



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis y caracterización de nuevos
cromóforos en películas de
polietilentereftalato injertados mediante
radiación ionizante.

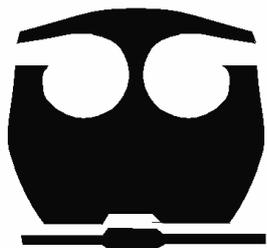
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

PHILL SKEWES CASTAÑEDA



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente	Prof. Emilio Bucio Carrillo.
Vocal	Prof. Luis Cabrera Mosqueda.
Secretario	Profa. S. Guillermina Burillo Amezcua.
1er. Suplente	Prof. Joaquín Palacios Alquisira.
2do. Suplente	Profa. Silvia Mendoza Arellano.

EL PRESENTE TRABAJO SE DESARROLLÓ EN EL
LABORATORIO DE MACROMOLÉCULAS DEL
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, U.N.A.M.

ASESOR DEL TEMA

Dr. EMILIO BUCIO CARRILLO

SUSTENTANTE

PHILL SKEWES CASTAÑEDA



...A todos los que hacen de este mundo un lugar mejor

AGRADECIMIENTOS

A Dios, el ser supremo dador de tiempo y espacio.

A mis padres, por todo el amor y apoyo incondicional brindado desde el día en que resulté el fruto de su amor, porque a base de trabajo, tolerancia, buen ejemplo y sacrificios me han dado las herramientas necesarias para salir adelante en la vida formando un mejor criterio en mí. Por todo ello y más, infinitamente gracias Franz y Atala.

A mis hermanos y familia, por el cariño fraternal y el empuje que me brindan día a día para seguir adelante, por todas las experiencias compartidas llenas de amor, alegría y aprendizaje.

A todos mis amigos, por compartir juntos tantos momentos extraordinarios, por estar a mi lado día tras día robando una sonrisa y hasta una lágrima de mi rostro, cada ideología única y la diversidad de sus personalidades me enseñan a ver la vida de una mejor manera.

A mis compañeros y profesores de la Facultad de Química que de alguna manera influyeron en mi formación profesional acrecentando mis conocimientos y enriqueciendo mis valores morales, logrando que esto fuera posible.

El apoyo técnico al Sr. Salvador Ham, Dra. Susana Castillo, Fís. Francisco García, Berta Milla del ICN-UNAM y R. Frago del CINVESTAV-IPN por la asistencia técnica.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN.....	10
-------------------	----

CAPÍTULO II

OBJETIVOS.....	13
----------------	----

CAPÍTULO III

GENERALIDADES.....	15
--------------------	----

III.1	Polímeros.....	16
III.2	Clasificación de los polímeros.....	16
III.2.1	Los polímeros según su origen.....	17
III.2.2	Los polímeros según su comportamiento térmico..	18
III.2.3	Los polímeros según su estructura.....	19
III.2.4	Los polímeros según su uso.....	20
III.2.5	Los polímeros según su producción y costo.....	20
III.3	Mecanismos de polimerización.....	21
III.3.1	Polimerización por adición.....	21
III.3.2	Polimerización por condensación.....	23
III.4	Procesos de polimerización.....	24
III.4.1	Polimerización en suspensión.....	24
III.4.2	Polimerización en emulsión.....	25
III.4.3	Polimerización en masa.....	25
III.5	Copolímeros.....	26
III.6	Clasificación de los copolímeros.....	27
III.6.1	Copolímeros de orden aleatorio.....	27
III.6.2	Copolímeros alternados.....	27

