nuevos materiales, requiere de un conocimiento

detallado de las interrelaciones entre la arquitectura molecular y sus propiedades físicas, a efectos de poder mejorar el producto y extender sus rangos de aplicaciones.

Existe un gran número de técnicas analíticas. Para determinar la microestructura química de los polímeros, se utilizan técnicas espectroscópicas como Resonancia Magnética Nuclear (NMR), Espectroscopía Infrarrojo (IR) y UV-Visible. Para la macroestructura molecular, se emplean la Cromatografía Líquida de Exclusión, Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC) y otras técnicas combinadas. Los análisis térmicos involucran a las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), Termo Análisis Mecánicos y Dinámicos (DMTA), etc. También pueden incluirse entre las técnicas de caracterización a la medición de propiedades mecánicas y reológicas, al análisis de superficies por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), etc. También pueden incluirse en la técnica de caracterización, el análisis de superficies por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), etc. [14]

2.1. Métodos espectroscópicos

Son las técnicas que se basan en la interacción entre la energía electromagnética y la materia. En general se asigna también a estos métodos el nombre global de espectroscopía. Los efectos que provoca la radiación sobre la materia son de varios tipos. Así, se puede provocar la absorción de esta última, su emisión por parte de la materia en estados excitados, o bien algún cambio en su trayectoria o en sus planos de vibración. Todos estos fenómenos dan lugar a distintos tipos de espectroscopía. Es también frecuente dividir las técnicas ópticas de acuerdo con la región espectral que interacciona con la materia. Así, es frecuente denominar a la espectroscopía como de rayos X, ultravioleta y visible, infrarrojo, microondas y radiofrecuencia. Cada zona espectral corresponde a un tipo de interacción (ver la figura 18).

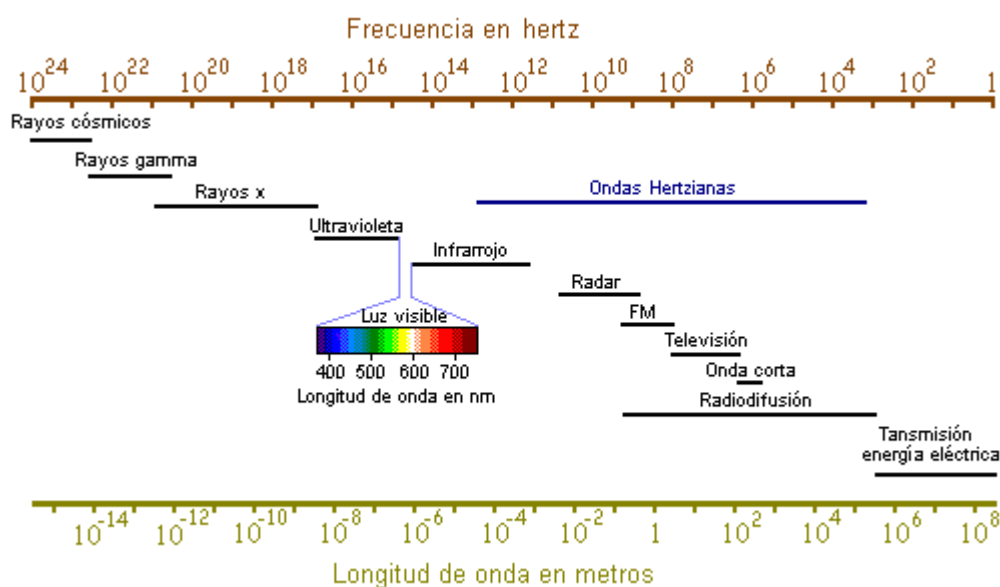


Figura 18. Zona espectral.

Para el estudio de los espectros de los elementos químicos se usan instrumentos diversos, fundamentalmente son, el espectroscopio, que al descomponer la luz incidente dispersándola en diferente radiación monocromática, permite la observación directa del espectro de un determinado elemento; el espectrógrafo, que permite fotografiar las bandas de emisión y absorción de los elementos; El espectrómetro, cuyo objeto es la medición de las longitudes de onda de emisión y absorción en los espectros.

2.1.1. Espectroscopia de absorción ultravioleta y visible

La espectroscopia de absorción visible y ultravioleta es la más empleada por su sencillez y el bajo costo de los instrumentos, más sencillos, capaces de llevarla a cabo los colorímetros. Esta técnica especialmente cuantitativa se fundamenta en la disminución de intensidad que sufre un rayo de luz monocromática al atravesar una disolución que contenga un constituyente que absorba parte de la radiación. Este método presenta gran cantidad de aplicaciones cuantitativas tanto orgánicas como inorgánicas. También se utiliza como indicadora del punto final de una titulación.

2.1.2. Espectroscopía de absorción en el infrarrojo

La espectroscopía de absorción infrarroja se emplea con fines cualitativos y actualmente también cuantitativos en química orgánica, permite el análisis sencillo de los grupos funcionales de una molécula. Ello es debido a que la radiación infrarroja interacciona con los estados de energía vibracional de los enlaces y esto es característico de los átomos que los forman. Esta técnica se basa en las distintas absorciones de radiación infrarroja que presentan los distintos grupos funcionales que puede presentar una molécula (ver la figura 19), con el espectro de infrarrojo se puede saber el tipo de grupos funcionales presentes en una molécula: alcohol, amina, ácido, etc.), y con un análisis detallado de éste y su comparación con otros espectros catalogados, se puede en muchos casos elucidar completamente la estructura de la molécula.

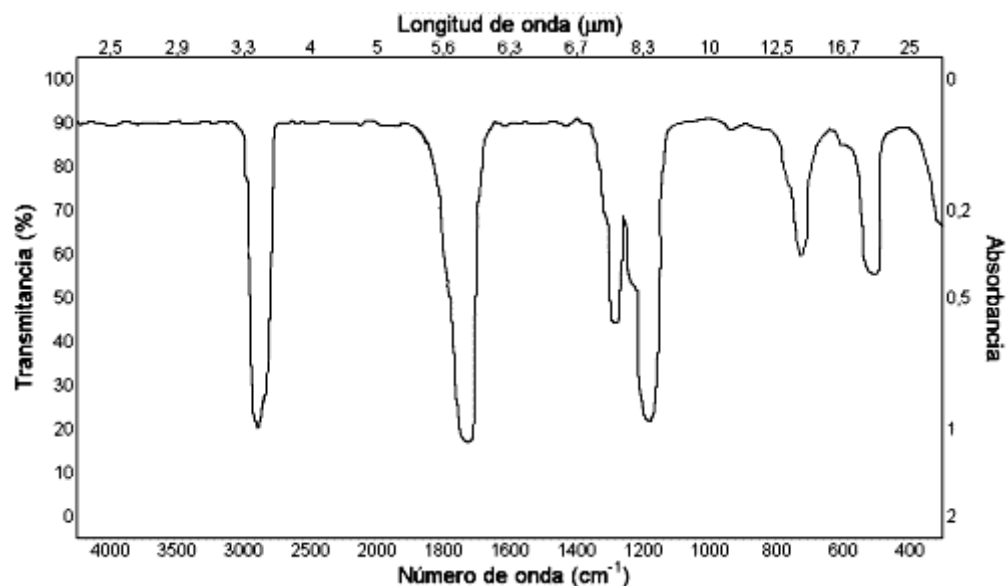


Figura 19. Espectro infrarrojo.

Las señales observadas indican la presencia de determinados grupos funcionales, la señal a 1700 cm^{-1} es característica de un grupo carbonilo.

La radiación infrarroja es un tipo de radiación electromagnética de mayor longitud de onda que la luz visible, pero menor que la de las microondas. Consecuentemente, tiene menor frecuencia que la luz visible y mayor que las microondas.

El nombre de infrarrojo, que significa por debajo del rojo, proviene precisamente de que su frecuencia está justa por debajo de la de la luz roja. El rojo es el color de longitud de onda más larga de la luz visible, comprendida entre 700 nanómetros y un milímetro.

Los infrarrojos están asociados al calor debido a que a temperatura normal los objetos emiten espontáneamente radiaciones en el rango de los infrarrojos.

En química orgánica los grupos funcionales son estructuras submoleculares, caracterizadas por una conectividad y composición específica elemental, que confiere reactividad a la molécula que los contiene.

Los átomos que no contienen hidrógeno en los grupos funcionales se asocian siempre con enlaces covalentes, así como el resto de la molécula.

Cuando el grupo de átomos se asocia con el resto de la molécula primeramente mediante fuerzas iónicas, se denomina más apropiadamente al grupo como un ión poliatómico o ión complejo. Todos los anteriores se denominan radicales libres. [15]

2.2. Métodos térmicos

El Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC) son las principales técnicas de este tipo aplicadas a la caracterización de polímeros.

En la TGA la muestra pesada es monitorizada microanalíticamente con el tiempo y temperatura en aire o nitrógeno. Mide la pérdida de peso.

Estudios de TGA han jugado un papel muy importante en el desarrollo de compositos que contienen resinas fenólicas para diversas aplicaciones. Tanto en el DSC como en el TGA, el flujo de calor y la temperatura de la muestra son comparados con un material de referencia.

Mediante DSC se pueden determinar Temperatura de Transición Vítrea (T_g), calcular cinéticas y entalpías de reacción. [16]

2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que se emplea para analizar qué ocurre cuando un polímero es calentado.

Se utiliza para analizar lo que se llama las transiciones térmicas de un polímero. Son cambios que tienen lugar en un polímero cuando se calienta. La fusión de un polímero cristalino es un ejemplo. La transición vítrea (T_g) es también una transición térmica.

En la figura 20 se muestra el dispositivo, del equipo de DSC, donde se determinan las transiciones térmicas que presentan los polímeros.

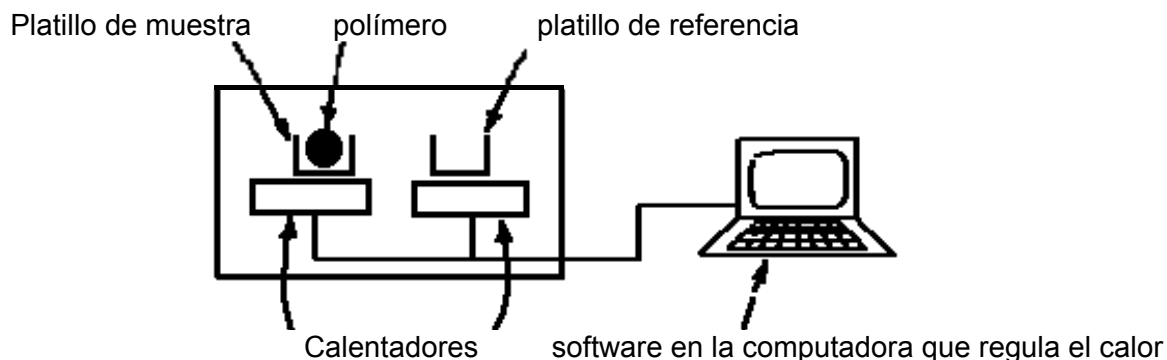


Figura 20. Dispositivo DSC.

El dispositivo tiene dos platillos: en uno de ellos, se coloca la muestra polimérica, el otro es el platillo de referencia, el cual se deja vacío, cada platillo se apoya sobre la parte superior de un calefactor.

Por medio de una computadora se pone en funcionamiento los calefactores, los cuales se controlan mediante un software, de modo que enciende los calefactores y calienta los platillos a una velocidad específica, generalmente a 10 °C por minuto.

El software se asegura totalmente de que la velocidad de calentamiento sea exactamente la misma a lo largo de todo el experimento, ya que es importante que los calefactores de los dos platillos, se calienten a la misma velocidad, pues los dos platillos son diferentes, uno contiene el polímero y el otro no.

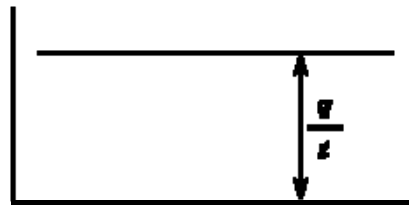
Al haber material extra en el platillo de la muestra, implica que hará falta más calor para lograr que la temperatura del platillo de la muestra, aumente a la misma velocidad que la del platillo de referencia, de modo que el calefactor del platillo de la muestra, debe trabajar más intensamente que el calefactor del platillo de referencia, tiene que suministrar más calor.

Lo que se hace con el DSC, es medir cuánto calor adicional debe suministrarse, se realiza de la siguiente manera: se traza una curva a medida que la temperatura se incrementa, sobre el eje x se grafica la temperatura, sobre el eje y la diferencia de producción de calor entre los dos calefactores, a una dada temperatura.

a) Capacidad Calorífica

Cuando se comienza a calentar los dos platillos, la computadora registra la diferencia de producción de calor entre los dos calefactores versus temperatura. Esto significa que se está graficando el calor absorbido por el polímero en función de la temperatura (ver la figura 21). Al principio, la curva se verá así:

Flujo de calor



Temperatura

Figura 21. Diferencia de calor entre los calentadores versus temperatura.

El flujo de calor va a ser expresado en unidades de calor q , suministrado por unidad de tiempo, t , ecuación (5).

La velocidad de calentamiento es el incremento de temperatura T , por unidad de tiempo, t , ecuación (6).

$$\frac{\text{calor}}{\text{tiempo}} = \frac{q}{t} = \text{flujo de calor} \dots\dots\dots (5)$$

$$\frac{\text{incremento de temperatura}}{\text{tiempo}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{velocidad de calentamiento} \dots\dots\dots (6)$$

Si se divide el flujo de calor q/t por la velocidad de calentamiento $\Delta T/t$, se tendrá el calor suministrado dividido por el incremento de temperatura.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p \dots\dots\dots (7)$$

Cuando se agrega una cierta cantidad de calor a algo, su temperatura se incrementará en una cierta cantidad y la cantidad de calor necesaria para producir ese determinado incremento se llama capacidad calorífica, o C_p , ecuación (7).

Se obtiene la capacidad calorífica dividiendo el calor suministrado por el incremento resultante de temperatura.

b) Temperatura de Transición Vítrea

Mediante el DSC se puede averiguar mucho más que la capacidad calorífica de un polímero. Cuando se calienta el polímero un poco más, luego de una cierta temperatura, nuestra curva dará un brusco salto hacia arriba, como se muestra a continuación:

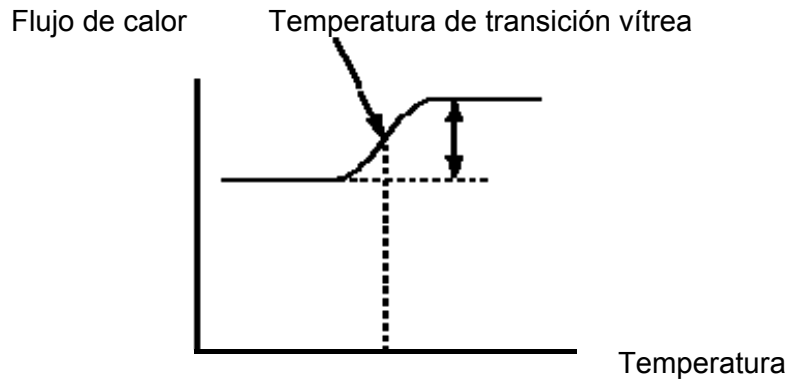


Figura 22. Transición vítrea.

Esto quiere decir que ahora se tiene un mayor flujo de calor, también significa que se ha obtenido un incremento en la capacidad calorífica del polímero. Esto sucede porque el polímero ha sufrido la transición vítrea (ver la figura 22), los polímeros poseen una mayor capacidad calorífica por encima de la temperatura de transición vítrea que por debajo de ella. Debido a este cambio de capacidad calorífica que ocurre en la transición vítrea, se emplea la DSC para medir la temperatura de transición vítrea de un polímero. El cambio no ocurre repentinamente, sino que tiene lugar a través de un rango de temperaturas. Esto hace que resulte un poco complicado escoger una Tg discreta, pero generalmente se toma como Tg el punto medio de la región inclinada.

c) Cristalización

Todos los materiales sólidos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura molecular en cristalinos y amorfos.

Se distinguen regiones de dos clases: las cristalinas, en la que las cadenas dobladas varias veces en zig-zag están alineadas formando las agrupaciones llamadas cristalitos; en los sólidos cristalinos, las moléculas se encuentran ordenadas en las tres dimensiones. Esto es lo que se llama ordenamiento periódico y lo pueden tener los sólidos cristalinos constituidos por moléculas pequeñas.

En el caso de los polímeros, las cadenas son muy largas y fácilmente se desordenan y además, en el estado fundido se mueven en un medio muy viscoso, así que no puede esperarse en ellos un orden tan perfecto, pero de todas maneras, algunos polímeros exhiben ordenamiento parcial en regiones llamadas cristalitos. Las regiones amorfas tienen las cadenas en un completo desorden.

La transición vítrea no es lo mismo que el fundido. El fundido es una transición que se manifiesta en los polímeros cristalinos. Ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en un líquido desordenado.

La transición vítrea es una transición que se manifiesta en los polímeros amorfos; es decir, polímeros cuyas cadenas no están dispuestas según un ordenamiento cristalino, sino que están esparcidas en cualquier ordenamiento, aún en estado sólido.

Los polímeros cristalinos tienen alguna porción amorfa. Esta porción generalmente constituye el 40-70% de la muestra polimérica. Esto explica por qué una misma muestra

de un polímero puede tener tanto una temperatura de transición vítrea como una temperatura de fusión. Pero lo importante es saber que la porción amorfa sólo experimentará la transición vítrea, y la porción cristalina sólo la fusión.

La proporción o porcentaje de zonas cristalinas puede ser muy alta, como en el polietileno, en el nailon y en la celulosa. En esos casos puede considerarse que el material contiene una sola fase, que es cristalina, aunque con muchos defectos.

En otros polímeros, como el PVC, el grado de cristalinidad es mucho menor y es más razonable considerarlo como sistemas de dos fases, una ordenada, cristalina, constituida en una matriz amorfa. Hay otros polímeros totalmente amorfos, como es el caso del poliestireno atáctico.

El grado de cristalinidad de los polímeros, que por su estructura regular y por la flexibilidad de sus cadenas tienen mayor tendencia a cristalizar, depende de las condiciones de la cristalización. Si el polímero cristaliza a partir del material fundido, habrá más imperfecciones porque las cadenas se enredan y el medio es muy viscoso, lo cual dificulta el ordenamiento de ellas. En cambio, si el polímero cristaliza de una solución diluida, es posible obtener cristales aislados, con estructuras bien definidas como en el caso del polietileno, de donde se distinguen las llamadas lamelas formada por cadenas dobladas muchas veces sobre sí mismas. En estos casos, si la solución contiene menos de 0,1 % de polímero, la posibilidad de que una misma cadena quede incorporada a varios cristales se reduce o se elimina.

La cristalización a partir del polímero fundido conduce a la situación descrita anteriormente, en la que se tendrán dos fases: cristalina y amorfa, con algunas cadenas participando en varios cristalitas, actuando como moléculas conectoras. También es frecuente que los cristalitas mismos se agrupen radicalmente a partir de un punto de enucleación y crezcan en él en forma radical, formando esferulitos. Un enfriamiento muy rápido puede reducir considerablemente el grado de cristalinidad.

Los cristalitas también pueden agruparse de otras maneras, generando fibrillas; la formación de fibrillas en lugar de esferulitos, dependerá de factores tales como la flexibilidad de la cadena y las interacciones entre ellas, el peso molecular del polímero, la velocidad del enfriamiento y en muchos casos del tipo de esfuerzo del cual se somete al material durante el procesamiento.

Los cristales fibrilares pueden producirse en los procesos de inyección o de extrusión, o durante el proceso de estirado de algunos materiales que se emplean en la industria textil (nailon y poliésteres).

Por encima de la transición vítrea, los polímeros poseen una gran movilidad, cuando alcanzan la temperatura adecuada, han ganado la suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada, que se llaman cristales.

Cuando los polímeros se disponen en esos ordenamientos cristalinos, liberan calor. Y cuando este calor se pierde, el pequeño calefactor controlado por computadora que está bajo el platillo de la muestra, no tiene que suministrar más calor para hacer que la temperatura del platillo aumente. Esta caída en el flujo de calor puede verse como una gran depresión en la curva de flujo de calor versus temperatura (ver la figura 23).

Flujo de calor

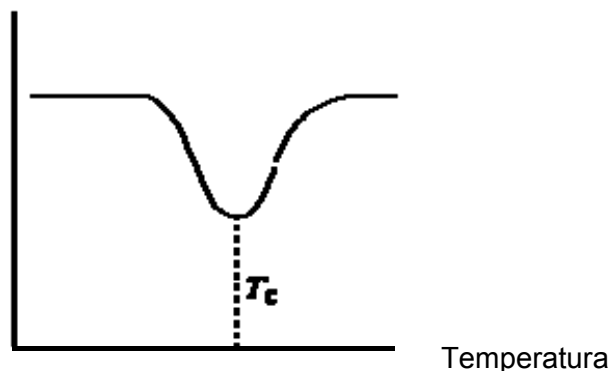


Figura 23. Temperatura de cristalización.

Esta depresión indica que la temperatura en el punto más bajo de la misma, se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero, o T_c .

También se puede medir el área de la depresión, lo cual dará la energía latente de cristalización del polímero. Pero, lo que es más importante aún, esta depresión indica que el polímero de hecho es capaz de cristalizar. Si analizáramos un polímero 100% amorfo, como el poliestireno atáctico, no se obtendría ninguna depresión, ya que estos materiales no cristalizan. Además, dado que el polímero entrega calor cuando cristaliza, indica que la cristalización es una transición exotérmica.

d) Fusión

El calor puede permitir que se formen cristales en un polímero, pero si se suministra en demasía, puede causar su destrucción. Si se sigue calentando el polímero más allá de su T_c , finalmente llega a otra transición térmica que se denomina fusión.

Cuando se alcanza la temperatura de fusión del polímero, o T_m , los cristales poliméricos comenzarán a separarse, es decir, se funden. Las cadenas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente.

Existe un calor latente de fusión, así como también un calor latente de cristalización.

Cuando los cristales poliméricos funden, deben absorber calor para poder hacerlo.