III.6.3	Copolímeros en bloque.....	28
III.6.4	Copolímeros de injerto.....	28
III.7	Peso molecular de los polímeros.....	29
III.7.1	Peso molecular promedio en número.....	30
III.7.2	Peso molecular promedio en peso.....	30
III.7.3	Peso molecular promedio en viscosidad.....	30
III.8	Propiedades térmicas de los polímeros.....	32
III.8.1	Temperatura de fusión.....	32
III.8.2	Temperatura de transición vítrea.....	33
III.8.3	Temperatura de cristalización.....	34
III.9	Radiactividad.....	35
III.10	Tipos de radiactividad.....	35
III.10.1	Radiactividad natural.....	35
III.10.2	Radiactividad artificial o inducida.....	39
III.11	Tipos de radiación.....	39
III.11.1	Radiación ionizante.....	39
III.11.2	Radiación no ionizante.....	40
III.12	Radiación emitida por el núcleo.....	40
III.12.1	Radiación alfa.....	40
III.12.2	Radiación beta.....	40
III.12.3	Radiación gamma.....	41
III.12.4	Emisión de neutrones.....	41
III.13	Efecto fotoeléctrico.....	42
III.14	Efecto Compton.....	43
III.15	Leyes de Fajans y Soddy.....	44
III.16	Efectos de la radiación en los polímeros.....	44
III.16.1	Degradación y entrecruzamiento.....	45
III.16.2	Resistencia de los polímeros a la radiación.....	46
III.17	Colorantes.....	47
III.18	Cromóforos.....	48
III.19	Métodos para injertar mediante radiación gamma.....	50

III.19.1	Irradiación directa.....	50
III.19.2	Irradiación directa en presencia de vapor.....	52
III.19.3	Preirradiación oxidativa.....	53
III.19.4	Preirradiación.....	53
III.20	Efecto del espesor.....	54
III.21	Fuente de Co ⁶⁰	54
III.22	Espectroscopia.....	56
III.23	Espectro electromagnético.....	56
III.24	Espectrofotometría.....	59
III.24.1	Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR).....	60
III.24.2	Espectroscopia de Ultravioleta (UV).....	61
III.25	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	62
III.26	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	63
III.27	Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).....	64
III.28	Dosimetría.....	65

CAPÍTULO IV

MECANISMO DE REACCIÓN.....68

IV.1	Síntesis del copolímero de injerto.....	69
IV.2	Esterificación con Rojo Disperso 1.....	69
IV.3	Mecanismo de reacción.....	70

CAPÍTULO V

DESARROLLO EXPERIMENTAL.....71

V.1	Material.....	72
V.2	Tratamiento previo del material.....	75
V.2.1	Purificación del cloruro de acrilóilo.....	75
V.2.2	Preparación de las películas de PET virgen.....	76

V.2.3	Otros materiales.....	76
V.3	Secuencia experimental.....	77
V.4	Irradiación mediante la lámpara de luz UV.....	82
V.5	Caracterización de las películas injertadas.....	83
V.5.1	Espectroscopia de Ultravioleta (UV).....	83
V.5.2	Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR).....	84
V.5.3	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	84
V.5.4	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	84
V.5.5	Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).....	85

CAPÍTULO VI

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....86

VI.1	Condiciones de reacción.....	87
VI.1.1	Efecto de la concentración de monómero.....	88
VI.1.2	Efecto de la dosis e intensidad de radiación.....	89
VI.1.3	Condiciones óptimas de injerto.....	90
VI.2	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	91
VI.3	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	92
VI.4	Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).....	94
VI.5	Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR).....	95
VI.6	Espectroscopia de Ultravioleta (UV).....	97

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES.....99

BIBLIOGRAFÍA.....102

ANEXO.....105

RESUMEN

Síntesis y caracterización de nuevos cromóforos en películas de polietilentereftalato injertados mediante radiación ionizante.

El presente trabajo está enfocado en la obtención de nuevos materiales poliméricos que posean propiedades fotocromicas con potenciales aplicaciones en dosimetría, para esto, se pensó en obtener el copolímero de injerto de cloruro de acrililo en películas de polietilentereftalato (PET) mediante radiación ionizante, posteriormente esterificado con el cromóforo Rojo Disperso 1; se realizaron estudios previos de la cinética de reacción del injerto, en donde se encontraron las condiciones óptimas para poder llevar a cabo la síntesis de reacción del copolímero de injerto, tales como: concentración de monómero, disolvente adecuado, dosis e intensidad de radiación. Una vez obtenido el copolímero de injerto y después de haber sido esterificado con el cromóforo Rojo Disperso 1, se le efectuaron diversas técnicas de caracterización para verificar la existencia de propiedades fotocromicas con potenciales aplicaciones en dosimetría; las técnicas empleadas en la caracterización del copolímero de injerto son: Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR), Espectroscopia de Ultravioleta (UV), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Es indudable que el amplio uso y desarrollo de los materiales poliméricos en nuestra época, la llamada era del plástico y de las telecomunicaciones ha provocado enormes avances en la ciencia, trayendo consigo una revolución tecnológica con grandes beneficios para el ser humano.

Mediante la Ingeniería Química se lleva a cabo una parte del estudio y desarrollo de los materiales poliméricos; a través de los años se han llevado a cabo investigaciones de diversos tipos de materiales, como es el caso de los polímeros de alta calidad que contienen en su estructura al grupo Azo, este tipo de polímeros es de gran interés en la actualidad por su respuesta a la radiación ultravioleta. El ferrioxalato de potasio $K_3(Fe(C_2O_4)_3) \cdot 3H_2O$ es uno de los actinómetros más empleados en dosimetría, sin embargo al hablar de la necesidad de desarrollar nuevos materiales con potenciales aplicaciones en dosimetría, Fujishima y diversos grupos de estudio desarrollaron un actinómetro electroquímico formado por películas que contienen en su estructura grupos Azo, que al ser expuestos a la radiación ultravioleta, cambian su estructura estereoquímica trans-cis, sirviendo entonces como instrumento de detección de radiación en un ambiente. Moscovitch y Phillips desarrollaron a su vez materiales poliméricos con propiedades fotocromáticas, a los cuales se les encontraron aplicaciones en la generación de dispositivos de almacenamiento de alta densidad en memorias RAM (Random Access Memories).

En la presente tesis se pensó desarrollar un copolímero de injerto por el método de irradiación directa mediante radiación gamma, posteriormente esterificar el copolímero de injerto mediante un cromóforo que contenga el grupo Azo en su estructura para obtener un material polimérico con propiedades fotocromicas y aplicación en dosimetría. El método empleado para el desarrollo del material polimérico referente a la presente tesis, consiste en injertar cloruro de acrililo mediante radiación gamma en películas de polietilentereftalato utilizadas como matriz polimérica; después de obtener el copolímero de injerto, es esterificado con el cromóforo Rojo Disperso 1, el cual provee al copolímero de injerto de propiedades fotocromicas por contener al grupo Azo en su estructura.

El copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo esterificado con Rojo Disperso 1, desarrollado en la presente tesis, se encuentra en una etapa inicial para ser destinado a un uso específico de aplicación en dosimetría, sin embargo, se han considerado las opciones de utilizar este material polimérico para la creación de un sistema de almacenamiento de memoria casual para sistemas computacionales, así como la creación de un dosímetro personal, el cual consiste en un instrumento por el cual se puede medir la cantidad de radiación recibida en un ambiente de trabajo.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

OBJETIVOS

- ✓ Obtener polímeros de alta calidad con propiedades fotocromicas y potenciales aplicaciones en dosimetría, es decir, polímeros sensibles a la radiación.
- ✓ Encontrar las condiciones óptimas para la obtención del copolímero de injerto de cloruro de acrililo en películas de polietilentereftalato, por método de irradiación directa.
- ✓ Llevar a cabo la esterificación del copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo con el cromóforo Rojo Disperso 1.
- ✓ Realizar la caracterización el copolímero de injerto previamente esterificado por medio de las técnicas de análisis: Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR), Espectroscopia de Ultravioleta (UV), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).
- ✓ Verificar si el copolímero de injerto presenta cambios en base a sus propiedades fotocromicas, al ser irradiado con una lámpara de luz ultravioleta.