La fusión es una transición de primer orden. Esto quiere decir que cuando se alcanza la temperatura de fusión, la temperatura del polímero no se incrementará hasta que hayan fundido todos los cristales. O sea que el pequeño calefactor que está debajo del platillo de la muestra, deberá suministrar una gran cantidad de calor al polímero para fundir los cristales y para que la temperatura siga aumentando a la misma velocidad que lo hace la del platillo de referencia. Este calor extra durante la fusión aparece como un gran pico en la curva de DSC, similar al siguiente:

Flujo de calor

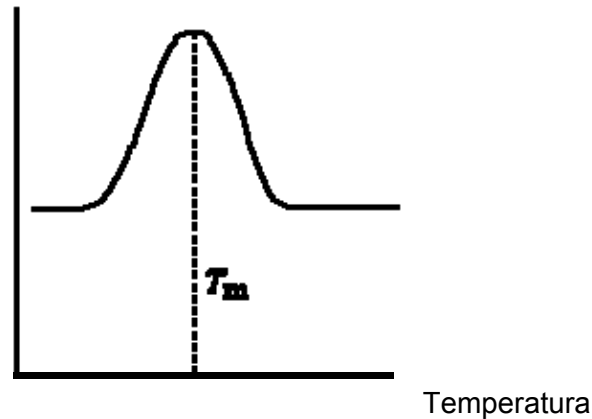


Figura 24. Temperatura de fusión.

Se puede obtener el calor latente de fusión midiendo el área de este pico. Y obviamente, consideramos la temperatura en la parte superior del pico como la temperatura de fusión del polímero, T_m (ver la figura 24). Puesto que se ha tenido que suministrar energía para que el polímero funda, decimos que la fusión es una transición endotérmica.

En resumen, se ha visto un tramo de la curva en el cual el polímero fue calentado por encima de su temperatura de transición vítrea. Luego se vio una gran depresión cuando el polímero alcanzó su temperatura de cristalización. Y finalmente se observó un gran pico cuando el polímero alcanzó su temperatura de fusión (ver la figura 25).

Si se une todo, haciendo una curva completa, se obtiene lo siguiente:

Flujo de calor

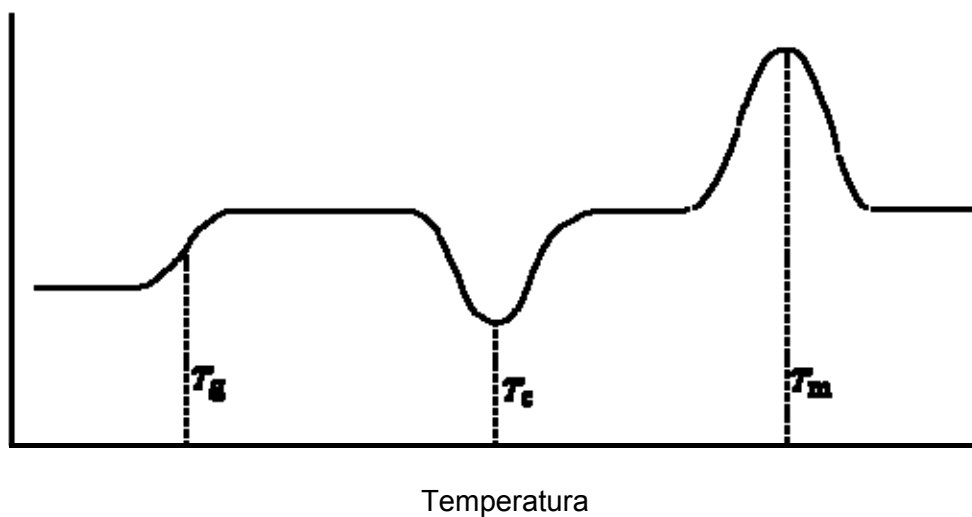


Figura 25. Transiciones térmicas.

No todo esta presente en cada gráfico de DSC. La depresión que forma la cristalización y el pico de fusión sólo aparecerá en los polímeros capaces de formar cristales. Los polímeros completamente amorfos, no exhibirán ni cristalización ni fusión.

Pero los polímeros que contengan dominios tanto cristalinos como amorfos, mostrarán todas las características que vemos arriba. Si se observa atentamente la curva de DSC, se puede apreciar una gran diferencia entre la transición vítrea y las otras dos transiciones térmicas, cristalización y fusión. En el caso de la transición vítrea, no hay ninguna depresión, como así tampoco ningún pico. Esto es porque durante la transición vítrea, no hay calor latente entregado o absorbido. Pero la fusión y la cristalización sí involucran entrega o absorción de calor. Lo único que vemos en la temperatura de transición vítrea es un cambio en la capacidad calorífica del polímero. Puesto que hay un cambio de capacidad calorífica, pero no hay calor latente involucrado en la transición vítrea, decimos que ésta es una transición de segundo orden. Las transiciones como la fusión y la cristalización, que sí tienen calores latentes, son denominadas transiciones de primer orden.

La DSC también nos dice qué proporción del polímero es cristalina y qué proporción es amorfa, muchos polímeros contienen material tanto amorfo como cristalino. La DSC puede decirnos la cantidad de cada uno, si conocemos el calor latente de fusión, H_m , podemos deducir la respuesta. Primero se mide el área de ese gran pico que tenemos para la fusión del polímero. Ahora nuestro gráfico es una representación del flujo calórico por gramo de material versus temperatura. El flujo calórico es calor suministrado por segundo, de modo que el área del pico está dada en unidades de calor x temperatura x tiempo⁻¹ x masa⁻¹, ecuación (8). Generalmente tomamos esto en unidades de joules x kelvin x (segundos)⁻¹ x (gramos)⁻¹:

$$\text{area} = \frac{\text{calor x temperatura}}{\text{tiempo x masa}} = \frac{\text{JK}}{\text{sg}} \dots\dots\dots (8)$$

Por lo general se divide el área por la velocidad de calentamiento en el experimento de DSC. La velocidad de calentamiento está dada en unidades de K/s. Por lo tanto la expresión se hace más simple, ecuación (9).

$$\frac{\text{area}}{\text{incremento del calor}} = \frac{\frac{\text{JK}}{\text{sg}}}{\frac{\text{K}}{\text{s}}} = \frac{\text{J}}{\text{g}} \dots\dots\dots (9)$$

Ahora tenemos un número de joules por gramo. Pero dado que se conoce la masa de la muestra, se hace más simple. Multiplicando esto por la masa de la muestra, ecuación (10).

$$\left(\frac{\text{J}}{\text{g}}\right) \times \text{g} = \text{J} \dots\dots\dots (10)$$

Así se calcula el calor total suministrado cuando el polímero fundió, si se hace el mismo cálculo para la depresión obtenida en la curva de DSC para la cristalización del polímero, obtenemos el calor total absorbido durante la cristalización, ecuación (11). $H_{m, \text{total}}$ es el calor total entregado durante la fusión, y $H_{c, \text{total}}$ es el calor de la cristalización. Se resta uno de otro:

$$H_{m, total} - H_{C, total} = H^T \dots\dots\dots (11)$$

Donde H^T es el calor liberado por esa porción de la muestra polimérica que ya estaba en estado cristalino antes de calentar el polímero por encima de su T_c . Si queremos conocer cuánto del polímero ya era cristalino antes de forzarlo a hacerse cristalino, se resta el calor liberado durante la cristalización. Con H^T se deduce el porcentaje de cristalinidad, dividiéndolo por el calor específico de fusión H_c^* . Calor específico de fusión, este es la cantidad de calor liberada por una cierta cantidad de polímero, generalmente un gramo. H^T está dado en joules y el calor específico de fusión está dado por lo general en joules por gramo, así que tendremos un resultado en gramos, m_c .

Así se tiene la cantidad total del polímero expresada en gramos, que era cristalina por debajo del T_c . Si dividimos este número por el peso de la muestra, m_{total} , obtendremos la fracción de muestra que era cristalina, ecuación (12), y el porcentaje de cristalinidad, ecuación (13).

$$\frac{m_c}{m_{total}} = \text{fraccion cristalina} \dots\dots\dots (12)$$

$$\text{fraccion cristalina} \times 100 = \% \text{ cristalinidad} \dots\dots\dots (13)$$

2.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Algunos polímeros tienen T_g altas, y otros T_g bajas. Lo que influye para que la transición vítrea de un polímero sean 100 °C y de otro 500 °C depende de la facilidad con la que se muevan las cadenas. Una cadena polimérica que pueda movilizarse fácilmente, tendrá una T_g muy baja, mientras que uno que no se mueve tanto, tendrá una T_g alta; cuanto más fácilmente pueda moverse un polímero, menor calor habrá que suministrarle para que las cadenas empiecen a moverse para salir de un estado vítreo rígido y pasar a otro blando y flexible.

A temperaturas altas, los polímeros se vuelven líquidos muy viscosos en los que las cadenas están constantemente en movimiento cambiando su forma y deslizándose unas sobre las otras. A temperaturas muy bajas, el mismo polímero se vuelve un sólido duro, rígido y frágil.

El polímero puede solidificarse formando un sólido amorfo o uno cristalino. Como se sabe los polímeros con fuertes irregularidades en su estructura tienden a formar sólidos amorfos y los polímeros con cadenas muy simétricas tienden a cristalizar, por lo menos parcialmente.

La línea ABCD corresponde a un polímero completamente amorfo. A temperaturas altas está en forma de un líquido viscoso, y al enfriarlo, se vuelve cada vez más elástico hasta que llega a la temperatura de transición vítrea, T_g , se convierte en un sólido duro, rígido y frágil. Lo que sucede es que, conforme disminuye la temperatura, el polímero se contrae porque las cadenas se mueven menos y se atraen más. Dado que va disminuyendo el volumen libre, es decir, los espacios entre las moléculas, los segmentos de las cadenas tienen cada vez menos lugar para girar, hasta que al llegar a T_g , dejan de hacerlo, el material se pone rígido y en esas condiciones se vuelve *vítreo*, es decir frágil,

porque como sus cadenas aunque todavía vibran ya no pueden girar para cambiar su posición, y no tienen manera de amortiguar los impactos. A esta restricción del movimiento molecular también contribuye por supuesto, la falta de suficiente energía debida a las bajas temperaturas. Evidentemente, el estado vítreo lo alcanzan diferentes polímeros a diferentes temperaturas. Los que sean más flexibles, con menos grupos voluminosos o con etereoátomos en sus cadenas, podrán girar o permanecer flexibles a temperaturas menores que los otros. Por ejemplo, los silicones, el polietileno y el hule natural tienen temperaturas de transición vítrea de -123 , -120 y -73 °C respectivamente. En cambio, polímeros con grupos grandes o grupos muy polares, tienen muy baja movilidad que son vítreos a temperatura ambiente y para reblandecerlos se requiere de altas temperaturas.

La línea ABEF se refiere al polímero semicristalino. En este caso existen dos transiciones: una, cuando cristaliza el polímero al enfriarlo (T_m) y la otra cuando el material elástico resultante se vuelve vítreo (T_g).

Entre T_m y T_g , los cristalitas están unidos en una matriz más o menos elástica y el material es correoso, pero abajo de T_g los cristales están dispersos en una matriz frágil.

Las propiedades mecánicas de los polímeros también cambian con la temperatura. Abajo de T_g , el material es un sólido vítreo de gran rigidez, que se manifiesta por altos módulos que generalmente alcanzan los 10^6 psi la única deformación posible se debe al estiramiento y doblamiento de los enlaces covalentes que unen a los átomos en la cadena, y al estiramiento de los enlaces intermoleculares, esta deformación no es permanente ni puede ser muy pronunciada.

A temperaturas superiores a T_g , la deformación es más extensa y más dependiente del tiempo, porque las moléculas ya tienen mayor libertad y cambian continuamente su forma y hasta cierto punto su posición. La aplicación del esfuerzo tiende a orientar a las moléculas en favor de configuraciones que tiendan a hacer trabajo. Por ejemplo, un esfuerzo de tensión extiende a las moléculas y las orienta en la dirección del esfuerzo aplicado porque así se produce una elongación de la muestra.

Si la temperatura es mayor, pero muy cercana a T_g , la deformación es prácticamente reversible y se debe al reordenamiento de segmentos cortos de las cadenas.

Entre T_g y T_m , el material es huloso porque las cadenas están desordenadas y eso dificulta su movimiento. A temperaturas cercanas a T_m y mayores, las cadenas poliméricas ya se deslizan y separan causando flujo viscoso irreversible. El material se comporta como un líquido muy viscoso.

Un polímero parcialmente cristalino, generalmente tiene mayor resistencia mecánica que el mismo material con estructura amorfa. La mayor resistencia o mayor módulo se debe al gran número y espaciamiento regular de los espacios intermoleculares en las estructuras cristalinas. En los polímeros amorfos, el número de estas interacciones es menos y su espaciamiento es errático, así que al aplicarles esfuerzos, muchas secciones del polímero se extienden o deforman libremente.

Factores cinéticos que controlan la cristalización: la velocidad de cristalización de los polímeros depende de factores cinéticos que afectan la capacidad de los segmentos

de cadena, para acomodarse en sus posiciones dentro de la red cristalina, esos factores son: flexibilidad de las moléculas: para que un polímero cristalice, sus moléculas deben tener suficiente elasticidad, es decir, la movilidad necesaria para colocarse en posiciones precisas durante el proceso de cristalización.

Uno de los polímeros con cadenas más flexibles es el polietileno, cuyos segmentos giran fácilmente y eso explica la gran tendencia a cristalizar. Para apreciar esto imaginamos ver un segmento de dos carbonos, a lo largo del eje mayor de la cadena. Cuando los átomos de carbono giran, llegan a quedar eclipsados y en esa posición, la repulsión entre ellos es máxima. Cuanto mayor es el tamaño de los átomos o grupos químicos y mayor es su polaridad, más fuerte es la repulsión, más se dificulta el giro y menos flexible es la molécula.

En el polietileno todos los sustituyentes son átomos de hidrógenos y aunque desde luego se repelen, su tamaño es pequeño y las moléculas de polietileno son bastante flexibles, lo cual le permite cristalizar con facilidad, especialmente cuando no tienen ramificaciones, como en el caso del polietileno de alta densidad.

En cambio, en el policloruro de vinilo, uno de los sustituyentes es cloro, átomo de gran tamaño y alta polaridad. La resistencia al giro de los segmentos es muy grande, y el PVC es un polímero rígido con grado de cristalinidad que rara vez sobrepasa el 20 %.

❖ Estructuras químicas que influyen sobre las cadenas poliméricas

Enlaces dobles. Los enlaces unidos por la doble ligadura no pueden girar, pero en cambio los segmentos de cadena que le siguen gozan de gran movilidad, precisamente porque los carbonos del doble enlace tienen un sustituyente menos, que si se trata de enlaces sencillos.

Esto explica la gran flexibilidad de los hules de isopreno o del butadieno, que tienen dobles enlaces en sus cadenas. La presencia de enlaces dobles conjugados imparte rigidez a las moléculas de los polímeros, como le ocurre al PVC cuando se degrada por pérdida de ácido clorhídrico; el PVC degradado es más rígido.

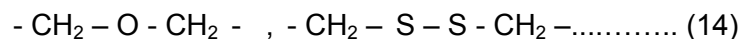
Grupos aromáticos. Los anillos bencénicos producen rigidez en las moléculas y a veces evitan la cristalización y en otros casos la reducen.

El polietileno atáctico, por ejemplo es completamente amorfo. Esto no necesariamente es un defecto. Cuando se desea transparencia en un polímero, se selecciona uno amorfo, y el poliestireno tiene precisamente esta cualidad.

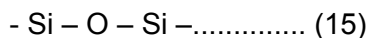
Cuando los grupos aromáticos forman parte del esqueleto, en vez de estar colgando de él, y cuando su colocación es simétrica, el material puede tener alta cristalinidad, a lo cual ayuda una elevada polaridad, como en el caso del polietilentereftalato.

Las cualidades de alta polaridad y alta cristalinidad (cohesividad), son esenciales para que un polímero forme buenas fibras. Sólo así tendrá la resistencia tensil que se requiere.

Heteroátomos en el esqueleto. Heteroátomos, ecuación (14), son los átomos que no son de carbono. Por ejemplo, en el caso de que en la cadena central halla átomos de azufre o de oxígeno.



Las cadenas son muy flexibles, porque los heteroátomos no tienen sustituyentes que obstaculicen el giro de los segmentos que le siguen. El enlace más flexible que se conoce, por lo menos de los que existen en polímeros, es el de silicio – oxígeno, ecuación (15).



Por eso los silicones forman materiales tan flexibles y retienen esa flexibilidad a temperaturas hasta 100 °C bajo cero.

Grupos alquilo: los grupos metílicos del propileno, estorban mucho para el giro de los segmentos y obligan a la molécula a tomar una forma helicoidal, en la que se minimizan las interacciones de estos grupos metilos con otros átomos de la molécula de polipropileno. Sin embargo, esto no impide la cristalización del polipropileno cuando se trata del isotáctico o del sindiotáctico. La consecuencia es una densidad muy baja por el espacio libre que queda dentro de la hélice.

Si los grupos alquílicos son de mayor tamaño, las moléculas adyacentes se separan, dejando entre ellas mayor volumen libre y los polímeros se vuelven más flexibles, con menor temperatura de fusión y bajas densidades. Pero cuando esas cadenas laterales alcanzan longitudes considerables, con 10 a 12 átomos de carbono, y no tienen ramificaciones, vuelve a ser posible la cristalización por el ordenamiento de esas cadenas laterales, ya sea dentro de la propia molécula o entre moléculas adyacentes.

2.2.3. Factores que determinan el grado de cristalinidad

- ❖ Influencia de la cristalinidad sobre las propiedades
 - Existen dos factores estructurales que favorecen la cristalización en los polímeros:
 - 1) La regularidad de la estructura molecular hace posible que las moléculas se acomoden en una red cristalina.
 - 2) La polaridad de las moléculas aumenta la atracción entre cadenas adyacentes y, en consecuencia, la atracción que tiende a colocarlas ordenadamente en el cristal y mantenerlas firmemente en él.
- 1) Regularidad estructural.
 - Simetría: la presencia de anillos de fenileno en una cadena puede dar origen a tres distintas estructuras. De ellas, la primera es la de mayor simetría y representa un polímero más cristalino que los otros.
 - Número par vs. Número non de átomos de carbono entre grupos funcionales: en el caso de las poliamidas y de los poliésteres, cristalizan mejor los materiales con

número par de carbonos entre grupos amídicos o grupos éster respectivamente y cuanto mayor es la cristalinidad, más alto es el punto de fusión.

- Cuando el número es par, las cadenas son asimétricas

Tacticidad: los polímeros isotácticos y los sindiotácticos tienen regularidad estructural y son cristalinos, mientras que los atácticos son amorfos.

Los polímeros isotácticos y los sindiotácticos tienen mayor cristalinidad, mayor resistencia mecánica, mayor densidad, más alta temperatura de fusión, son más resistentes a la acción de los disolventes, y poseen menor transparencia, en comparación con los mismos materiales en la variedad atáctica.

- Configuración CIS vs. TRANS: existen dos tipos de hule natural que provienen del isopreno.
 - Configuraciones posibles.

La primera se llama configuración CIS y así es el hule del hevea y el de Guayule que se caracterizan por su flexibilidad y su elasticidad, la cual deben en parte a su estructura CIS, que es irregular y les impide cristalizar.

En cambio, la configuración TRANS, con gran regularidad estructural, está presente en el hule de gutapercha, que es cristalino, mucho menos elástico, con alta dureza, por lo que se lo emplea como cubierta de pelotas de golf.

- Ramificaciones: El ejemplo más claro de las ramificaciones sobre el grado de cristalinidad es el polietileno, del cual hay básicamente tres variedades, las cuales se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Grados de cristalinidad del polietileno.

Polietileno	Cristalinidad %	Densidad gcm^{-3}	Punto de fusión $^{\circ}\text{C}$
Alta densidad	80 - 95	0,94 a 0,97	hasta 135
Baja densidad	50 - 75	0,91 a 0,93	105 - 110
Lineal de baja densidad	70- 90	0,92 - 0,95	110 - 125

- El peso molecular: Los grupos químicos que se encuentran en los extremos de las cadenas, no son iguales que el resto de las unidades estructurales y le restan regularidad a la estructura.

También tienen mayor movilidad, puesto que están unidos a la cadena de un solo lado. Estos dos factores interfieren en la cristalización. Como los polímeros de bajo peso molecular tienen una alta concentración de extremos, también tienen, en general, una baja cristalinidad.

Por otra parte, los polímeros de muy alto peso molecular tienen dificultad para cristalizar, debido a que las cadenas muy largas se enmarañan más.

Como consecuencia de todo esto es que para cada polímero, hay un intervalo intermedio de pesos moleculares en que el grado de cristalinidad es máxima.

- Copolimerización: La copolimerización por lo general destruye la regularidad estructural y baja el grado de cristalinidad a lo menos de que se trate de copolímeros alternados.

La copolimerización se usa industrialmente para reducir la temperatura de fusión de poliésteres y poliamidas que se usan en adhesivos de fusión en caliente.

Otro caso es el de cloruro de vinilo - acetato de vinilo, un copolímero mucho más flexible que el PVC, y que se emplea para hacer discos fonográficos.

- Plastificantes: Los plastificantes son sustancias que se agregan a los polímeros para impartirles mayor flexibilidad los más comunes son los ftalatos como el DOP.

Si se incorpora un plastificante a un polímero cristalino, se reduce la cristalinidad, se vuelve más flexible y se reblandece a menor temperatura. El plastificante actúa como un separador de las cadenas.

2) Polaridad

Se requiere regularidad estructural para que haya cristalinidad en los polímeros, y además si las fuerzas polares entre átomos y grupos químicos en moléculas adyacentes son suficientemente altas, las fuerzas que favorecen la ordenación serán mayores y los cristales retendrán su identidad a mayores temperaturas. En consecuencia, la temperatura de fusión está relacionada con la polaridad de los polímeros, como se aprecia en la siguiente serie de polímeros cristalinos de polaridad creciente como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Polaridad de algunos polímeros.

Polímeros	Temperatura de fusión °C
Poliétileno alta densidad	135
Polimetilmetacrilato isotáctico	160
policloruro de vinilideno - (CH ₂ -CCl ₂)-	198
Nailon 66	265
Politetrafluoruro de etileno (teflón)	327

La solubilidad de los polímeros, es decir, su interacción con disolventes de varios tipos, es la forma más común de evaluar la polaridad de las moléculas poliméricas.

Cuando se trata de moléculas pequeñas puede medirse la densidad de energía cohesiva (DEC) de los líquidos, en esta forma: DEC = Calor molar de vaporización / Volumen de un mol de líquido. Esta cantidad depende de la magnitud de las fuerzas de atracción intermoleculares, que se oponen a la vaporización.

En el caso de los polímeros, la densidad de energía cohesiva se mide indirectamente, puesto que no se les puede vaporizar. Se aprovecha la circunstancia de que los líquidos sólo disuelven sustancias con polaridad muy similar a la de ellos. La raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva, es el parámetro de solubilidad δ , ecuación (16).

$$\delta = \sqrt{\text{DEC}} \dots\dots\dots (16)$$

Este parámetro expresa la afinidad entre la sustancias y solamente hay solubilización si las δ de ellas tienen valores que no difieren más de una o dos unidades. Un valor alto del parámetro de solubilidad indica una alta polaridad.

2.3. Métodos de microscopía

La caracterización fisicoquímica sirve para conocer la estructura, propiedades químicas y físicas de un polímero.

La caracterización de macromoléculas comprende diferentes métodos y técnicas de evaluación de parámetros. Entre estos métodos se encuentra la microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

2.3.1. Microscopía de fuerza atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), como se muestra en la figura 26, es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nano Newton) a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de un cantilever muy sensible terminado en una punta con un cristal de forma piramidal, usualmente duro.

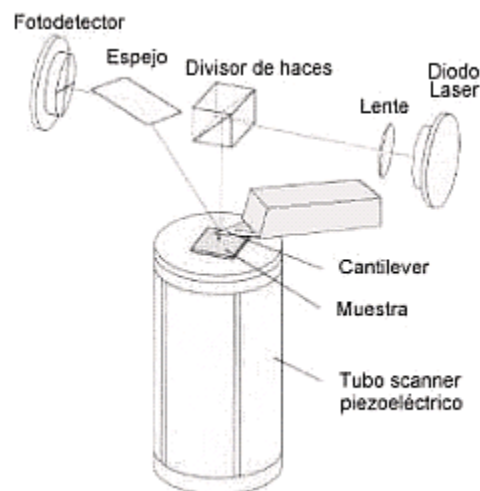


Figura 26. Microscopio de Fuerza Atómica.

Una aguja de punta muy fina casi a nivel atómico explora la superficie de la muestra generando entre ambas un campo electro-magnético. El campo sufre variaciones correspondientes a las variaciones de rugosidad de la superficie muestreada. Las variaciones electromagnéticas ocasionadas generan una información de corriente eléctrica que debidamente tratada reconstruye la imagen de la superficie observada. La fuerza atómica, evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra, se detecta a través de la torsión de aquél. La dirección del haz láser reflejado por la parte posterior del cantilever cambia con la torsión del mismo.

La longitud del cantilever es de 200µm, y tiene una punta muy aguda de cristal en el extremo. La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones, mientras el cantilever traza la superficie de la muestra en detalle. Todos los movimientos son controlados por una computadora.

La resolución del instrumento es de menos de 1nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones.

Los modos principales de la operación son modo de contacto y modo dinámico (ver la figura 27). En el modo de contacto, la fuerza entre la punta y la superficie es constante durante la exploración manteniendo una deflexión continua. En el modo dinámico, la ménsula oscila exteriormente oscilar cerca de la frecuencia de resonancia.

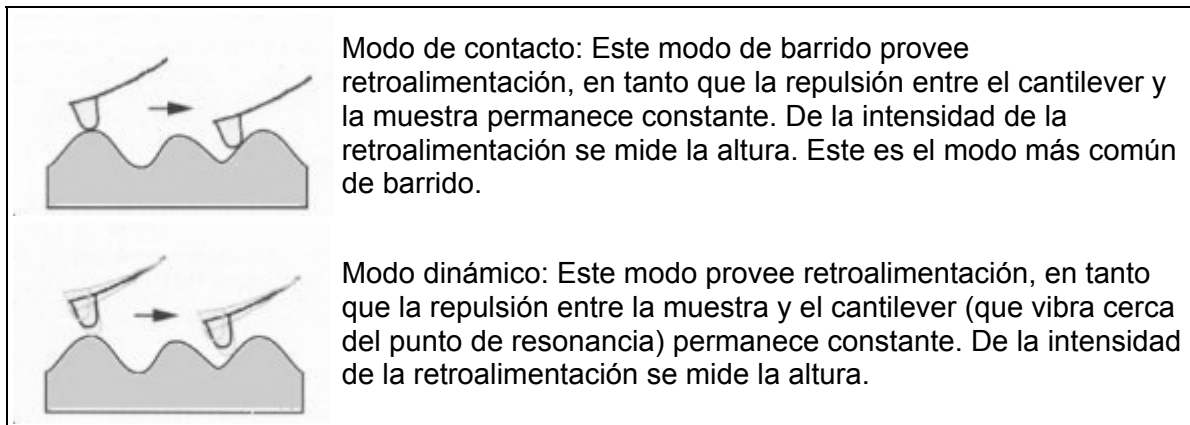


Figura 27. Modos de operación en AFM.

El AFM tiene algunas ventajas sobre el microscopio electrónico. A diferencia del microscopio electrónico que provee una proyección bidimensional o una imagen bidimensional de una muestra, el AFM provee un perfil de superficie tridimensional verdadero. Adicionalmente, muestras vistas por uno AFM no requieren tratamiento especial que destruiría la muestra en realidad y previene su uso repetido. Mientras un microscopio electrónico necesita un entorno de vacío costoso para la operación correcta, el AFM puede trabajar en un entorno ambiental perfectamente bien; la desventaja principal que el AFM comparado con el microscopio electrónico es el tamaño de imagen. El microscopio electrónico puede indicar un área del estilo de milímetro por milímetro y una profundidad de campo alrededor de milímetro. El AFM puede mostrar una altura máxima alrededor de los micrómetros y un área máxima de around 100 por 100 micrómetros solamente. [16]

3. Química de radiaciones en polímeros

Es una ciencia que investiga el efecto de la radiación ionizante en sistemas monoméricos o poliméricos y las transformaciones que ocurren durante el proceso.

❖ Campos de estudio de la Química de Radiaciones en polímeros.

- 1) Polimerización inducida por radiación: es la formación de polímeros mediante irradiación ionizante de monómeros.
- 2) Transformaciones químicas por radiación en sistemas poliméricos.
 - Copolimerización de injerto inducida por radiación: es la modificación de polímeros y materiales poliméricos mediante injerto de monómeros.
 - Entrecruzamiento inducido por radiación: es la formación a partir de oligómeros o polímeros lineales o ramificados de sistemas entrecruzados tridimensionales (vulcanizado, recubrimientos, etc.) y la ciclización de macromoléculas.
 - Radiólisis de polímeros principalmente para degradación y rompimiento de cadenas por la acción de radiación ionizante.
 - Procesos de transformación de polímeros análogos o de reforzamiento mediante radiación ionizante.
- 3) Protección de polímeros contra la radiación y su resistencia a esta.

Por lo que podemos resumir que el uso de radiación ionizante es posible sintetizar, modificar, entrecruzar o degradar polímeros.

3.1. Interacción de la radiación ionizante con la materia

El efecto inmediato de las radiaciones ionizantes al interactuar con la materia es la ionización, es decir la creación de iones positivos o negativos. Otro efecto que genera la radiación ionizante es conocido con el nombre de "excitación del átomo". La excitación ocurre cuando un electrón salta a una órbita o nivel de energía superior, para después volver a su órbita original, emitiendo energía en el transcurso del proceso.

Las radiaciones ionizantes (ver la figura 28) pueden tener naturaleza corpuscular (chorro de partículas) o electromagnética (ondulatoria), lo que supone una notable diversidad de propiedades (velocidad de propagación, masa, etc.), que les confiere muy distintas posibilidades de aplicación, así como diferente peligrosidad potencial. Las radiaciones más utilizadas son las siguientes:

La radiación gamma penetra más en la materia que la α ó β . La radiación α se frena en un papel delgado, la β se frena interponiendo una lámina de plástico o aluminio de un milímetro pero la radiación gamma requiere gruesos espesores de plomo (figura 28).

Todos los empleos de la radiación están basados en cualquiera de las dos siguientes propiedades: penetración de la materia y depósito de energía. Las radiografías, por ejemplo, son posibles gracias a que los rayos X penetran de manera distinta a los

diferentes materiales. Por su lado, en la radioterapia se busca depositar energía en los tejidos malignos para eliminarlos.

Lo que le sucede a la radiación al pasar por la materia es, por tanto, de primordial interés en varios campos. Uno es el ya mencionado de la medicina. Otro, que más nos incumbe aquí, el de la protección radiológica. Además, la presencia misma de la radiación en general no es evidente si no se cuenta con detectores espaciales, cuya función es hacernos notar los efectos que la radiación les induce.

Si los orígenes de las radiaciones son atómicos o nucleares, también es de esperarse que sus efectos se inicien a nivel atómico o nuclear. Imaginemos a nivel microscópico que una de las radiaciones que hemos descrito penetra en un material. Lo que esta radiación encuentra a su paso son electrones y núcleos atómicos, pero en general mucho más electrones que núcleos (por cada núcleo hay Z electrones). Por lo tanto, en términos generales las interacciones con los electrones serán mucho más abundantes que con los otros núcleos. Los efectos más comunes son la ionización y la excitación atómica del material; menos numerosos son los cambios estructurales. A final de cuentas, el depósito de energía en el material da lugar a una elevación de temperatura.

La energía promedio necesaria para producir ionización en un elemento depende de su número atómico. En los elementos ligeros es del orden de decenas de eV; para aire se acepta el valor de 34 eV. Aunque no toda la energía se va a ionizar, esto significa que una sola radiación de energía de varios MeV es capaz de producir un total de unos 100 000 pares ión-electrón en aire. La forma detallada en que se produce esta ionización es distinta para cada tipo de radiación y su energía. Conviene separar los tipos de radiación en cuatro grupos según su interacción con la materia: 1) las partículas pesadas cargadas positivamente, que incluyen partículas alfa, protones e iones pesados energéticos; 2) las partículas ligeras cargadas, como electrones, betas y positrones; 3) las radiaciones electromagnéticas, incluyendo rayos X y gamma; 4) los neutrones. [11]

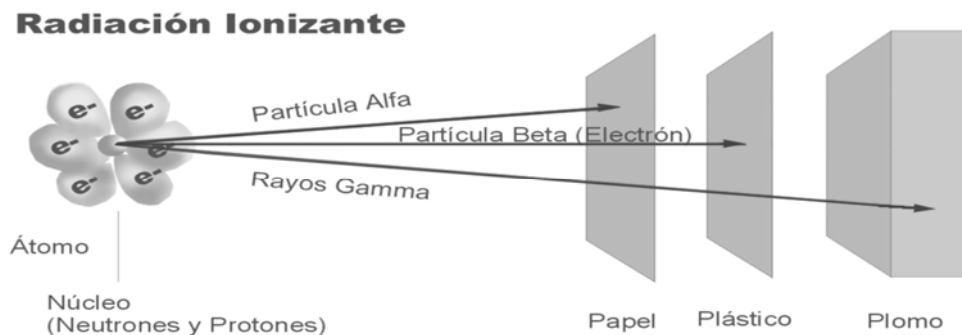


Figura 28. Interacción de la radiación ionizante.

3.2. Interacción de la radiación alfa con la materia

La radiación alfa (α) (ver la figura 28) es la emisión de una partícula alfa del núcleo de un átomo. Una partícula α contiene 2 protones y 2 neutrones (y es similar a un núcleo He: ${}^4_2\text{He}$). Son partículas pesadas emitidas por la desintegración de átomos de elementos pesados (uranio, radio, radón, plutonio). Debido a su masa no puede recorrer más que un par de centímetros en el aire, y no puede atravesar una hoja de papel, ni la

epidermis. Por el contrario, si se introduce en el cuerpo una sustancia emisora de radiación alfa, por ejemplo en los pulmones, ésta libera toda su energía hacia las células circundantes, proporcionando una dosis interna al tejido sensible (que en este caso no está protegida por la epidermis).

3.3. Interacción de la radiación beta con la materia

La radiación beta (β) (ver la figura 28) es la transmutación de un neutrón (seguido de la emisión de un electrón del núcleo del átomo: ${}^4_2\text{He}$). Está compuesta por partículas de masa similar a las de los electrones, lo que le confiere un mayor poder de penetración.

La radiación beta se detiene en algunos metros de aire o unos centímetros de agua, y es detenida por una lámina de aluminio, el cristal de una ventana, una prenda de ropa o el tejido subcutáneo. No obstante, puede dañar la piel desnuda y si entraran en el cuerpo partículas emisoras de beta, irradiarían los tejidos internos.

Cuando un átomo emite una partícula β , la masa del átomo no cambiará (puesto que no hay cambio en el número total de partículas nucleares), sin embargo el número atómico aumentará 1 (porque el neutrón se transmutó en un protón adicional).

3.4. Interacción de la radiación gamma con la materia

La radiación gamma es de carácter electromagnético, muy energética, y con un poder de penetración considerable. En el aire llega muy lejos, y para detenerla se hace preciso utilizar barreras de materiales densos, como el plomo o el hormigón.

Desde el momento en el que la radiación gamma entra en una sustancia, su intensidad empieza a disminuir debido a que en su camino va chocando con distintos átomos. En el caso de los seres vivos, de esa interacción con las células pueden derivarse daños en la piel o en los tejidos internos.

La radiación gamma γ (ver la figura 29) incluye la emisión de energía electromagnética (similar a la energía proveniente de la luz) de un núcleo de un átomo. Ninguna partícula es emitida durante la radiación gamma, y por consiguiente la radiación gamma no causa en sí misma la transmutación de los átomos. Sin embargo, la radiación γ es emitida generalmente durante, y simultáneamente, a la disminución radiactiva α o β . Los rayos X, emitidos durante la disminución β del ${}^{60}\text{cobalto}$, son un ejemplo común de la radiación gamma.

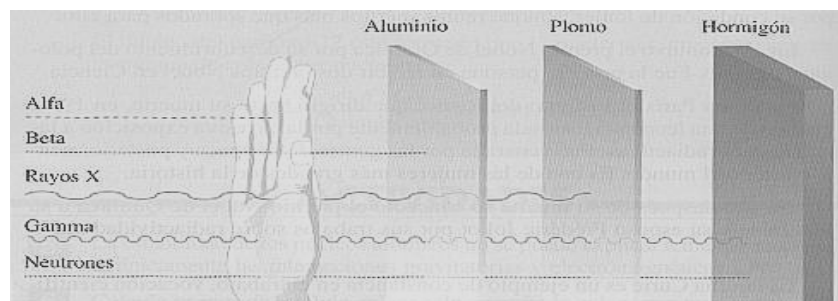


Figura 29. Interacción de la radiación con la materia.

3.4.1. Tipos de interacciones

Desde el punto de vista físico, la interacción de radiaciones de alta energía con la materia depende de la energía de los fotones y el número atómico del elemento.

Dependiendo de estos factores los rayos X y los rayos γ , sufren principalmente tres efectos: el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton y la formación de pares (ver la figura 30).

Cuando sucede el efecto fotoeléctrico el fotón (X o γ) transfiere toda su energía a un electrón del material; esta energía se usa por una parte para liberar al electrón y por otra para darle velocidad. Si sucede el efecto Compton, la energía del fotón original se reparte entre un electrón del material y un nuevo fotón más débil. Por último, si la energía del fotón original es mayor que 1.02 MeV, puede suceder la formación de pares, en que el fotón se transforma en par electrón-positrón (e^- , e^+).

Es de notarse que en los tres efectos el fotón original desaparece y se crean electrones energéticos. Son estos electrones secundarios los que luego producen la mayoría de la ionización del material.

Efecto Fotoeléctrico: El efecto fotoeléctrico consiste en que el fotón se encuentra con un electrón del material y le transfiere toda su energía, desapareciendo el fotón original. El electrón secundario adquiere toda la energía del fotón en forma de energía cinética, y es suficiente para desligarlo de su átomo y convertirlo en proyectil. Se frena éste por ionización y excitación del material. Este fenómeno, denominado efecto fotoeléctrico, tiene lugar principalmente en la absorción de rayos X de baja energía.

Efecto Compton: El efecto Compton es una manifestación importante de la absorción de rayos X de menor longitud de onda. Cuando un fotón de alta energía choca con un electrón, ambas partículas pueden ser desviadas formando un ángulo con la trayectoria de la radiación incidente de rayos X. El fotón incidente cede parte de su energía al electrón y sale del material con una longitud de onda más corta. Estas desviaciones acompañadas por un cambio en la longitud de onda se conocen como dispersión Compton.

Producción de Pares: En el tercer tipo de absorción, que se observa especialmente cuando se irradian elementos de masa atómica elevada con rayos X de muy alta energía, se produce el fenómeno de producción de pares. Cuando un fotón de alta energía penetra en la capa electrónica cercana al núcleo, puede crear un par de electrones, uno con carga negativa y otro con carga positiva; los electrones con carga positiva se conocen también como positrones. La producción de pares es un ejemplo de la conversión de energía en masa. El fotón necesita una energía de al menos 1,2 MeV para proporcionar la masa del par. Si el fotón incidente posee más energía de la necesaria para la producción del par, el exceso de energía se cede al par de electrones en forma de energía cinética. Las trayectorias de las dos partículas son divergentes.

Cada uno de los efectos predomina a diferentes energías de los fotones. A bajas energías (rayos X) predomina el fotoeléctrico; a energías medianas (alrededor de 1MeV), el Compton; a energías mayores, la producción de pares.

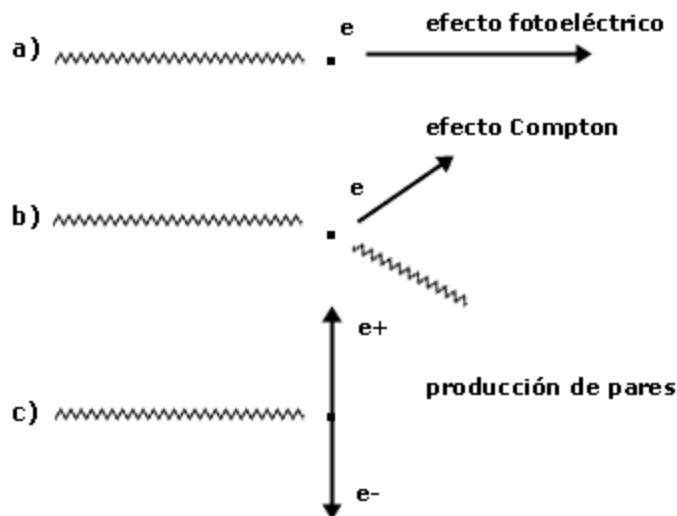


Figura 30. Tipos de interacciones.

Existen muchas ondas electromagnéticas en el aire, todas con diferente energía y sólo algunas de ellas visibles como luz. Todas las ondas juntas forman el espectro electromagnético. La energía de estas ondas va aumentando en el siguiente orden: ondas de radio, microondas, luz infrarroja, luz visible, luz ultravioleta (UV) y rayos X. A menor longitud de onda, mayor frecuencia y mayor energía. Casi todas esas ondas interactúan con las moléculas del aire, y según el camino que realizan podemos saber qué molécula ha causado la interacción. [11]

Si una onda se encuentra con una molécula en el aire, puede transferir su energía a la molécula, la cual cambiará de estado. Para cambiar el estado rotacional de una molécula hace falta menos energía que para hacer girar sus enlaces, y todavía más energía se necesita para transferir electrones a otro orbital alrededor del núcleo atómico. Todo esto depende de los átomos de la molécula, su tamaño y la fuerza de sus enlaces.

Moléculas concretas consumen fracciones concretas del espectro electromagnético para producir cambios concretos en sus estados. Por lo tanto, si emitimos una radiación a través del aire y comparamos esa radiación antes y después de atravesar esa masa de aire, veremos que ciertas fracciones de la radiación han sido absorbidas (consumidas) por la moléculas, y según como haya sido la absorción podremos caracterizar las moléculas y saber su concentración. La principal emisión de radiación de los cuerpos es la radiación electromagnética en forma de luz visible.

La longitud de onda de la radiación puede ser desde muy pequeña, en el caso de la llamada radiación gamma, hasta muy grande en las ondas de radio. Se mide, pues, usando desde nanómetros y ángstroms hasta cientos de metros. Recordemos que un nanómetro es la milmillonésima parte de un metro ($1 \text{ m} = 10^9 \text{ nms}$) y que un Ángstrom es la diez mil millonésima parte de un metro ($1 \text{ m} = 10^{10} \text{ A}$), por lo que un nanómetro equivale a 10 Ángstrom ($1 \text{ nm} = 10 \text{ A}$).

Las radiaciones que van desde el violeta al rojo se dice que forman el espectro visible, pues procede de la descomposición de la luz blanca. Las radiaciones de longitud de onda inferior al violeta se llaman radiación ultravioleta, rayos X, y rayos gamma, por

orden decreciente en la longitud de onda. Las radiaciones de longitud de onda superior al rojo son las denominadas infrarrojo, microondas y ondas de radio, por orden creciente en longitud de onda. La radiación gamma se localiza en la banda de 0.1 - 40 MeV del espectro electro-magnético (ver la figura 31).

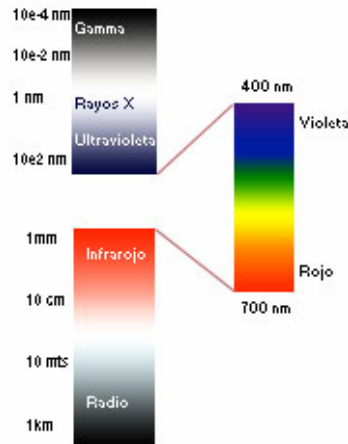


Figura 31. Espectro Visible.

Asumamos que emitimos de una fuente de luz infrarroja (S) de diferente energía (E) una radiación a través de una parcela de aire y medimos la fracción de la luz que alcanza el detector (D). Las diferentes energías (ver la figura 32) (= diferentes longitudes de onda) se muestran en distintos tonos.