CAPÍTULO III
GENERALIDADES

GENERALIDADES

III.1 Polímeros.

Etimológicamente la palabra polímero proviene de las raíces griegas poli que significa muchos y meros que significa partes. Los polímeros son compuestos de alto peso molecular ó bien, macromoléculas constituidas por unidades repetitivas llamadas monómeros que forman cadenas largas, los cuales están unidos mediante atracciones iónicas, puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals y fundamentalmente mediante enlaces covalentes.

Comúnmente un polímero es aquel que posee un peso molecular promedio superior a 10,000; si el polímero resultante en un proceso tiene un bajo peso molecular es denominado un oligómero. el primer polímero sintético de interés comercial fue bautizado como Bakelita al haber sido descubierto por Henry Baekeland en 1909.

III.2 Clasificación de los polímeros.

Existen diversas maneras de clasificar a los polímeros, las más comunes son las siguientes:

- Por su origen.
- Por su comportamiento térmico-mecánico.
- Por su estructura.
- Por su uso.
- Por su composición química.
- Por su producción y costo.

III.2.1 Los polímeros según su origen.

Existen tres grupos principales en esta clasificación, los polímeros de origen natural, artificial y sintético:

Polímeros naturales.

Son provenientes directamente del reino animal ó vegetal, tienen gran importancia biológica, algunos ejemplos de estos polímeros son las proteínas, tales como la queratina, elastina, ácidos nucleicos ADN y ARN, los polisacáridos almidón y celulosa.

Polímeros artificiales.

Son el resultado de diversas modificaciones realizadas a los polímeros naturales mediante procesos químicos. Como ejemplo de este tipo de polímeros se encuentra la nitrocelulosa.

Polímeros sintéticos.

Proviene de los procesos de polimerización controlados por el hombre, son generados a partir de materias primas de bajo peso molecular, por lo general son derivados del petróleo, algunos ejemplos de polímeros sintéticos son el poliestireno, polipropileno, cloruro de polivinilo, polietileno y nylon.

III.2.2 Los polímeros según su comportamiento térmico.

Se distinguen dos grupos principales en esta clasificación, los polímeros termoplásticos y termoestables:

Polímeros termoplásticos.

Son polímeros que se caracterizan por tener una excelente capacidad para la deformación elástica, pueden conservar sus características particulares ser fundidos y al ser enfriados; se sabe que el 80% de los plásticos pertenecen a este tipo, entre los cuales se encuentran algunos elastómeros; los polímeros termoplásticos pueden ser de origen natural como el caucho que admite deformaciones hasta del 500% ó de origen sintético como las siliconas.

Polímeros termoestables.

También se conocen como polímeros termofijos, son preparados generalmente a partir de sustancias semifluidas de peso molecular relativamente bajo, las cuales alcanzan un alto grado de entrecruzamiento molecular cuando se someten a procesos poliméricos especializados formando materiales duros, al fundir se descomponen ó simplemente no funden, generalmente son insolubles en los solventes más usuales; estos polímeros deben ser moldeados durante el procesos de polimerización ya que difícilmente pueden reprocesarse, algunos ejemplos de estos polímeros son los hules vulcanizados, resinas epóxicas y formaldehídos.

III.2.3 Los polímeros según su estructura.

Dentro de esta clasificación los polímeros pueden ser de tipo lineal, ramificados y entrecruzados. Aunque también se pueden clasificar según el ordenamiento espacial de su estructura como amorfos, semicristalinos y cristalinos.

Los polímeros amorfos no tienen un orden específico en su estructura y son traslucidos; los polímeros semicristalinos poseen regiones orientadas llamadas cristalitas y regiones amorfas a su vez, por lo que desvían la luz; en el caso de los polímeros cristalinos ó también llamados polímeros orientados, estos contienen regiones sumamente ordenadas en las tres dimensiones por lo que se ven opacos. Observar la figura III.2-1.