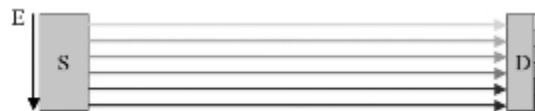


Figura 32. Energías diferentes.

Una molécula absorbe una energía concreta (dos de las seis energías distintas son interceptadas) y esta luz no alcanza el detector. Si restamos el espectro original sin la molécula del espectro con la molécula, aparece un pico de absorción (ver la figura 33), que se muestra a la derecha. El pico representa la luz perdida, así que cuanto más luz se absorba, mayor será el pico.



Figura 33. Pico de absorción.

Suponemos otra molécula que también absorbe luz, pero que necesita más energía para hacer girar al enlace. El pico de absorción aparece a otra energía (longitud de onda) (ver la figura 34) del espectro.



Figura 34. Pico de absorción en otra longitud de onda.

A partir del espectro no sólo obtenemos información sobre qué moléculas hay en el aire (posición de la banda de absorción), sino que también, con la intensidad de la banda de absorción (ver la figura 35) podemos saber cuántas moléculas hay en el aire, ya que la retención de radiación es proporcional al número de moléculas.

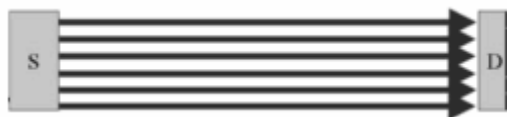


Figura 35. Intensidad de la banda de absorción.

3.4.2. Absorción de rayos gamma

Las radiaciones gamma carecen de carga eléctrica, por lo tanto, no sufren desviaciones en su trayectoria como producto de la acción de campos eléctricos de núcleos atómicos o electrones. Tales características permiten que la radiación gamma sea capaz de traspasar grandes espesores de material y de ionizar indirectamente las sustancias que encuentra en su recorrido. Un rayo gamma es capaz de sacar un electrón de su órbita atómica. El electrón arrancado producirá ionización en nuevos átomos circundantes, lo que volverá a suceder hasta que se agote toda la energía de la radiación gamma incidente.

3.4.3. Espectro gamma

Cuando los rayos γ son absorbidos por la materia, su energía es transferida al absorbedor, teniendo lugar los efectos fotoeléctricos, Compton y producción de pares. Si los rayos γ son absorbidos por el detector adecuado, esta energía es transformada en pulsos de corriente, cuya altura es proporcional a la energía del rayo absorbido.

Los dos tipos de electrones más usados para producir estos pulsos con radiación γ son conocidos como detectores de centelleo y detectores semiconductores.

Si los pulsos son aceptados o rechazados según su altura por un equipo electrónico adicional conectado al detector, son registrados sólo aquellos de un determinado tamaño. En esta forma, registrado sucesivamente pulsos producidos por rayos γ de una energía dada, podremos trazar un diagrama de energía de las radiaciones contra actividad detectada, el cual mostrará picos en los lugares correspondientes a la energía característica de los rayos γ absorbidos por el detector. Estos picos son producidos por los rayos cuya energía total es absorbida, pero algunos otros ceden sólo una fracción de la misma y escapan del sistema. Estas fracciones de energía absorbida son variables y producen pulsos más pequeños. Así una región ancha y baja aparecerá antes del pico correspondiente a una energía del rayo γ totalmente absorbida. Un diagrama de este tipo es llamado un espectro gamma (ver las figuras 36 y 37). [18]

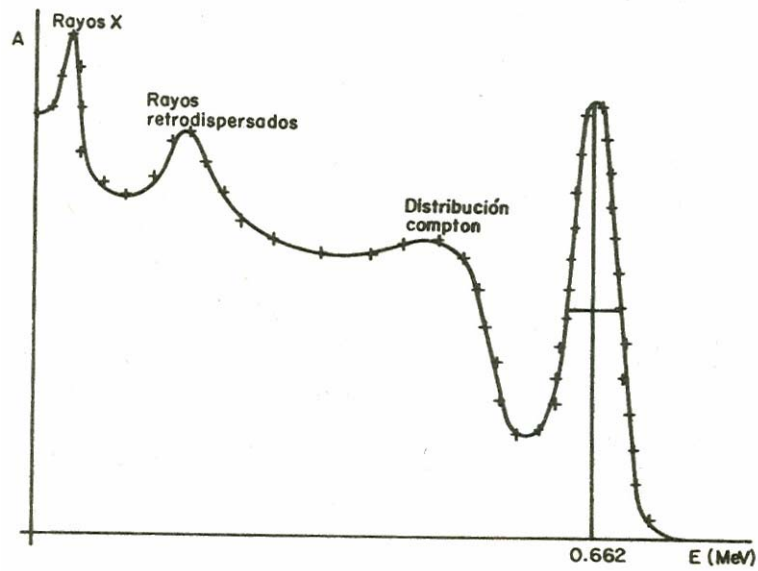


Figura 36. Espectro γ del ^{137}Cs (Detector de centello, NaI[Tl]).

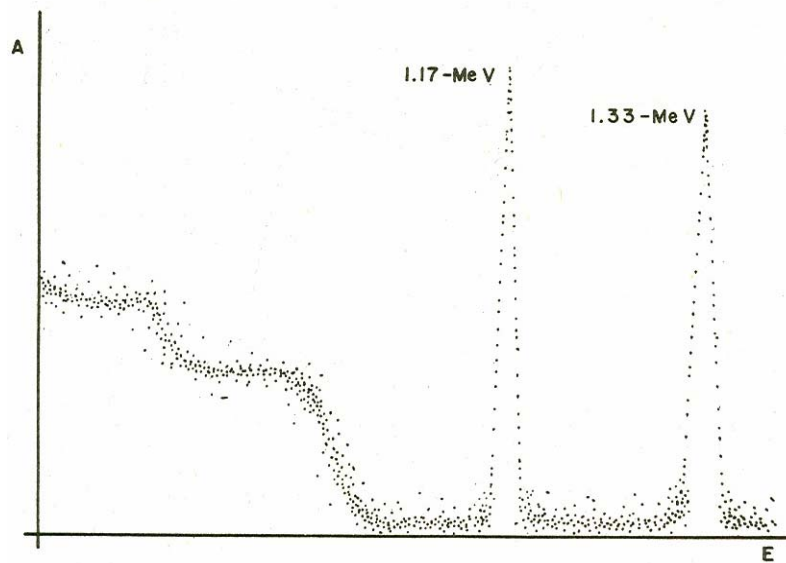


Figura 37. Espectro γ del ^{60}Co (Detector semiconductor Ge-Li).

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Se utilizaron películas de polietileno de baja densidad (PE), 62 % de cristalinidad; el proveedor de este material es PEMEX. Las películas utilizadas tienen un espesor promedio de 0.08 mm y se cortaron con dimensiones de 1 cm de ancho por 5 cm de largo, las cuales para poder ser utilizadas, se lavan previamente con metanol y se secan a vacío.

El monómero utilizado es el cloruro de acrilóilo (AC), el cual se seca y destila a vacío para eliminar inhibidores, impurezas y principalmente humedad. El proveedor de este monómero es Aldrich Chemical. La estructura química del cloruro de acrilóilo se muestra en la figura 38.

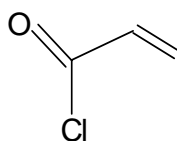


Figura 38. Cloruro de Acriloilo

El punto de ebullición es de 72-76 °C, la densidad es de 1.114 g/cm³ y con una pureza de 96 %.

Para funcionalizar el injerto se empleó el Rojo Disperso 1 (RD1) (ver la figura 39), cuyo nombre químico es 2-[etil[4-nitrofenil]azo]fenil]amino]-etanol, cuya estructura química es la siguiente:

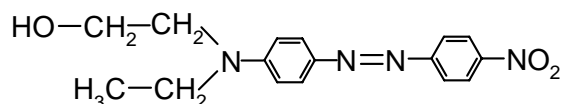


Figura 39. Estructura química del Rojo Disperso 1

La masa molecular del RD-1 es de 314.34 g/mol, su punto de fusión es de 160-162 °C, el cual contiene un 95 % del colorante. Este compuesto fue proporcionado por Aldrich y se utilizó sin purificar.

Los disolventes utilizados son: dicloroetano, tolueno, y metanol; los cuales se secan con CaCl₂, CaSO₄, y Na respectivamente, posteriormente se realiza una destilación simple. El proveedor de estos disolventes fue J. T. Baker.

Los copolímeros de injerto, se realizaron empleando el método directo, variando la dosis absorbida, esto se realizó utilizando una fuente de rayos gamma de ⁶⁰Co (Gammabeam 651PT), con una actividad de 26,157 Ci (marzo 2005).

Para caracterizar las películas se utilizaron métodos térmicos (DSC y TGA), espectroscópicos (FTIR y UV-Visible) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Se utilizó un equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido 2010 (TA Instruments), Termobalanza Q50 (TA Instruments), Espectrómetro FTIR con accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) Paragon 500 (Perkin-Elmer), Espectrofotómetro UV-Visible Cary 100 (Varian), Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) NanoScope IIIa (Digital Instruments, Inc.), en el

modo de contacto a temperatura ambiente. La velocidad del barrido fue de 1.5 Hz y se utilizaron fuerzas de barrido bajas (0.3 N/m) para evitar daño a la superficie.

2.2. Pruebas de hinchamiento

Estas pruebas se realizan con el fin de conocer el disolvente adecuado para hinchar la matriz polimérica, facilitando la difusión del monómero en el proceso de injerto, y para saber el tiempo necesario en que las películas deben permanecer en el disolvente.

Estas pruebas se realizaron a temperatura ambiente. El hinchamiento se realizó mediante los siguientes pasos:

- Cortar las películas de PE de 1 cm de ancho por 5 cm de largo.
- Pesar la película de PE.
- Vaciar aproximadamente 50 mL de la solución que se va a utilizar para el registro del hinchamiento.

Las sustancias puras y soluciones utilizadas son las siguientes:

- 1.-Cloruro de Acriloilo (100%)
 - 2.-Tolueno (100%)
 - 3.- Cloruro de Acriloilo- Tolueno, concentración 10% en volumen de AC/Tol.
 - 4.- Cloruro de Acriloilo- Tolueno, concentración 30% en volumen de AC/Tol.
 - 5.- Cloruro de Acriloilo- Tolueno, concentración 50% en volumen de AC/Tol.
- a) Colocar la película en la solución, en ese momento se empieza a tomar el tiempo.
 - b) Después de 15 minutos, sacar la película de PE, secarla con papel y volverla a pesar.
 - c) Sumergir la película en la solución, esperar 15 minutos y volver a pesar.
 - d) El paso b y c se repetirán hasta que el peso de la película de PE permanezca constante (esto puede llegar a durar, hasta 48 horas).
 - e) Calcular el % de hinchamiento mediante la ecuación (17).

$$\% \text{ hinchamiento} = \left(\frac{M_f - M_i}{M_i} \right) \times 100 \dots\dots\dots(17)$$

donde: M_f = masa final y M_i = masa inicial

Graficar % de hinchamiento = f (tiempo) (el % de hinchamiento máximo se obtiene cuando aparece la meseta).

2.3. Preparación de los copolímeros de injerto de AC-g-PE por el método directo

En trabajos previos se encontró que el mejor método para obtener copolímeros de injerto con acrilatos funcionales era el método directo. [20]

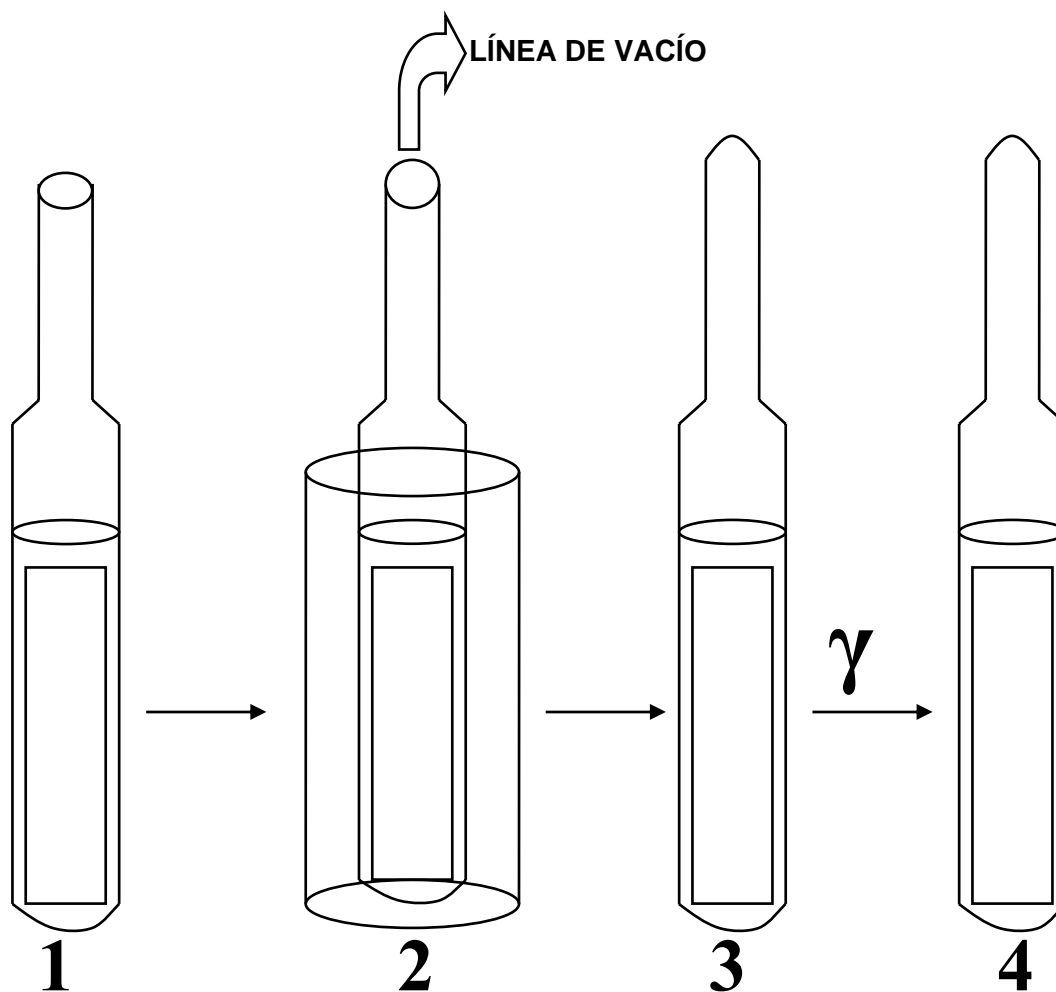
Para evitar la formación de peróxidos y/o hidroperóxidos, fue necesario eliminar la humedad, el oxígeno e impurezas contenidas en el aire a través del proceso de desgasificación, el cual consiste en congelar con nitrógeno líquido el sistema película-

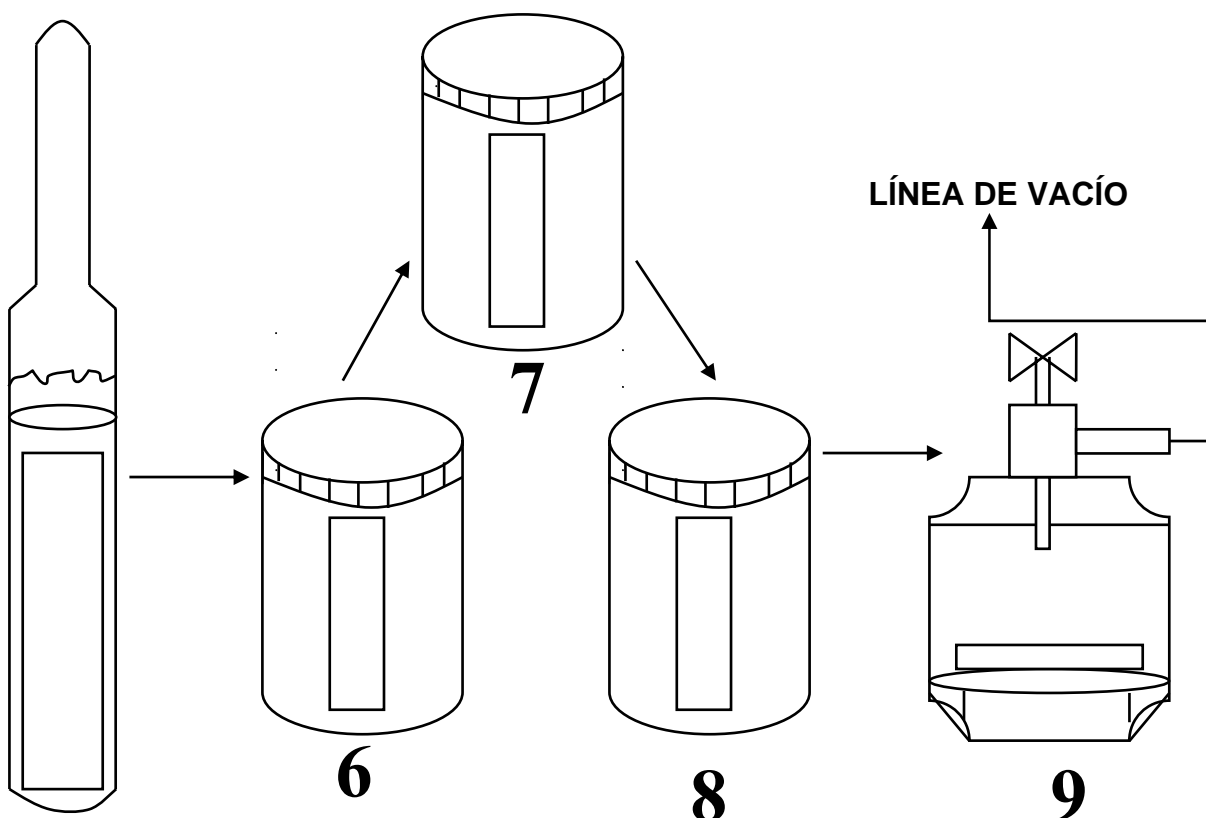
solución, y una posterior eliminación del aire residual, mediante una línea de vacío, este proceso se repite como mínimo cinco veces. Finalmente se sellan las ampolletas. El proceso de desgasificación es el paso inicial para la aplicación del método de irradiación para obtener el copolímero de injerto.

La formación de los copolímeros de injerto empleando el método directo (ver la figura 40), implica los siguientes pasos:

- Lavar las películas de PE con metanol y secarlas perfectamente para eliminar el disolvente.
- Pesarse la película de PE y colocarla en una ampolleta.
- Colocar el disolvente y el monómero en la ampolleta, variando la concentración de monómero en el disolvente.
- Colocar la ampolleta en la línea de vacío, congelándola con N_2 (líquido) para sólo extraer el oxígeno y por último sellarla.
- Irradiar la ampolleta con una intensidad determinada a cierta dosis.
- Abrir la ampolleta, extraer la película y colocarla en un frasco con dicloroetano, agitando aproximadamente por 24 horas, para retirar el homopolímero adherido a la película.

METODO DIRECTO EN FASE LÍQUIDA





5 Figura 40. Esquema de la preparación de muestras por Método Directo

1. Película de PE en contacto con la solución de AC-disolvente.
2. Desgasificación y sellado de la ampolleta.
3. Hinchamiento de la película de PE.
4. Irradiación y formación de centros activos.
5. Extracción de la película irradiada.
6. Lavado de la película con dicloroetano.
7. Esterificación con Metanol o RD1 y trietilamina (catalizador).
8. Lavado con metanol.
9. Secado a vacío.

2.4. Esterificación con Metanol

La esterificación con metanol se realiza para encontrar la intensidad óptima, tanto para el monómero, como para el polímero.

- Sacar la película del dicloroetano y colocarla en una solución de metanol.
- Agregar unas gotas de trietilamina, dejar la película en la solución aproximadamente por 48 horas con agitación.
- Sacar la película del metanol y secarla a vacío por 24 horas.
- Pesar la película.
- Calcular el % de injerto por medio de gravimetría, utilizando la ecuación (18).

$$\% \text{ injerto} = \left(\frac{M_f - M_i}{M_i} \right) \times 100 \dots\dots\dots (18)$$

donde: M_f = masa final y M_i = masa inicial

2.5. Esterificación con RD1

- Sacar la película del dicloroetano y colocarla en una solución que contiene RD1 disuelto en dicloroetano. De trabajos previos se sabe que las mejores concentraciones de RD1 disuelto en dicloroetano es de 0.01 M a 0.04 M. [20]
- Agregar unas gotas de trietilamina a la solución de RD1 en dicloroetano, dejar la película en la solución aproximadamente por 48 horas con agitación.
- Extraer la película de la solución anterior y sumergirla en metanol, añadiendo unas gotas de trietilamina, agitar por 24 horas.

Nota: Se realiza una re-esterificación con metanol, para asegurar la eliminación de sitios activos.

- Sacar la película del metanol y secarla a vacío por 24 horas.
- Pesar la película.
- Calcular el % de injerto por medio de gravimetría, utilizando la ecuación (19).

$$\% \text{ injerto} = \left(\frac{M_f - M_i}{M_i} \right) \times 100 \dots\dots\dots (19)$$

donde: M_f = masa final y M_i = masa inicial

Lo anteriormente expuesto se puede resumir en el siguiente diagrama (ver la figura 41):

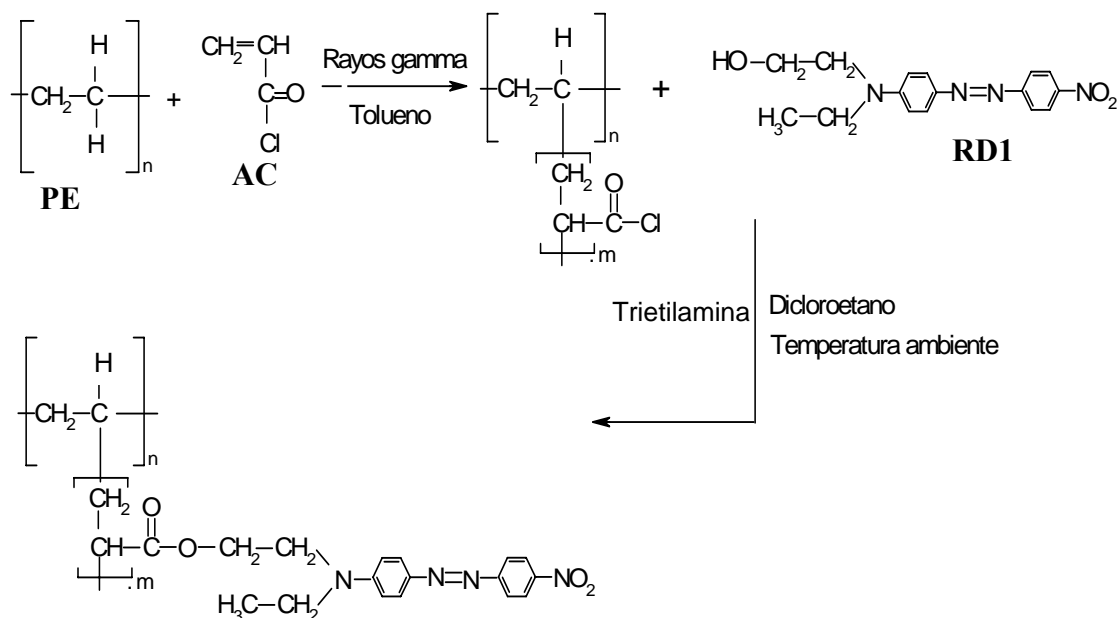


Figura 41. Proceso de Reacción para la formación de los copolímeros de injerto

3. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

3.1. Pruebas de hinchamiento

El hinchamiento del polímero en la solución monómero-disolvente es efectivo en la polimerización de injerto por medio de radiación, debido a la cercanía de las moléculas del monómero dentro de la matriz polimérica hinchada hacia los centros activos de la iniciación del injerto. La polimerización de injerto por el método de irradiación, usando puro monómero está restringida por la indeseable homopolimerización del monómero, la contribución de este proceso es menor e insignificante con el decremento de la concentración del monómero. Debido al homopolímero es indispensable estudiar el comportamiento del hinchamiento de la matriz polimérica, en este caso el PE, en la mezcla monómero-disolvente a temperatura ambiente, y así evaluar la difusión que hay del monómero en el polímero hinchado en igualdad de condiciones a las que se efectuarán la reacción de copolimerización de injerto. El disolvente que mejor hincha al PE es el tolueno, obteniendo un hinchamiento máximo del 60 % en este disolvente puro, sin embargo, se quiso estudiar el comportamiento del PE en mezclas de monómero-disolvente, y en el monómero puro, estudiando una concentración máxima del cloruro de acrilóilo del 50 %, debido a que a esta concentración no se observa la formación del homopolímero en exceso.

En la figura 42 es posible observar el por ciento de hinchamiento en función del tiempo a temperatura ambiente del PE en varias soluciones de cloruro de acrilóilo en tolueno. En esta figura se observa claramente como en la solución cloruro de acrilóilo/tolueno al 50%, el PE presenta un mejor hinchamiento, cerca del 45 %. No se observó cambio en la transparencia ni deterioro en el PE. También se observa que a menores porcentajes de monómero-disolvente, se obtienen menores porcentajes de hinchamiento, debido a que existe una menor difusión en la superficie de la matriz polimérica. Considerando los resultados obtenidos en el por ciento de hinchamiento, se eligió trabajar con soluciones al 50 % monómero/disolvente, a fin de obtener mejores resultados en la formación del copolímero de injerto.

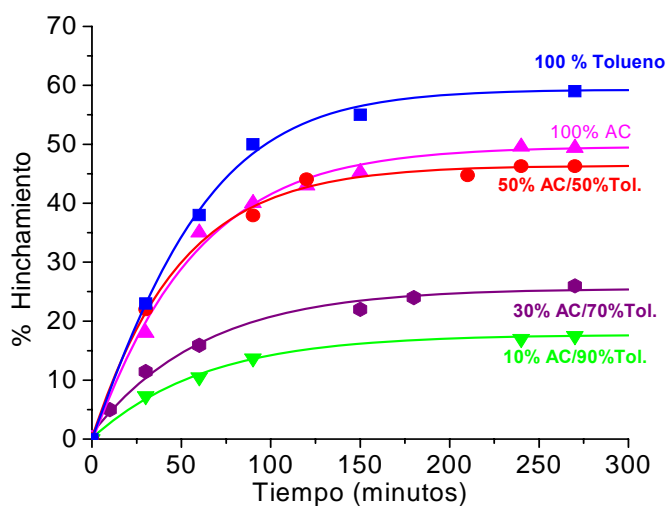


Figura 42. Hinchamiento del PE en el sistema Cloruro de Acriloilo/Disolvente a temperatura ambiente.

3.2. Formación del copolímero de injerto AC-g-PE

Se estudió la copolimerización del cloruro de acrilóilo en polietileno, esterificándolo con metanol, para determinar de manera indirecta el por ciento de injerto de este sistema, debido a que el cloruro de acrilóilo es muy higroscópico, por lo que absorbe mucha humedad del ambiente, al esterificarlo con el metanol, se sustituye el $-Cl$ del cloruro de acrilóilo por el $-OCH_3$ del metanol (ver la figura 43), siendo la masa molecular prácticamente igual (35 del cloro por 31 del $-OCH_3$).

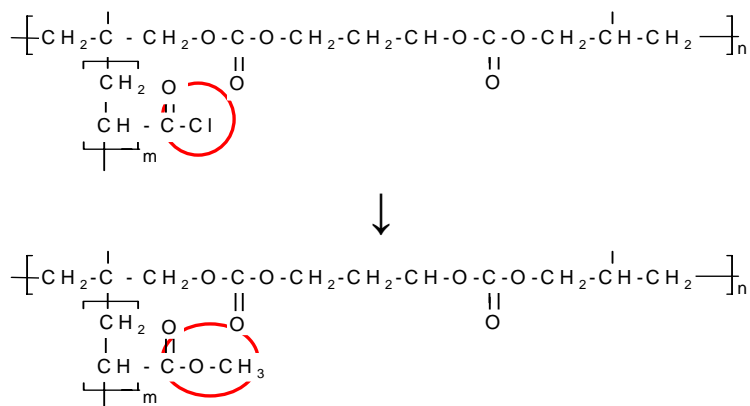


Figura 43. Esterificación del cloruro de acrilóilo con metanol.

En la figura 44 es posible observar el por ciento de injerto del PE en el sistema Cloruro de Acriloilo/Tolueno al 50 % a dos diferentes intensidades de radiación de 3.66 kGy/h y 1.63 kGy/h, al esterificar el sistema con metanol. En esta gráfica se evaluó la influencia de la intensidad de radiación en la formación del copolímero de injerto, observando claramente que a intensidades menores, se obtienen por cientos de injerto más bajos, por lo que podemos controlar la formación del injerto en la superficie del PE en estas condiciones.

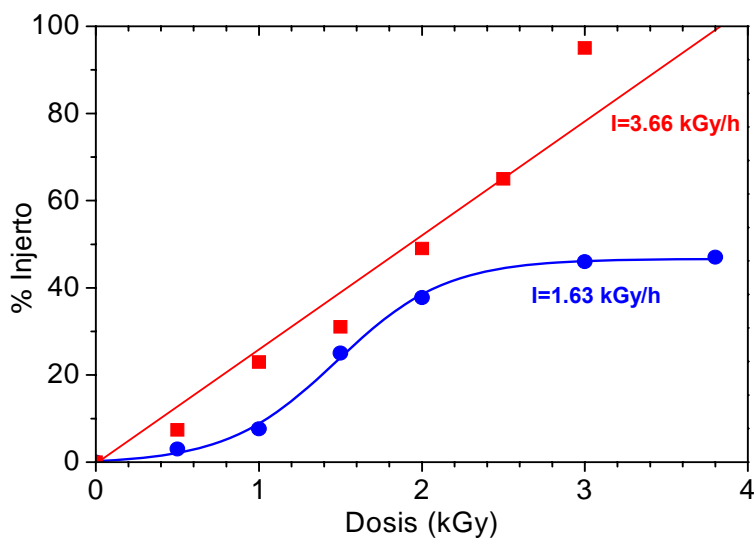


Figura 44. AC-g-PE en soluciones al 50 % de AC en tolueno a dos intensidades de radiación.

En la figura 45 es posible observar la cinética de injerto del PE en el sistema Cloruro de Acriloilo/Tolueno al 50 %, a dos diferentes intensidades de radiación, al esterificar el sistema con metanol. Con esta gráfica comprobamos que a intensidades de radiación altas tenemos una cinética de injerto mayor, sin embargo, a intensidades altas el por ciento de injerto es demasiado alto, por lo que es difícil asegurar que sólo se ha modificado superficialmente las propiedades de la matriz polimérica.

Como el objetivo de este trabajo de investigación es realizar la funcionalización del copolímero de injerto obtenido a nivel superficial, es preferible trabajar a intensidades de radiación bajas, a las cuales logramos controlar mejor la formación del injerto, a tiempos relativamente cortos, con un buen porcentaje de injerto obtenido. De acuerdo a esta gráfica es posible determinar las condiciones óptimas para obtener el AC-g-PE, las cuales serían una dosis de radiación de 2 kGy (1.23 h) a una intensidad de radiación de 1.63 kGy/h.

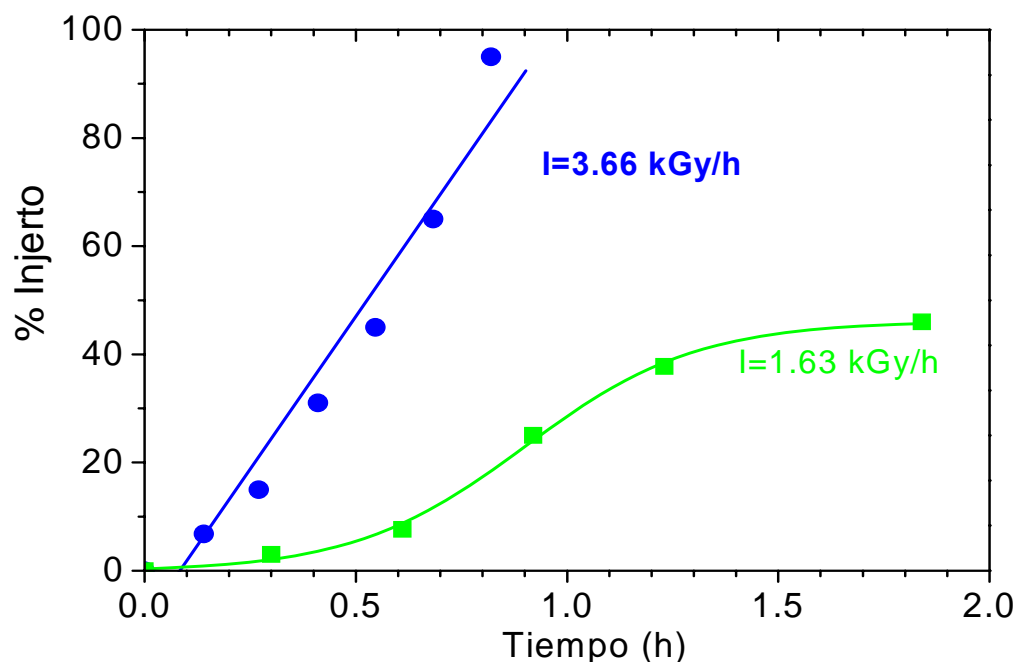


Figura 45. AC-g-PE en soluciones al 50 % de AC en tolueno, a temperatura ambiente, a dos diferentes intensidades de irradiación.

3.3. Funcionalización del copolímero de injerto AC-g-PE con RD1

En la figura 46 es posible observar el por ciento de RD1 inmovilizado en los copolímeros de injerto del cloruro de acrilóilo en polietileno a una dosis de radiación de 2 kGy, a una intensidad radiación de 1.63 kGy/h y a una concentración del 50 % de AC en tolueno y a una concentración de 0.01 M del RD1.

En esta gráfica observamos que se logró inmovilizar el RD1 de manera eficiente en los copolímeros de injerto obtenidos, es decir, el por ciento de RD1 en cada caso fue prácticamente igual al por ciento de injerto del copolímero obtenido, por lo que observamos que existe una relación lineal entre estos dos parámetros.

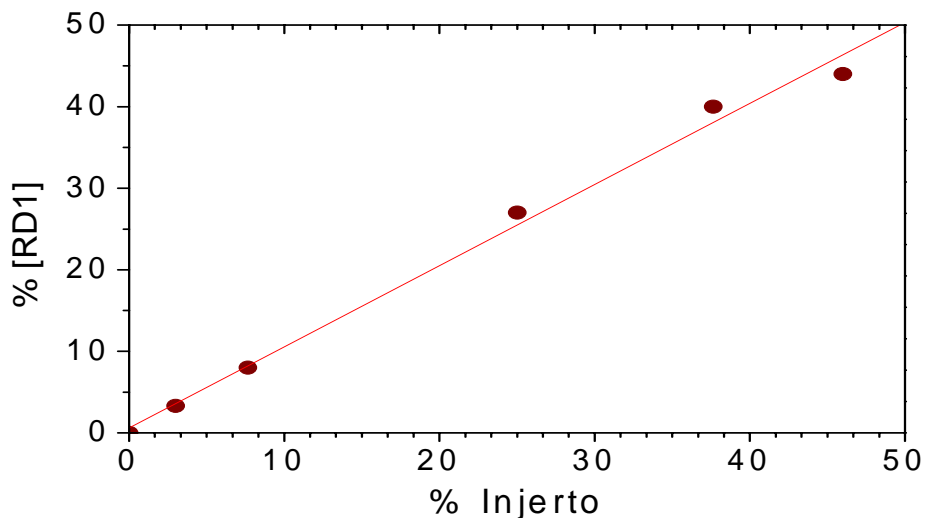


Figura 46. Copolímeros de injerto AC-g-PE funcionalizados con RD1 (0.01M) a temperatura ambiente.

Para confirmar cuál es la concentración óptima del RD1 para funcionalizar el copolímero de injerto del AC-g-PE, se estudiaron distintas concentraciones del RD1 desde 0.01 hasta 0.03 M, a temperatura ambiente.

En la figura 47 podemos observar el porcentaje de RD1 inmovilizado en el copolímero de injerto del cloruro de aciloilo en polietileno en función de la concentración del RD1, de los copolímeros de injerto obtenidos a una intensidad de 1.63 kGy/h, una concentración del 50 % de AC en tolueno y una dosis de 2 kGy.

En esta gráfica observamos que la máxima concentración del RD1 que se logra inmovilizar es alrededor del 40 %, este valor, menor al esperado, confirma que tal vez debido a un impedimento estérico del RD1, no es posible aumentar este valor, aún cuando aumentemos la concentración del RD1.

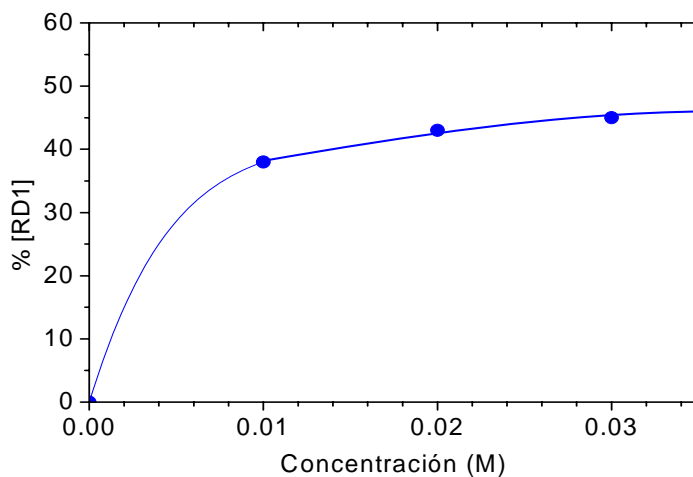


Figura 47. Copolímeros de injerto AC-g-PE funcionalizados con RD1 en función de la concentración de RD1 a temperatura ambiente.

Cuando se esterifica con una concentración de 0.03 M del RD1, se observó que la película pierde transparencia, por lo que no es conveniente, además de que no se incrementa mucho la concentración del RD1 inmovilizado.

Es importante obtener una película transparente, considerando sus posibles aplicaciones en óptica. Si bien se trabajó sólo a tres concentraciones diferentes, podemos observar que la tendencia en cuanto a la cantidad de RD1 inmovilizado, tiende a una meseta a concentraciones arriba de 0.01 M, por lo que esta concentración es la adecuada, y no es necesario utilizar más cromóforo para funcionalizar los copolímeros de injerto obtenidos.

Para saber si la temperatura afecta el por ciento del RD1 inmovilizado en el AC-g-PE, se modificó la temperatura de la solución del RD1 en dicloroetano. En la figura 48 se puede observar el efecto que tiene en el porcentaje de RD1 en función de la temperatura.

En esta gráfica podemos observar que no hay influencia de la temperatura en la inmovilización del RD1.

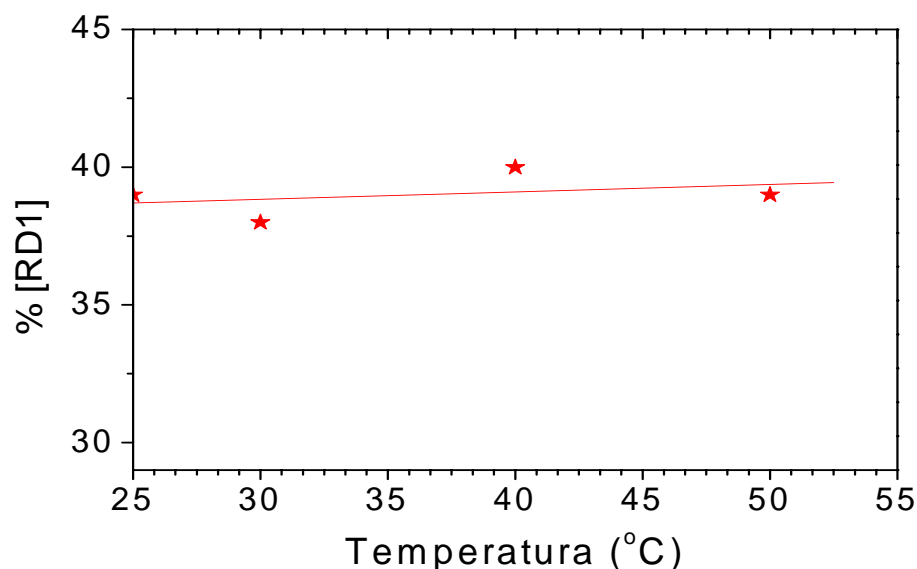


Figura 48. Copolímeros de injerto AC-g-PE funcionalizados con RD1 en función de la temperatura.

Considerando el tipo de copolímero formado, era importante saber si la temperatura tenía una influencia significativa al intentar inmovilizar el colorante en el copolímero formado, observando en la figura 48 que la temperatura no tiene ninguna influencia en la inmovilización de este compuesto.

3.4. Caracterización de los copolímeros de injerto

3.4.1. Espectroscopia de Infrarrojo

Se empleó la técnica de espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) para poder identificar los principales grupos funcionales del sistema polimérico, así como del copolímero de injerto y su posterior funcionalización con el RD1.

La determinación de los espectros de infrarrojo se efectuó empleando el accesorio de reflectancia total atenuada horizontal (ATR), el cual permite evaluar sólo la superficie (penetración $\approx 5\mu\text{m}$).

Con el objeto de comprobar si se había o no esterificado el copolímero de injerto con el RD1, los espectros de infrarrojo se hicieron utilizando el accesorio de ATR. En la figura 49 se muestran los espectros FTIR-ATR de tres muestras.

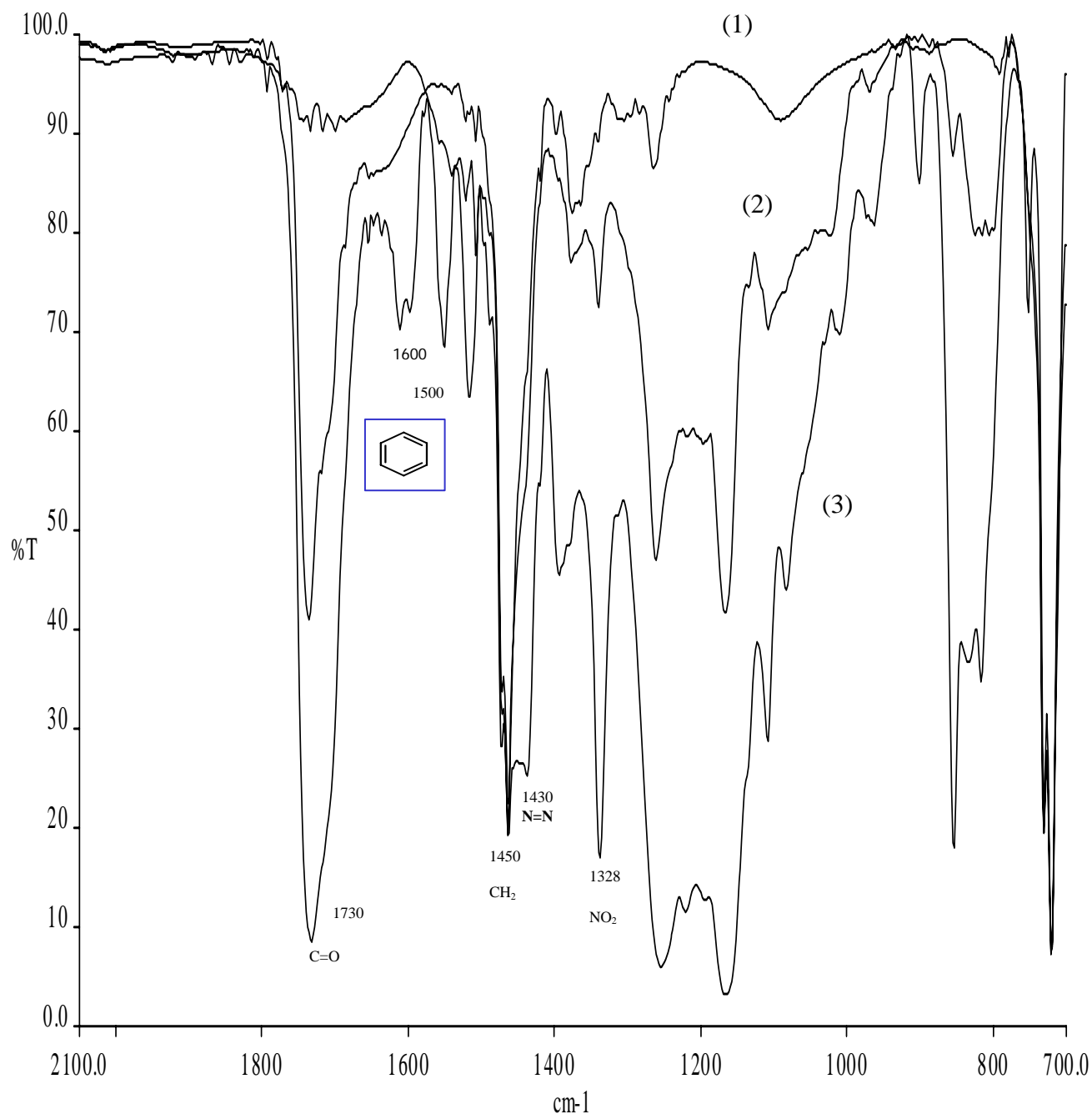


Figura 49. Espectros FTIR-ATR, de arriba hacia abajo: (1) PE, (2) AC-g-PE+RD1=25 % (3) AC-g-PE+RD1=38 %.