Hasta el momento no se conoce ningún polímero que sea 100% cristalino, sin embargo, existen los que son 100% amorfos, la mayoría de los polímeros se encuentran como semicristalinos.

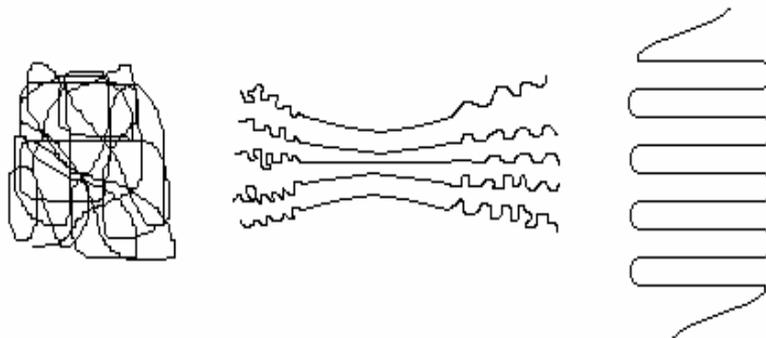


Figura III.2-1 Regiones amorfa, semicristalina y cristalina.

III.2.4 Los polímeros según su uso.

Para esta clasificación, los polímeros se dividen en cinco grandes grupos según el uso al que son destinados:

- Fibras.
- Hules.
- Plásticos.
- Recubrimientos.
- Adhesivos.

III.2.5 Los polímeros según su producción y costo.

Debido a la relación que existe entre volumen y costo de producción los polímeros se clasifican en tres grupos:

- Polímeros de gran tonelaje.
- Polímeros de ingeniería.
- Polímeros de especialidad.

Los polímeros de gran tonelaje son aquellos que tienen un alto consumo en el mercado, como el poliestireno, polipropileno, polietileno y cloruro de polivinilo; los polímeros de ingeniería son aquellos con propiedades mecánicas altas y estables; finalmente los polímeros de especialidad son aquellos de baja producción, poseen propiedades únicas en alguna rama, puede ser el caso de los biopolímeros en medicina ó los fluoropolímeros en aeronáutica.

III.3 Mecanismos de polimerización.

Son las reacciones mediante las cuales efectúa el crecimiento de la cadena en la molécula, es decir, mecanismo por el cual se va formando el polímero al hacer reaccionar las unidades monoméricas que lo conforman. Existen dos grupos principales, polimerización por adición y polimerización por condensación.

III.3.1 Polimerización por adición.

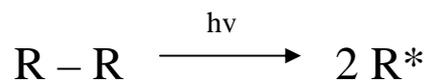
Es también llamada polimerización en cadena ó vinílica, en donde, los polímeros son formados a partir de la unión de unidades monoméricas no saturadas (generalmente alquenos ó compuestos aromáticos), los polímeros se forman en este caso mediante la apertura del doble enlace, la unidad de repetición del polímero posee la misma composición química que el monómero del cual procede, por lo cual pasa a formar parte del polímero sin pérdida de átomos y sin formar subproductos. Los monómeros pasan a formar parte de la cadena de uno en uno, reaccionando solo estos con las cadenas que van en crecimiento. Primero forman dímeros, después trímeros, tetrameros y así sucesivamente.

Para llevar a cabo este mecanismo de polimerización es necesario un iniciador de reacción, el cual puede ser un radical libre, un ión catiónico ó aniónico; derivándose de ahí el nombre de las polimerizaciones por adición. El método más importante y utilizado en la polimerización por adición es la polimerización por radicales libres.

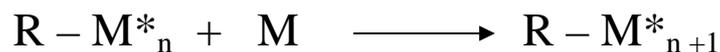
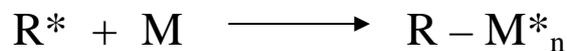
Polimerización por radicales libres.

En este caso los polímeros son sintetizados a partir de monómeros vinílicos estimulados por radiación ó elevadas temperaturas; la etapa de iniciación de la reacción de polimerización se lleva a cabo al generar radicales libres, que posteriormente atacan al monómero creando una reacción en cadena ó etapa de propagación, en la cual el polímero lleva a cabo su crecimiento, finalmente la terminación de la reacción se efectúa cuando el iniciador es destruido mediante un inhibidor ó bien cuando se agota el monómero.

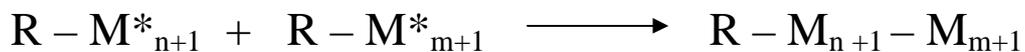
Iniciación.



Propagación.



Terminación.

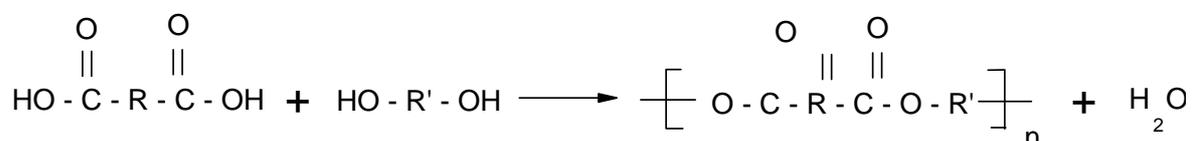
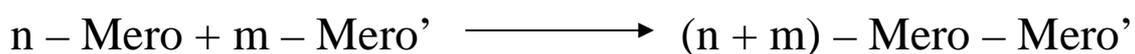


Mediante este mecanismo de polimerización se obtiene la mayor parte de los polímeros comerciales, algunos ejemplos de los más conocidos y utilizados en el mercado son el poliestireno, polimetilmetacrilato, acetato de polivinilo y polietileno.

III.3.2 Polimerización por condensación.

Es también conocida como polimerización por pasos, crecimiento en etapas ó policondensación, mediante este mecanismo de polimerización los productos son obtenidos a partir del enlace entre monómeros que poseen al menos dos grupos reaccionantes ó más, es decir, mediante la reacción de moléculas polifuncionales con la separación de algún producto de bajo peso molecular, como agua, HCl y alcohol.

Mediante este mecanismo de polimerización es posible llevar a cabo la reacción entre oligómeros, por ejemplo, un dímero con un trímero, un tetrámero con un dímero y así sucesivamente, por lo cual, la cadena se incrementa en más de un monómero a la vez, es decir, las cadenas en crecimiento pueden reaccionar entre sí para formar cadenas aún más largas.



Los productos obtenidos mediante la policondensación dependen directamente de la funcionalidad de los monómeros, si son monofuncionales crean productos de bajo peso molecular, los bifuncionales crean productos lineales y así sucesivamente hasta llegar a la formación de polímeros ramificados por medio de monómeros polifuncionales.

III.4 Procesos de polimerización.

Los procesos que dan origen a los productos poliméricos, pueden ser principalmente de tres tipos:

- Polimerización en suspensión.
- Polimerización en emulsión.
- Polimerización en masa.

III.4.1 Polimerización en suspensión.

El proceso se lleva a cabo en un reactor en donde el monómero entra en contacto con un iniciador, tal como un peróxido en un medio acuoso proporcionando agitación continua. El peróxido debe ser soluble en el monómero, debido a que el monómero y el polímero obtenido son insolubles en agua, se lleva a cabo la formación de una suspensión en el proceso. Para evitar que el polímero se aglomere dentro del reactor, se disuelve una pequeña cantidad de alcohol polivinílico en agua, el cual cubre la superficie de las gotitas del polímero en la suspensión, evitando que se pegue en las paredes del reactor, también puede usarse talco, óxido de zinc ó fosfato tricálcico.