En esta figura se compara el espectro del PE puro y dos copolímeros de injerto esterificados con el RD1, con diferentes porcentajes de RD1 inmovilizado.

En esta figura se muestra la parte del espectro de IR donde se observan más cambios en las bandas, la región comprendida de 2100 a 700 cm^{-1} .

Los principales cambios mostrados se centran en la gradual aparición de las bandas correspondientes a los anillos bencénicos (1600 y 1500 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}_{\text{aromático}}$) y del grupo $-\text{NO}_2$ (1328 cm^{-1}), lo que nos confirma que el rojo disperso 1 ha sido inmovilizado en la superficie del copolímero de injerto del AC-g-PE.

3.4.2. Espectroscopía UV-Visible

El RD1 es un cromóforo del tipo azo:

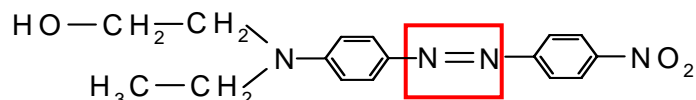


Figura 50. Cromóforo rojo disperso 1.

Este tipo de compuestos azo presentan una isomerización trans- cis, que cuando se trata de cromóforos que tienen grupos polares en la estructura (ver la figura 50), ésta se da de manera simultánea e instantánea. Este cromóforo presenta propiedades de fotocromismo, es decir, que puede modificar su absorción en función de la irradiación con luz ultravioleta y visible.

Las películas que se obtuvieron del AC-g-PE esterificadas con RD1 son transparentes y presentan un color rojo oscuro, este color varía con la concentración que tengan las películas de RD1, siendo más intenso este color a concentraciones más altas de RD1 inmovilizado en la superficie del copolímero de acrilato.

A fin de comprobar la propiedad de fotocromismo, se irradió una muestra de AC-g-PE ($I = 1.63 \text{ kGy/h}$, 50% AC/tolueno, $D=2 \text{ kGy}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{RD1}]=0.01 \text{ M}$, con un porcentaje de RD1 inmovilizado del 5.7 %), con una lámpara de luz UV de presión media, en atmósfera de argón, para evitar la foto-oxidación.

La figura 51 muestra el espectro de absorción UV-Visible del copolímero de injerto de AC-g-PE funcionalizado con RD1. En esta figura podemos observar que en el sistema AC-g-PE +RD1 presenta una banda de absorción a 490 nm, la absorción de la banda decrece con el incremento de la irradiación fotoquímica en un rango de 0 a 120 minutos, después de este tiempo se obtiene una decoloración completa de la película. Este comportamiento se debe a que se presenta el fenómeno de foto-blanqueado, debido a la gradual degradación del enlace tipo Azo. [30, 31]

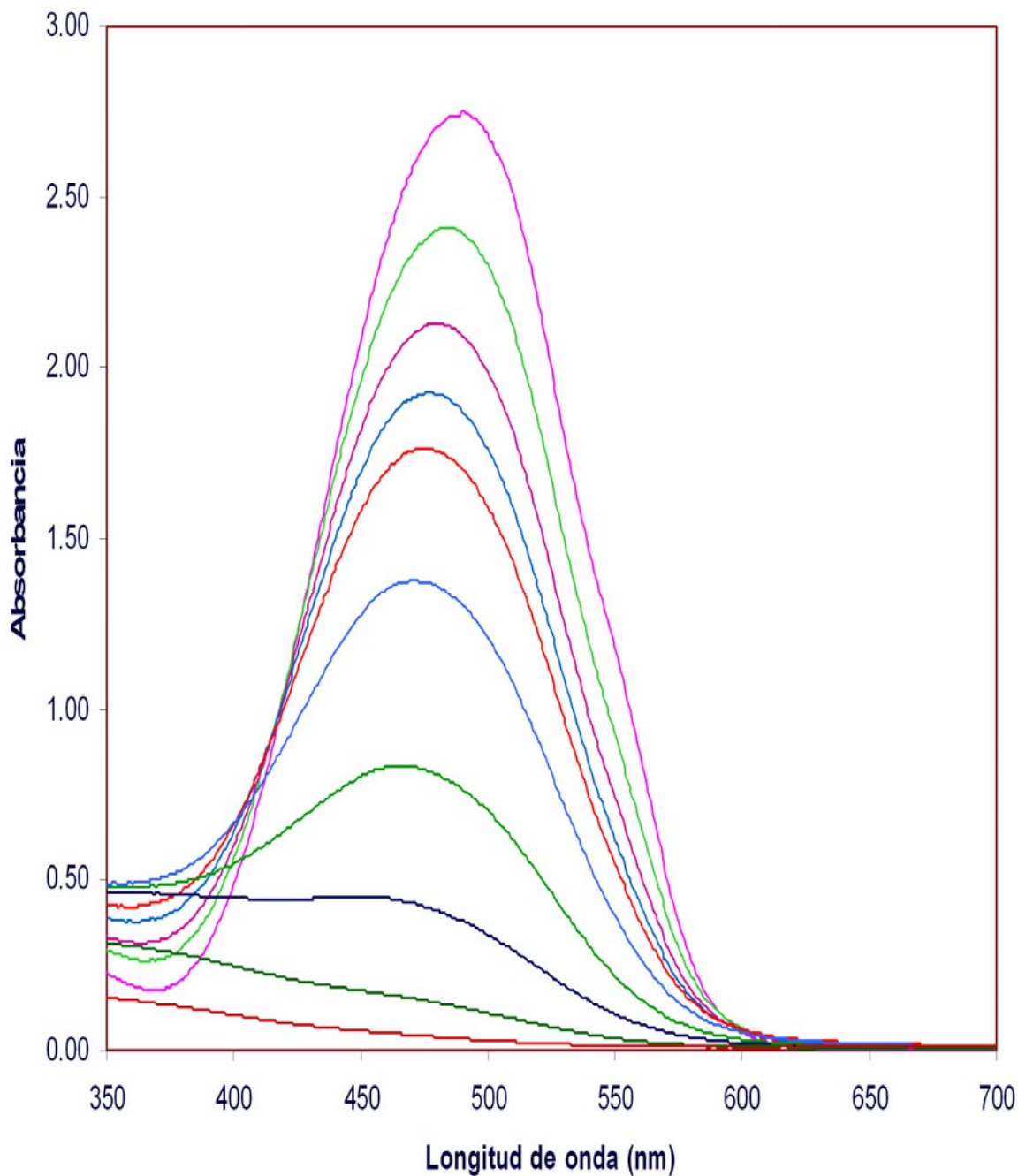


Figura 51. Espectro de absorción UV-Visible de AC-g-PE funcionalizada con RD1.

3.4.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la figura 52 se muestra el termograma del PE, a partir de este análisis es posible observar la estabilidad térmica del PE, de este termograma tomamos la temperatura de inicio de descomposición del PE, considerando una pérdida del 5 %, lo cual corresponde a una temperatura de 431 °C.

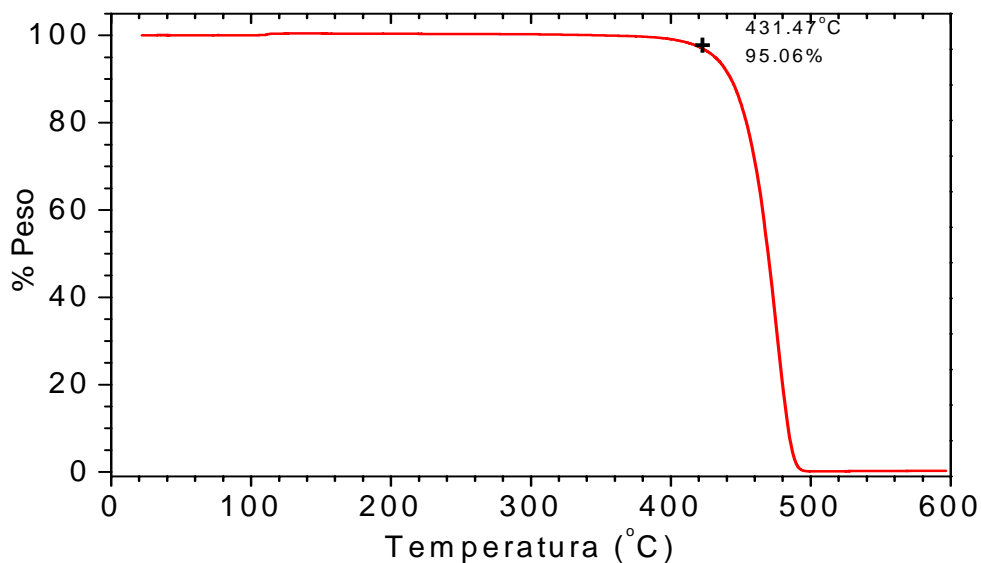


Figura 52. Termograma del Polietileno de baja densidad.

Al funcionalizar el PE para formar el copolímero de injerto con el cloruro de acrilóilo en presencia del rojo disperso 1, se observa que las propiedades térmicas del PE se ven afectadas al obtener el copolímero de injerto funcionalizado con RD1, por lo que se observa una disminución en la temperatura de descomposición, como se puede apreciar en la figura 53.

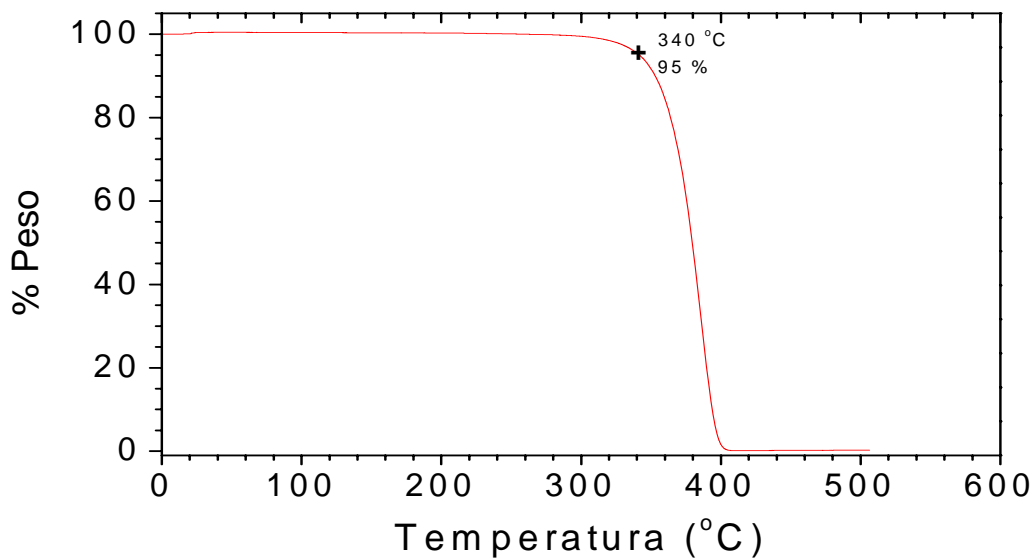


Figura 53. Termograma del injerto AC-g-PE+RD1=25 %.

Al aumentar el porcentaje de RD1 inmovilizado en el copolímero de injerto, podemos observar una mayor disminución en la temperatura de descomposición, como puede observarse en la figura 54.

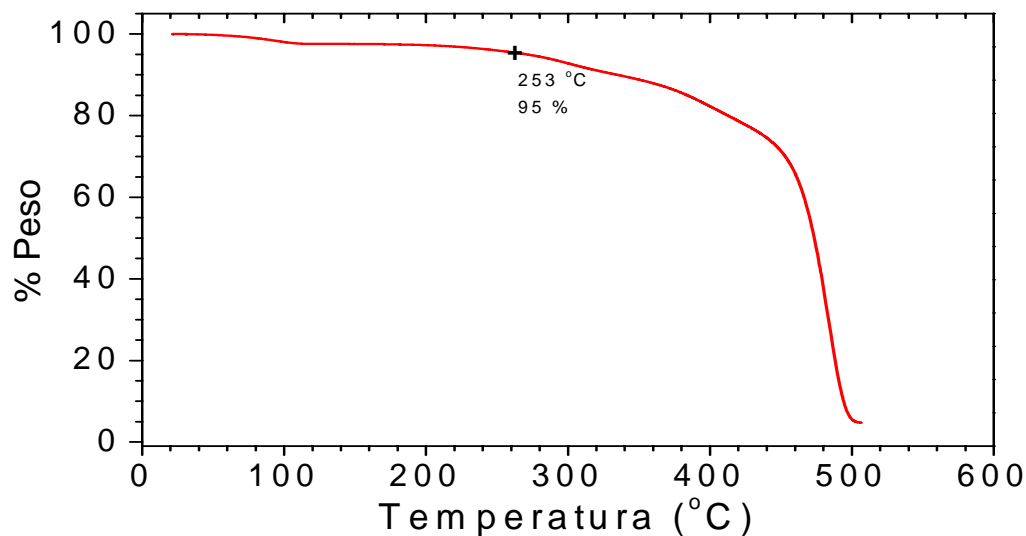


Figura 54. Termograma del injerto AC-g-PE+RD1 = 38 %.

En la figura 55 se observa la comparación de los tres termogramas mostrados anteriormente, se hace esta comparación a fin de evaluar que al funcionalizar el PE al obtener los copolímeros de injerto con RD1 inmovilizado, se obtiene un compuesto nuevo y no una mezcla, ya que observamos sólo que la temperatura de descomposición disminuye en función del aumento en el por ciento de RD1 inmovilizados en los copolímeros de injerto.

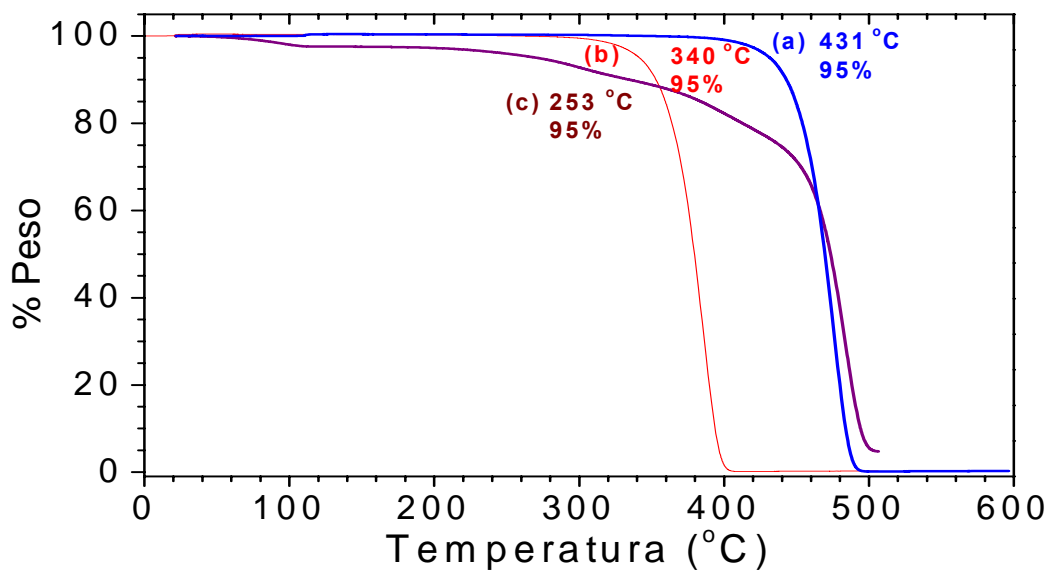


Figura 55. Comparación de los termogramas del PE con los copolímeros de injerto AC-g-PE funcionalizados con RD1: (a) PE (b) AC-g-PE+RD1 = 25 % (c) AC-g-PE+RD1 = 38 %.

3.4.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se realizó el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), para evaluar el punto de fusión de todas las muestras y determinar si existía comportamiento de cristal líquido.

En la figura 56 se muestra el DSC del polietileno virgen, el cual muestra un punto de fusión de 113.94 °C.

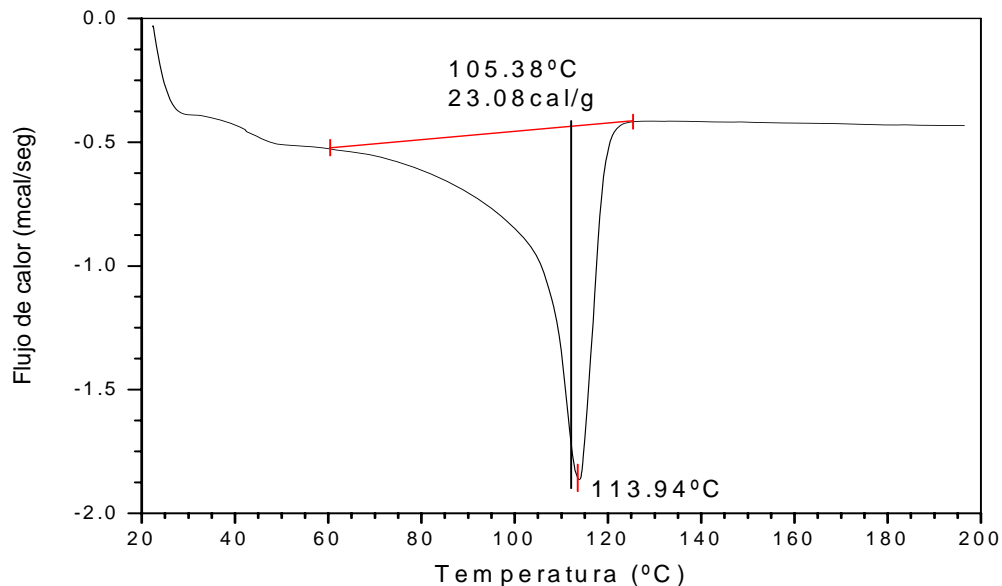


Figura 56. DSC del polietileno de baja densidad virgen.

Se evaluó también el comportamiento térmico del rojo disperso 1. En la figura 57 se observa el DSC del RD1, y en ésta es posible observar que este colorante presenta un comportamiento de cristal líquido, con una mesofase entre 137.49 y 160.53 °C.

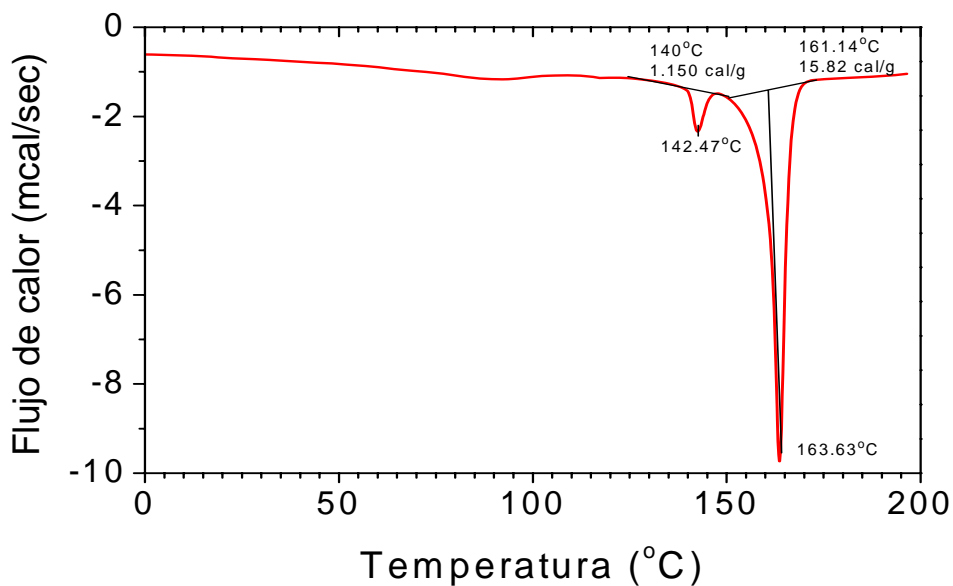


Figura 57. DSC del Rojo Disperso 1 (RD1).

Como ejemplo, se presentan los DSC de dos muestras representativas de los copolímeros de injerto funcionalizados con RD1. En la figura 58 se presenta el DSC de un copolímero de injerto AC-g-PE con un 25 % de RD1 inmovilizado.

En esta figura se observa sólo el punto de fusión del PE, el cual notamos disminuye casi un grado, sin embargo, no es posible observar el comportamiento de cristal líquido del RD1, debido a que el porcentaje es bajo, y a que éste sólo se encuentra en toda la superficie y no hay aglomeración en dentro de la matriz polimérica.