III.4.2 Polimerización en emulsión.

En este proceso la reacción se realiza de la misma manera dentro de un reactor con agua proporcionando agitación continua, pero utilizando en este caso un agente emulsificante, tal como jabón ó detergente. El monómero es emulsificado dentro del reactor con el jabón por medio de agitación continua formando gotas de un tamaño microscópico, estas pequeñas gotas quedan estabilizadas por el jabón durante todo el proceso de la polimerización, las cuales forman un látex de aspecto lechoso, el cual se hace precipitar, obteniendo el polímero finalmente al romper la emulsión mediante un agente tensoactivo. El polímero resultante del proceso es lavado posteriormente, sin embargo siempre conserva restos de jabón que le imprimen características especiales de adsorción de aditivos.

III.4.3 Polimerización en masa.

De igual manera que en los procesos anteriores, este proceso de polimerización es llevado a cabo dentro de un reactor con agitación continua, sin embargo, en este caso se adiciona únicamente el monómero y peróxido en el interior del reactor para que entren en contacto, el inconveniente de este proceso es que presenta problemas de incremento en la viscosidad, los cuales deben ser solucionados mediante el manejo de la temperatura de reacción. El polímero obtenido es semejante al del proceso de suspensión, pero siendo este más puro y presenta ventajas en la adsorción de aditivos al no estar contaminado con alcohol polivinílico.

PROCESO DE POLIMERIZACIÓN	TAMAÑO DE PARTICULA (MICRAS)	PESO MOLECULAR PROMEDIO	APLICACIONES
Suspensión	45 ³ / ₄ a 400	24,000 a 80,000	Calandreo Extrusión Moldeo
Masa	70 ³ / ₄ a 170	28,000 a 80,000	Calandreo Extrusión Moldeo
Emulsión	1 ³ / ₄ a 20	38,000 a 85,000	Plastisoles

Figura III.4-1 Procesos de polimerización

III.5 Copolímeros.

Son materiales poliméricos constituidos por dos unidades monoméricas repetitivas a lo largo de las cadenas que conforman su estructura; cuando se obtiene un copolímero, las propiedades de los monómeros que lo integran se combinan formando un nuevo material, las principales finalidades para la obtención de un copolímero son las siguientes:

- Modificar las propiedades térmicas.
- Incrementar la resistencia frente a agentes químicos.
- Desarrollar propiedades ópticas.
- Generar nuevas aplicaciones.
- Mejorar las propiedades mecánicas, tales como resistencia al desgarre, a la tensión, al rasgado, modificación al impacto y flexibilidad.
- Optimizar los procesos de polimerización elevando la calidad del material y disminuyendo el costo de producción.

III.6 Clasificación de los copolímeros.

La clasificación más común para los copolímeros está basada en el orden estructural de las unidades monoméricas:

- Copolímeros de orden aleatorio.
- Copolímeros alternados.
- Copolímeros en bloque.
- Copolímeros de injerto.

III.6.1 Copolímeros de orden aleatorio.

Están constituidos por unidades monoméricas sin orden estructural alguno en la cadena del copolímero, son obtenidos mediante cualquier proceso de polimerización.



Figura III.6-1 Copolímero de orden aleatorio.

III.6.2 Copolímeros alternados.

En este caso las unidades monoméricas siguen un orden específico en la cadena estructural, son obtenidos al controlar la alimentación de monómero en un proceso.



Figura III.6-2 Copolímeros alternados.

III.6.3 Copolímeros en bloque.

Las unidades monoméricas que constituyen al copolímero poseen un orden estructural específico en la cadena, pequeñas cadenas de un mismo monómero son generadas a lo largo de una cadena larga, agrupándose entre sí; el comportamiento estructural es similar a enlazar homopolímeros. Son obtenidos mediante polimerización aniónica, apertura de anillos y policondensación.