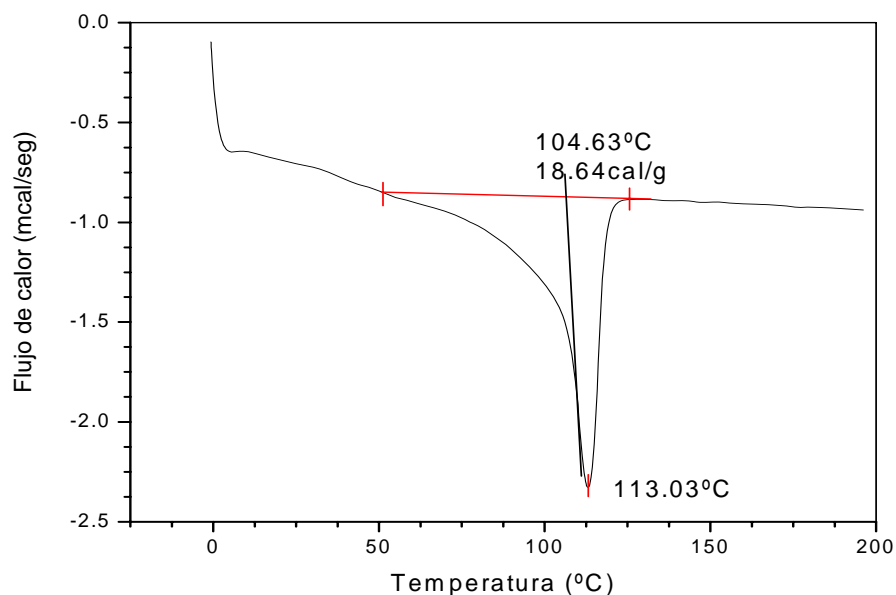


Figura 58. DSC del AC-g-PE+RD1 = 25 %.

En la figura 59 se observa el DSC de una muestra en la que el porcentaje de RD1 inmovilizado en el copolímero de injerto AC-g-PE es del 38%. En esta figura se nota el mismo comportamiento que el observado a porcentajes menores de RD1. Sólo notamos el punto de fusión del PE, sin embargo, notamos que el punto de fusión disminuye casi dos grados, en comparación con el valor inicial del PE virgen. En este caso tampoco se nota el comportamiento de cristal líquido del RD1.

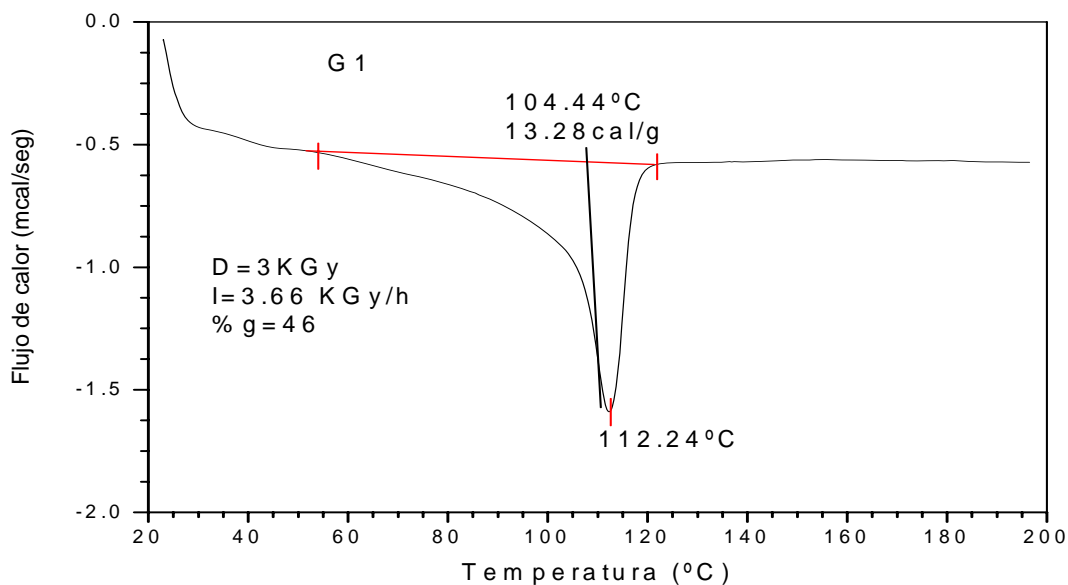


Figura 59. DSC del AC-g-PE+RD1 = 38 %.

En la figura 62 se observa el AFM en fase de una muestra del copolímero de injerto CA-g-PE ya funcionalizado con el RD1 a un 38 %. En esta figura es posible observar del lado derecho la morfología de esta muestra a 15 μm ., aquí se observa cómo la superficie se modifica completamente por efecto de la inmovilización del RD1, el cual hace la superficie más homogénea y uniforme. De esta misma se muestra en la figura 63 el AFM en fase pero a 2 μm .

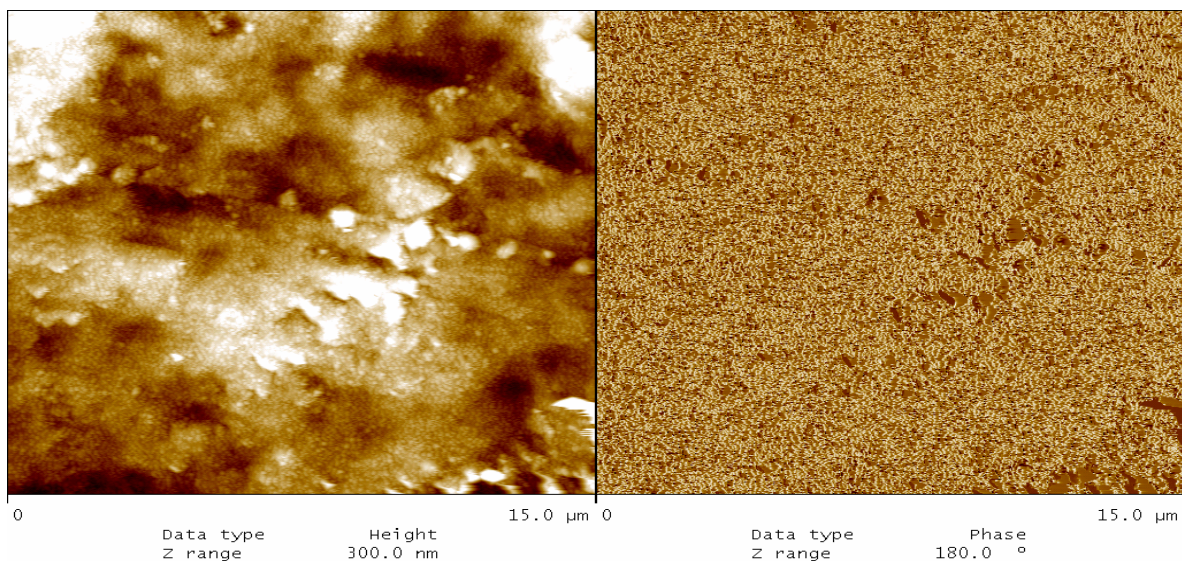


Figura 62. AFM en fase del CA-g-PE + RD1 a 15 μm .

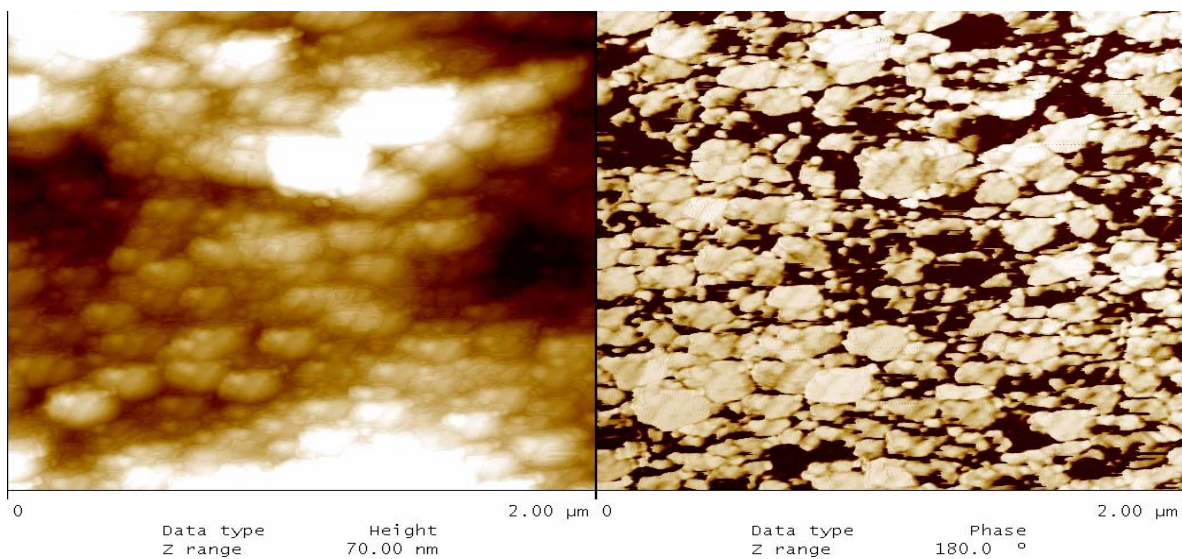


Figura 63. AFM en fase del CA-g-PE + RD1 a 2 μm .

En esta última figura es posible observar a detalle, cómo la superficie de la matriz polimérica ha sido modificada por efecto de la formación del copolímero de injerto y al funcionalizarla con el colorante RD1, lo cual nos indica que es posible obtener nuevos materiales a partir de los ya existentes, en donde se conservan las propiedades de bulto en este caso del polietileno, pero agregándole otras nuevas al inmovilizar otros compuestos, tales como colorantes tipo azo como en este caso.

CONCLUSIONES

El injerto fue llevado a cabo por el método directo, a dos intensidades de dosis de 1.63 y 3.66 kGy/h, en función de la dosis de radiación, la concentración del cloruro de acrilóilo en tolueno, a dosis de 1 a 5 kGy, a temperatura ambiente.

En este trabajo se cumplieron los objetivos planteados, ya que se determinaron las condiciones óptimas para obtener el copolímero derivado de acrilato injertado en polietileno (PE), por medio del estudio de los siguientes parámetros: dosis de 2 KGy, intensidad de radiación de 1.63 KGy/h, disolvente: tolueno, concentración del monómero 50 % en disolvente, temperatura ambiente y tiempo de reacción: 1.23 h.

El cloruro de acrilóilo que no reaccionó, así como su homopolímero, fueron removidos por extracción en dicloroetano destilado y seco.

El por ciento de injerto fue determinado gravimétricamente después de la esterificación del cloruro de acrilóilo con metanol.

Así mismo, se evaluaron las condiciones óptimas para llevar a cabo la esterificación con rojo disperso 1 (RD1), esto es: disolvente, concentración de rojo disperso 1, temperatura y tiempo de reacción. En este caso, una vez que se obtenían los copolímeros de injerto en las condiciones óptimas arriba mencionadas, se determinó que para funcionalizar el copolímero de injerto obtenido era necesario trabajar a una concentración de 0.01 M en dicloroetano, a temperatura ambiente, logrando obtener un 38-40 % de rojo disperso 1 inmovilizado en la matriz del copolímero.

Las películas de PE funcionalizadas con el rojo disperso, fueron caracterizadas por espectroscopía FTIR-ATR, espectrofotometría UV-Visible, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Las caracterizaciones efectuadas, confirman que la funcionalización del RD1 ocurrió solamente en la superficie del copolímero obtenido del cloruro de acrilóilo en el PE.

El PE, es un tipo de polímero que ha sido ampliamente estudiado, particularmente el de baja densidad, el cual tiene un importante impacto en nuestra industria, considerando las propiedades que este posee (cristalinidad y propiedades mecánicas). Este polímero es difícil de colorear, por lo que la funcionalización de éste por cromóforos tipo azo, resultó particularmente interesante.

La polimerización de injerto empleando radiación es el método más prometedor debido a su poder de penetración en la matriz polimérica, lo que da por resultado la formación rápida y uniforme de sitios activos para iniciar así el injerto en la matriz polimérica, lo que permite obtener nuevos materiales, empleando los polímeros ya existentes, los cuales una vez funcionalizados, se convierten en matrices útiles para inmovilizar distintos compuestos, lo que abre nuevas perspectivas en la ciencia de los materiales.

APÉNDICE

Apéndice A. Propiedades del Polietileno (PE)

Se denomina polietileno a cada uno de los polímeros del etileno. Existen, básicamente, dos tipos de polietileno, el polietileno de baja densidad (Low Density PolyEthylene (LDPE)) y el polietileno de alta densidad (High Density PolyEthylene (HDPE)).

También se pueden distinguir el polietileno lineal de baja densidad y el polietileno de peso molecular ultra-alto (Ultra High Molecular Weight PolyEthylene (UHMWPE)).

El polietileno de alta densidad (ver la figura 64) es un polímero de cadena lineal no ramificada.

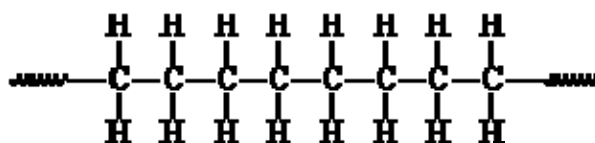


Figura 64. Polietileno de alta densidad (HDPE).

Se obtiene por polimerización del etileno a presiones relativamente bajas (1-200 atm), con catalizador alquilmetálico (catálisis de Ziegler) o un óxido metálico sobre sílice o alúmina (procesos Phillips y Standard Oil).

Su resistencia química y térmica, así como su opacidad, impermeabilidad y dureza son superiores a las del polietileno de baja densidad.

Se emplea en la construcción y también para fabricar prótesis, envases y contenedores de agua y combustible.

Los objetos fabricados con HDPE se identifican, en el sistema de identificación americano SPI (Society of the Plastics Industry), con el siguiente símbolo (ver la figura 65) en la parte inferior o posterior:



Figura 65. Símbolo de identificación.

El polietileno de alta densidad se produce normalmente con un peso molecular que se encuentra en el rango entre 200.000 y 500.000, pero puede ser mayor.

El polietileno con peso molecular entre 3.000.000 y 6.000.000 se denomina UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene). Con este material se producen fibras, tan fuertes, que pueden utilizarse para fabricar chalecos a prueba de balas.

El polietileno de baja densidad (ver la figura 66) es un polímero de cadena ramificada.

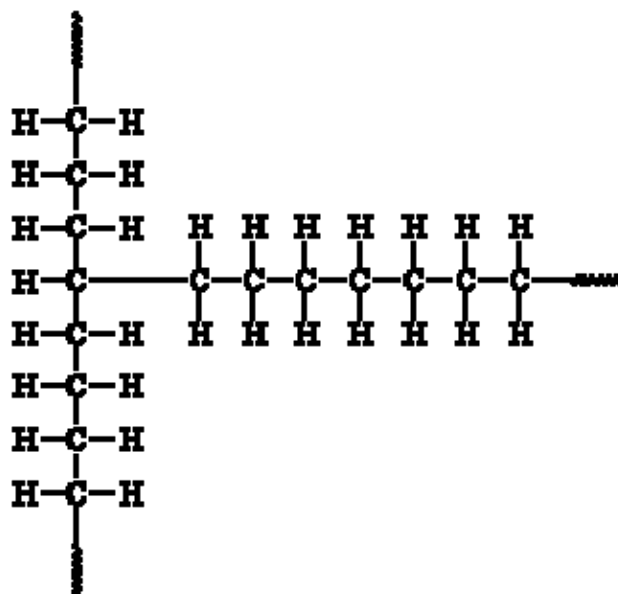


Figura 66. Polietileno de baja densidad (LDPE).

Se obtiene por polimerización del etileno a altas presiones (aproximadamente 1200 atm y 200 °C) con oxígeno o catalizador de peróxido y por mecanismo de radicales libres.

Es un sólido más o menos flexible, según el grosor, ligero y buen aislante eléctrico. Se trata de un material plástico que por sus características y bajo costo se utiliza mucho en envasado, revestimiento de cables y en la fabricación de tuberías. Los objetos fabricados con LDPE se identifican, en el sistema de identificación americano SPI (Society of the Plastics Industry), con el siguiente símbolo (ver la figura 67) en la parte inferior o posterior:



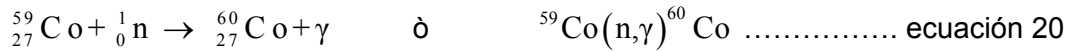
Figura 67. Símbolo de identificación.

Apéndice B. Irradiadores

Para los Procesos por Irradiación se utilizan dos tipos de radiación ionizante, electromagnética y haces de electrones, con energía máxima por partícula bien determinada. La cota superior en la energía de las radiaciones está determinada por la exigencia de la inocuidad del proceso, por lo cual el material irradiado no puede quedar activado, para ello es necesario que la energía máxima de la radiación incidente no supere los umbrales de la reacción nuclear correspondiente, siendo así imposible inducir ningún tipo de radioactividad en el material irradiado. Por esta razón la energía máxima permitida en el Proceso por Irradiación es de 5 MeV para los fotones y de 10 MeV para los electrones. La aplicación primaria de los aceleradores es para modificación de polímeros. Los aceleradores utilizados pueden ser de corriente continua o pulsada; pero por encima de los 4 MeV sólo se utilizan pulsados.

Fuentes de radiación gamma (γ) (ver la figura 68)

El ^{60}Co y menos frecuentemente el ^{137}Cs son usados como radionúclidos en química de radiaciones como fuentes de radiación γ . La vida media del ^{60}Co es de 5.3 años y presenta energías fotónicas de 1.33 – 1.17 MeV [19]. La vida media del ^{137}Cs es de 30 años y presenta una energía fotónica de 0.66 MeV. La formación del radionúclido ^{60}Co a partir del isótopo natural ^{59}Co toma lugar en los canales de un reactor nuclear en donde este es bombardeado por neutrones de acuerdo con la siguiente reacción (ecuación 20):



Mientras que el ^{137}Cs es separado de la mezcla de fisión de fragmentos presentes como combustible en un reactor nuclear. Estas fuentes presentan bajas intensidades de radiación, pero alta profundidad de penetración en el material a irradiar. Los rayos γ pueden penetrar más de 300 mm. [21]

GAMMABEAM 651PT

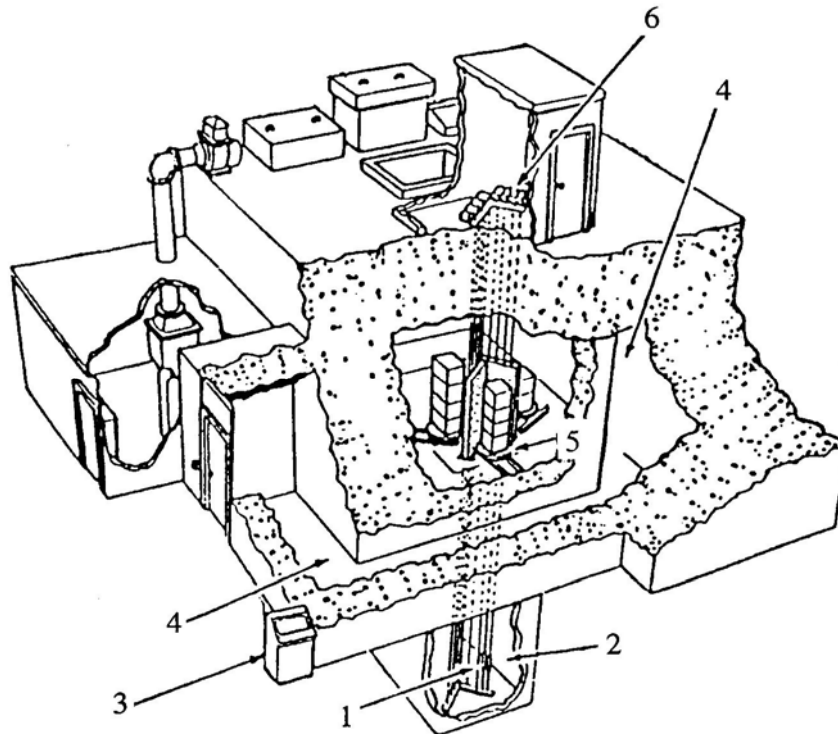


Figura 68. Sección de corte de diagrama del edificio del irradiador Gammabeam 651PT del ICN UNAM.

1. Fuentes de ^{60}Co
2. Piscina profunda para blindaje de la radiación
3. Consola de control de todo el sistema del irradiador y de las fuentes
4. Laberinto de acceso con muros de 2.10 m de espesor y piso falso de seguridad
5. Ubicación de la cámara de irradiación y sitios de los productos y muestras para irradiarse

6. Control del sistema neumático del movimiento de las fuentes radiactiva
Unidades usadas en la radiación

Gray (Gy): Unidad del S. I. que mide la dosis absorbida que disipa $1 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ en cualquier medio, $1000 \text{ Gy} = 1 \text{ kGy}$.

Los eV(electrón-volts): Son unidades que miden la energía de una partícula, $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$.

Radiación ionizante: Toda radiación electromagnética o corpuscular capaz de producir iones, directa o indirectamente, debido a su interacción con la materia.

Dosis: Es la medida de la radiación recibida o "absorbida" por la materia.

Dosis de exposición: El Roentgen, es la unidad de la dosis de exposición en el aire, es la intensidad de radiación electromagnética (rayos X o rayos gamma) necesaria para producir una unidad de electricidad de cualquier signo en 0.001293 g de aire, o sea 1 cm^3 de aire a condiciones normales de temperatura y presión, lo cual es equivalente a la absorción de 87.7 ergios por gramo. El Roentgen es aplicable únicamente para exposición en aire de radiación electromagnética de menos de $2 \text{ Megaelectronvolts (MeV)}$ y no es aplicable para partículas. Y sirve para medir la intensidad de radiación en un espacio dado, pero no la dosis absorbida por un material cualquiera o un individuo ocupando ese espacio [22, 23, 24, 25]. Desde 1975, la oficina Internacional de Pesas y Medidas, ha propuesto como unidad de radiación al coulombio por Kilogramo de aire, que se abrevia C/Kg y se define como la intensidad de radiación de rayos X o rayos gamma capaces de producir un coulombio de carga electrostática de cualquier signo por kilogramo de aire, ecuación (20). Su equivalencia con el Roentgen es la siguiente:

$$1 \text{ C/Kg} = 3876 \text{ R}, \text{ de donde } 1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/Kg} \dots\dots\dots (20)$$

Dosis absorbida: Es la parte de la energía que es absorbida por la materia cuando inciden sobre ella los rayos X o los rayos gamma, se mide en Gray (Gy) o en kiloGrays (kGy). La dosis que cada producto absorbe se calcula en función de la fuente o por la tasa de dosis y el tiempo que la muestra está expuesta a la irradiación. En 1953 se propuso el rad. El rad (del inglés radiation absorbed dose) mide la energía absorbida o dosis y equivale a 100 ergios por gramo de sustancia irradiada. En tejidos blandos un rad es aproximadamente igual a un Roentgen. En esta forma, iguales intensidades de radiación en campo dado puede proporcionar diversas cantidades de energía a un gramo de diferentes materiales, según sea su densidad o capacidad para absorber radiaciones. Actualmente el sistema internacional de medidas utiliza como unidad de radiación absorbida al Grey, ecuación (21), que equivale a la cantidad absorbida que disipa 1 joule de energía por kilogramo de sustancia irradiado. [22, 23, 24, 25]

$$1 \text{ rad} = 0.01 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} \rightarrow 1 \text{ Gy} = 1 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} \rightarrow 1 \text{ Mrad} = 10 \text{ KGy} = 0.01 \text{ MGY}$$
$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ rads}, \text{ de donde } 1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy} \dots\dots\dots (21)$$

El Rem y Sievert (Sv): El Roentgen, el Rad y el Gy son parámetros físicos. El rem (Sv en el sistema internacional de unidades) refleja la respuesta biológica a las radiaciones ionizantes, por lo que puede ser utilizada para comparar efectos de diferentes

radiaciones. Rem proviene de las siglas en inglés Roentgen equivalent man. Un Sv equivale a 100 rems y un rem equivale a 10 milisieverts (mSv) [22, 23, 24, 25].

Dosis equivalente: Para tratar de valorar cuantitativamente los efectos de las radiaciones ionizantes sobre los sistemas biológicos es necesario definir una nueva magnitud. A manera de ejemplo, una partícula alfa produce aproximadamente un millón de ionizaciones por milímetro de recorrido a través de un tejido biológico, mientras que una partícula beta solo produce 10,000 ionizaciones en el mismo recorrido. Como puede inferirse, los distintos tipos de radiaciones producen distintos efectos biológicos. El distinto daño biológico que produce una misma cantidad de radiación absorbida pero de distintas radiaciones, medida en rads o en grays se expresa a través del llamado factor de calidad (Q). El factor de calidad es característico para cada tipo de radiación y estos se muestran a continuación en la tabla 5. [22, 23, 24, 25]

Tabla 5. Factores de calidad para cada tipo de radiación.

Radiación	Q
Rayos X y γ	1
β^{\pm} excepto Auger	1
Neutrones con energía entre 100 KeV y 2 MeV.	20
Neutrones lentos	2.5
Neutrones rápidos	10
Protones	5
Partículas α , fragmentos de fisión y núcleos pesados	20

Así, la dosis equivalente en rems equivale a Q multiplicada por la dosis absorbida calculada en rads y la dosis equivalente en sieverts equivale a Q multiplicada por la dosis absorbida calculada en grays. Por lo tanto, un sievert equivale a 100 rems. [22, 23, 24, 25]

Los trabajos sobre la radiación de injertos han progresado considerablemente, sobre todo mediante el empleo de mejores fuentes de radiación penetrante (aparato de Van der Graff, acelerador lineal, ^{60}Co y ^{137}Cs) y por el descubrimiento de que la luz ultravioleta es capaz también de producir enlaces transversales e injertos en presencia de sensibilizadores.

$^{60}\text{COBALTO}$

El cobalto es un metal que puede ser estable (no radiactivo, natural), o inestable (radiactivo, artificial). Es un metal duro, frágil, gris con un tinte azulado, insoluble en agua y con un alto punto de fusión por lo que resulta muy eficaz para una fuente de radiación gamma de alta intensidad.

El isótopo radiactivo más común del cobalto es el ^{60}Co . El radionúclido, ^{60}Co , se produce para el uso comercial en aceleradores lineales, se obtiene como un producto de transición y no como un producto de fisión. También se produce como subproducto de las operaciones del reactor nuclear, cuando los materiales estructurales, tales como acero, se exponen a la radiación de neutrones.

El radionúclido ^{60}Co decae radiactivamente al isótopo estable ^{60}Ni (ver la figura 69), emitiendo radiación de baja energía (ver la figura 70), con un período de semidesintegración o tiempo de vida media es de 5.2714 años (ver la figura 71). El proceso se acompaña por la desexcitación del ^{60}Co con la emisión de dos rayos gamma con energía de 1.17 y 1.33 MeV y eficiencia de 100% para ambos. Con estas características el radionúclido ^{60}Co ha demostrado en la práctica ser la más conveniente fuente de radiación gamma para el desarrollo tecnológico e industrial de los procesos por irradiación.

El ^{60}Co tiene muchos usos industriales comunes, por ejemplo en radioterapia en hospitales.

Las fuentes grandes de ^{60}Co se utilizan para la esterilización de especias y de ciertos alimentos. Los rayos gammas de gran alcance matan a bacterias y a otros patógenos, sin dañar el producto.

El ^{60}Co también se utiliza para la radiografía industrial, un proceso similar a una radiografía, para detectar defectos estructurales en piezas del metal.

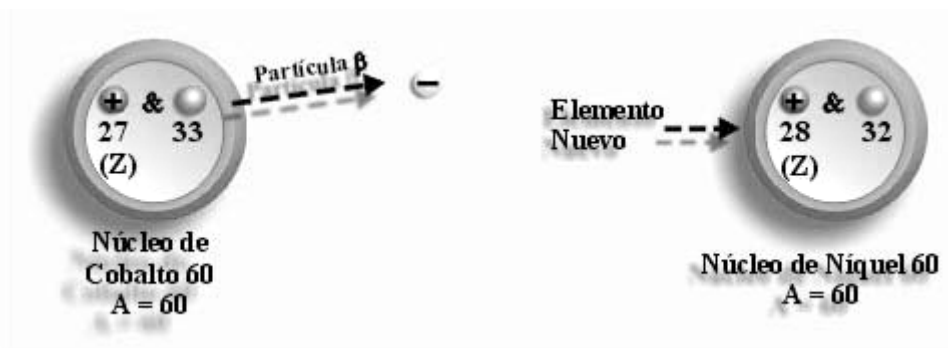


Figura 69. Decaimiento radiactivo del ^{60}Co .

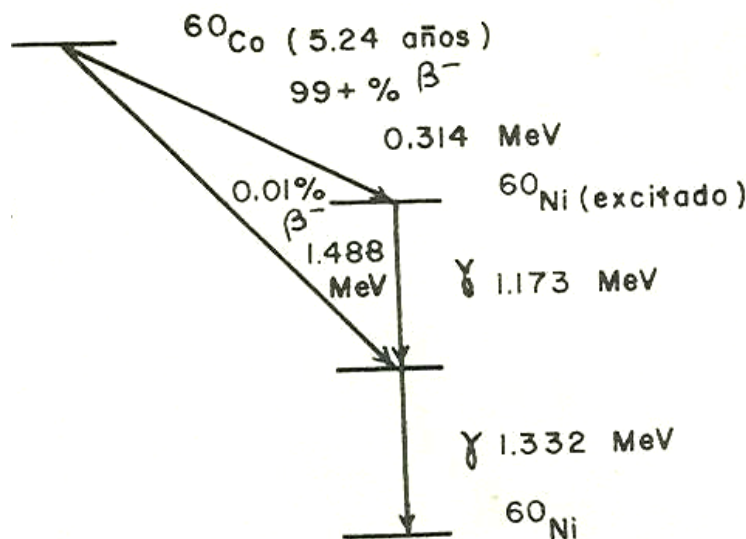


Figura 70. Esquema de decaimiento radiactivo del ^{60}Co .

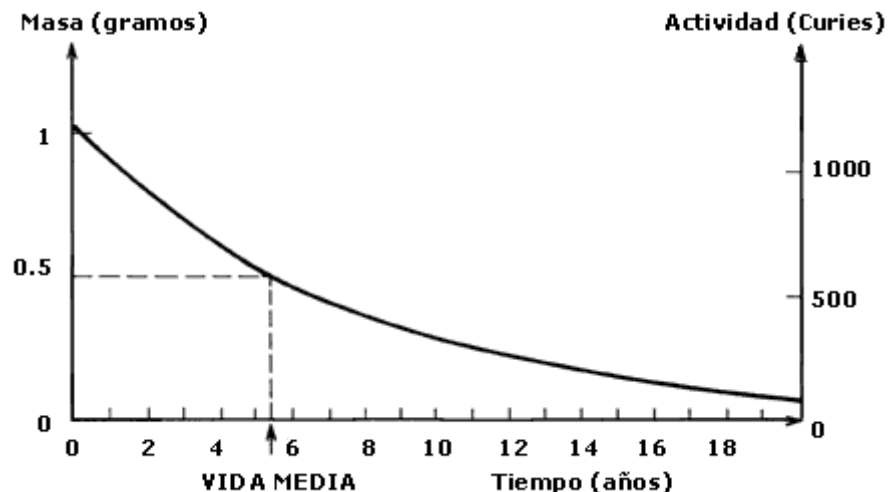


Figura 71. Grafico del tiempo de vida media del ^{60}Co .

Apéndice C. Cromóforos y Azopolímeros: Rojo Disperso 1 (RD1), figura 72.

CROMÓFOROS

Están compuestos por un grupo de átomos presentes en algunas moléculas y compuestos orgánicos que tiene la capacidad de absorber radiación electromagnética en la región de lo visible y ultravioleta. Los cromóforos más comunes son caracterizados por múltiples uniones químicas y son por tanto insaturados: entre ellos el grupo etilénico, acetilénico, diénico, carbonílico, azoico, azometínico y cinónico. Los compuestos que contienen uno o más cromóforos son cromógenos.

Colorantes dispersos

Se trata de moléculas coloreadas, insolubles en agua pero solubles en el material; los colores que se obtienen son poco vivos.

Químicamente podemos distinguir principalmente 6 tipos, dependiendo del grupo cromóforo principal:

- Colorantes azoicos.
- Colorantes de antraquinona.
- Colorantes estilbenicos.
- Colorantes de trifenilmetano
- Colorantes acrílicos.
- Colorantes de indos.

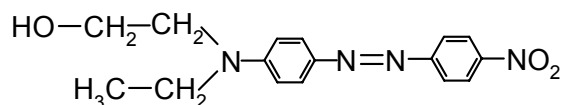


Figura 72. Rojo Disperso 1.

AZOPOLIMEROS

Un grupo azo es un grupo funcional del tipo R-N=N-R', en donde R y R' son grupos que contienen átomos de carbono, y los átomos de nitrógeno están unidos por un enlace doble. Los compuestos que contienen el enlace -N=N- se denominan azoderivados, compuestos azoicos, o azocompuestos.

Los azobencenos se han empleado como colorantes; así, el azobenceno no sustituido es un compuesto amarillo, pero dependiendo de los sustituyentes presentes en el puede adoptar tonalidades que van del naranja al rojo púrpura.

Cuando el grupo azobenceno se incorpora a un polímero, su fotoisomerización puede tener una variedad de consecuencias inesperadas. Cuando ciertos grupos azobencenos se encuentran disueltos en una matriz de polímero, las unidades de azobenceno se fotoisomerizan trans-cis en presencia de luz lineal polarizada y eventualmente se orientan perpendicularmente al eje de polarización del láser, produciendo dicroísmo y birrefringencia (doble refracción) en una película de polímero, también en polímeros líquido-cristalinos (polímeros que contienen unidades rígidas llamadas mesógenos y unidades flexibles) con unidades de azobenceno. Estos grupos desempeñaban una doble función, ya que actuaban como mesógenos y a la vez como unidades fotoactivas, es decir excitables al ser irradiadas.

El azobenceno

El azobenceno (fórmula química C₁₂H₁₀N₂) (ver la figura 73) también conocido como difenildiaceno, azobenzol, bencenoazobenceno o azobisbenceno es un compuesto cuya apariencia física es de cristales en forma de pajuelas de color amarillo. El color puede variar del naranja al rojo púrpura dependiendo de los sustituyentes presentes en él. [27]

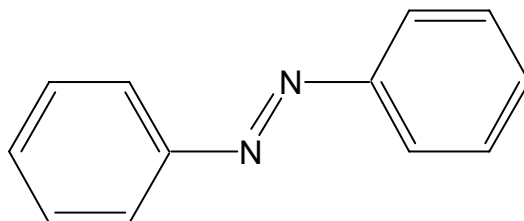


Figura 73. Estructura del azobenceno.

Se puede sintetizar por reducción del nitrobenzoceno con hierro en NaOH en solución o por reducción electrolítica de éste en álcalis diluida. Es insoluble en agua y completamente soluble en alcohol, éter y ácido acético glacial. Aunque es un compuesto estable, es combustible e incompatible con agentes oxidantes fuertes, además de ser sensible a la luz. El azobenceno se obtiene también como subproducto en la síntesis de la bencidina, la cual es un intermediario en la síntesis de colorantes azoicos. [27]

Presenta un peso molecular de 182.22 g/mol; su composición es C: 79.09%, H: 5.53% y N: 15.38%; temperatura de fusión 68.0 °C; temperatura de ebullición 293.0 °C; densidad 1.1-1.2g/cm³, presión de vapor 1 mmHg a 104 °C y presenta un punto flash de 476.0°C. [27]

Clasificación de los azobencenos

H. Rau clasificó a los azobencenos en tres grupos, de acuerdo a su comportamiento fotoquímico.

El primer grupo "azobencenos" presenta una sobreposición relativamente pobre de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ (ver la figura 74) y el tiempo de vida media del isómero cis es relativamente largo (horas).

En el segundo grupo "aminoazobencenos" hay una sobreposición apreciable de estas dos bandas y el tiempo de vida media del cis-azobenceno es más corto. El tercer grupo "pseudoesstilbenos" incluye azobencenos sustituidos con grupos donadores y aceptores.

En estos azobencenos las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ están invertidas en la escala de energía y se sobreponen (ver la figura 75) de manera que se observa una sola banda en el espectro de absorción y el tiempo de vida media del isómero cis es cortísimo (de segundos a picosegundos). [28]

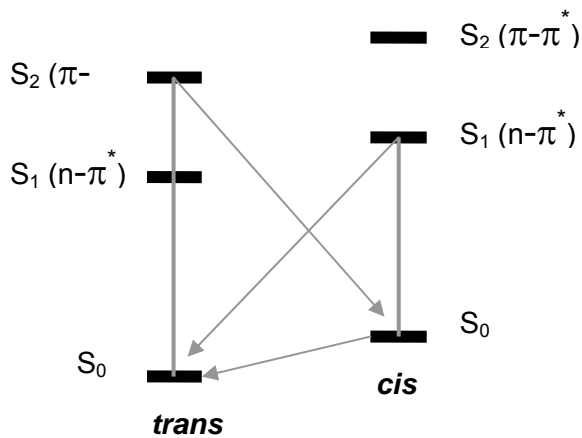
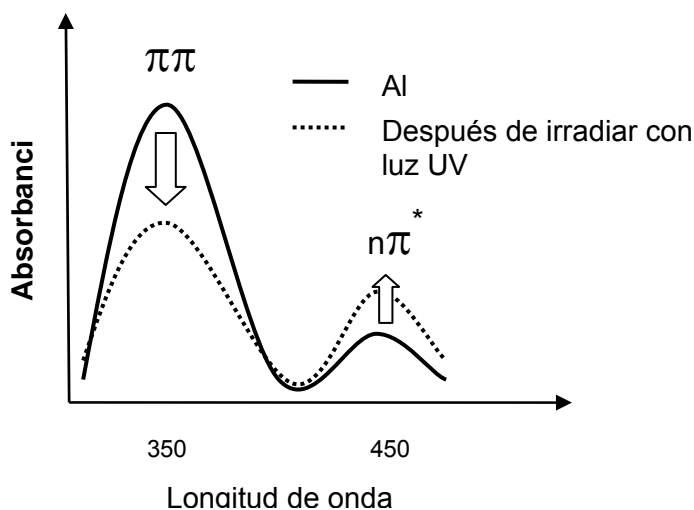


Figura 74. Espectro de absorción de un azobenceno sustituido y su diagrama de energía

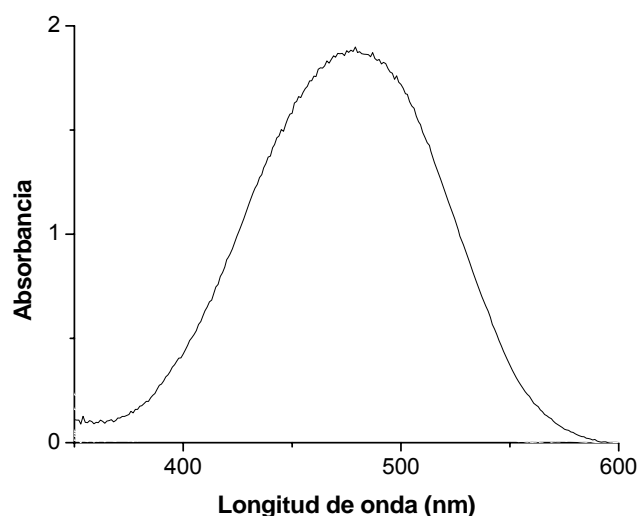


Figura 75. Espectro de absorción de un azobenceno amino-nitro sustituido

Apéndice D. Dosimetría de Fricke

Dosímetro

Instrumento que permite medir o evaluar una dosis absorbida, una exposición o cualquier otra magnitud radiológica.

Los dosímetros emplean distintos procedimientos para las medidas de la dosis: emulsiones fotográficas sensibles a la radiación (dosímetro fotográfico), materiales que absorben la energía de la radiación y después la liberan en forma de luz (dosímetros de termoluminiscencia), sustancias químicas que se transforman en presencia de la radiación (dosímetros químicos, dosímetros de Fricke), un condensador eléctrico (dosímetro de condensador), etc.

El Sistema Dosimétrico de Sulfato Ferroso, conocido como dosímetro Fricke en honor al Dr. Hugo Fricke, está reconocido como patrón secundario de referencia para dosimetría de altas dosis de 20 a 400 Gy, está basado en el cambio de valencia (oxidación, $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) que se produce en una solución ácida de sal ferrosa por acción de la radiación ionizante.

La cantidad de ión férrico (Fe^{3+}) producida es proporcional a la dosis de radiación recibida por la muestra, y es ampliamente usado en dosimetría para los procesos por irradiación con fines de calibración, es un dosímetro químico en solución acuosa, es razonablemente estable antes y después de la irradiación.

La medición se hace habitualmente por métodos espectrofotométricos, disponiéndose de una relación funcional bien establecida entre el incremento en la absorbancia, medido a una temperatura dada y la dosis de absorción.

También se han reportado métodos potenciométricos para determinar la concentración de iones férricos en la solución irradiada. [24]

BIBLIOGRAFÍA

1. Odian, G., Principles of Polymerization, Wiley Interscience, 3^a ed., U.S.A., (1991)
2. Rodriguez, F. Principles of polymer systems, Hemisphere 3^a ed., New York, (1989)
3. Ramos C., M. A., Ingeniería de los materiales plásticos, Ediciones Díaz de Santos, S. A.; Madrid, (1988)
4. GerChalla, Polymer Chemistry and Introduction, Ellis Horwood limited, 1^a pub., Great Britain, (1993)
5. Fried, R. Joel, Polymer Science and Technology, PRENTICE HALL PTR
6. Angulo, J. L., Caracterización Fisicoquímica de Polímeros, 1^a ed., editorial Limusa, México, (1994)
7. Harry R. Allcock, Frederick W. Lampe, Contemporary Polymer Chemistry, 2^a ed.
8. Mark H. F., Gaylord N. G. eds., Bikales N. M. executive ed., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Edt. Board, Interscience Publishers John Wiley & Sonns, Inc., Vol. 10 New York.
9. Mark H. F. ed., Kroschwitz J. I. ed. In chief, Eyclopedia of Polymer Science and Engineering, Edt. Board A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sonns, Vol 1 at 12 New York.
10. Katime, I. A., Química Física Macromolecular, Servicio Editorial Universidad del país Vasco, Bilbao, (1994)
11. Woods, R. J. and Pikaev, A. K., Applied Radiation Chemistry, a Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sonns, Inc.; U.S.A., (1994)
12. Chi-Ming Chan, Polymer Surface Modification and characterization, Hanser Publications, Inc.; Germany, (1994)
13. Ivanov, V. S., Radiation Chemistry of Polymers, Utrechtthe Netherlands VSP, USSR, (1992)
14. Bikales, N. M., Characterization of Polymers, John Wiley & Sonns, Inc.; U.S.A., (1971)
15. Socrates G., Infrared Characteristic Group Frecuencies, John Wiley & Sonns, Inc.; U.S.A., (1994)

-
-
16. Helmut G. and Williams A., Handbook of Analytical Techniques, Vol. 2, Willey-VCH, New York
 17. Chapiro, A., Radiation Chemistry of Polymers systems, Interscience publishers, Great Britain, (1962).
 18. Navarrete, M. y Cabrera, L., Introducción al estudio de los Radioisótopos, Porcia Editores, S. A. de C. V., 2ª ed., México, (1993)
 19. Journal of Colloid and Interface Science 170, 591-597 (1995)
 20. Cabrera Cruz, Neftali, Tesis. Preparación de películas de polímeros injertadas con Acrilatos funcionales.2001
 21. Navarrete M. y L. Cabrera, Introducción al estudio de los radioisotopos, Segunda edición (1993), Facultad de Química, UNAM. p. 13-32, 47-62 y 197-201.
 22. Rickaerds Campbell, J. y Cameras Ross, R. Las radiaciones II. El manejo seguro de la radiaciones nucleares, Primera Reimpresión, (1995), D.R. © (1995), Fondo de Cultura Económica. p. capítulo 3 y 4.
 23. http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/094 /htm/sec_7.htm
 24. <http://www.icnmp.edu.mx/boleradia.html>.
 25. Spinks, J.W.T. And Woods, R.J. Introduction to radiation chemistry, Third Edition, John Wiley y Sons, Inc., New York (1994).p.20-36, 272-275.
 26. Merck Index, Twelfth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey 1996.
 27. Rau H. en Photochemistry and Photophysics, por Rabek, J.K. Ed; CRC Press : Boca Raton, FL, 1990, Vol. 2, p. 119
 28. Aliev R., M. P. Carreón-Castro, M. Rivera and G. Burillo. Bull. En prensa
 29. Hayden S.C., L. M. J Polym Sci Pol Phys, 1995, 33, 2391
 30. Ho M., Barrett C. J., Patersen J., Esteghamatian M., Natansohn A., Rochon P. (1996) Macromolecules 26, 4613.
 31. Natansohn A., Rochon P. (2002) Chem. Rev. 102, 4139.