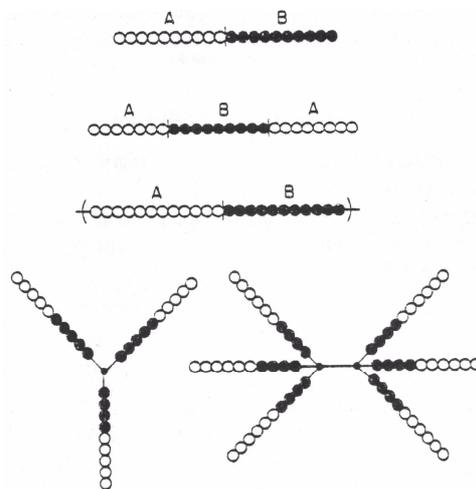


Figura III.6-3 Copolímeros en bloque.

III.6.4 Copolímeros de injerto.

Los copolímeros de injerto son conocidos por su gran importancia en las ciencias aplicadas como polímeros de especialidad. En este caso, uno de los monómeros sirve como matriz ó cadena macromolecular, mientras que el otro monómero va injertándose sobre la matriz. Estos copolímeros son obtenidos mediante polimerización por radicales libres, apertura de anillo, catiónica y aniónica.

También existen copolímeros de injerto en los cuales los monómeros son entrecruzados formando una red tridimensional, en donde un monómero actúa como matriz polimérica sobre otro que va entrecruzando las cadenas. Estos copolímeros de injerto son obtenidos generando radicales libres en un polímero en presencia de un monómero utilizando como agente reticulante azufre, tetrasulfuro ó algunos peróxidos. A este proceso de copolimerización también se le conoce como vulcanizado.

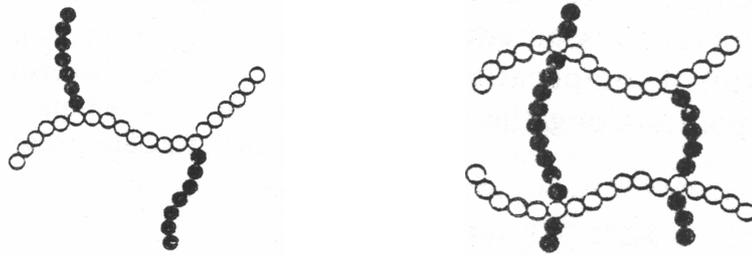


Figura III.6-4 Copolímero de injerto y entrecruzado

III.7 Peso molecular de los polímeros.

Las cadenas que constituyen a un polímero varían en longitud y no poseen el mismo peso molecular, por lo tanto lo que se conoce es una distribución de pesos moleculares ó un peso molecular promedio, como se observa en la distribución de la figura III.7-1. El peso molecular del polímero puede ser conocido mediante modelos matemáticos que asignan un valor propio de cálculo, los pesos moleculares promedio son los siguientes:

- Peso molecular promedio en número. M_n
- Peso molecular promedio en peso. M_w
- Peso molecular promedio en viscosidad. M_v

III.7.1 Peso molecular promedio en número. M_n

Es el peso molecular total de las moléculas poliméricas contenidas en una muestra dividido entre el número total de moléculas poliméricas en dicha muestra.

III.7.2 Peso molecular promedio en peso. M_w

Es el peso molecular correspondiente a la relación de M_n y las fracciones de las moléculas más grandes constituyen al material polimérico.

III.7.3 Peso molecular promedio en viscosidad. M_v

Es el peso molecular que distingue las viscosidades entre las moléculas poliméricas contenidas en una solución, se obtiene por medio de viscosimetría ó por deformación.

Las técnicas utilizadas para obtener los pesos moleculares promedio de un material polimérico son:

- Por propiedades coligativas (punto ebullición, punto de congelación, presión de vapor y presión osmótica).
- Viscosimetría.
- Dispersión de luz.
- Ultracentrifugación.
- Cromatografía de exclusión de tamaño.
- Espectrometría de masas.

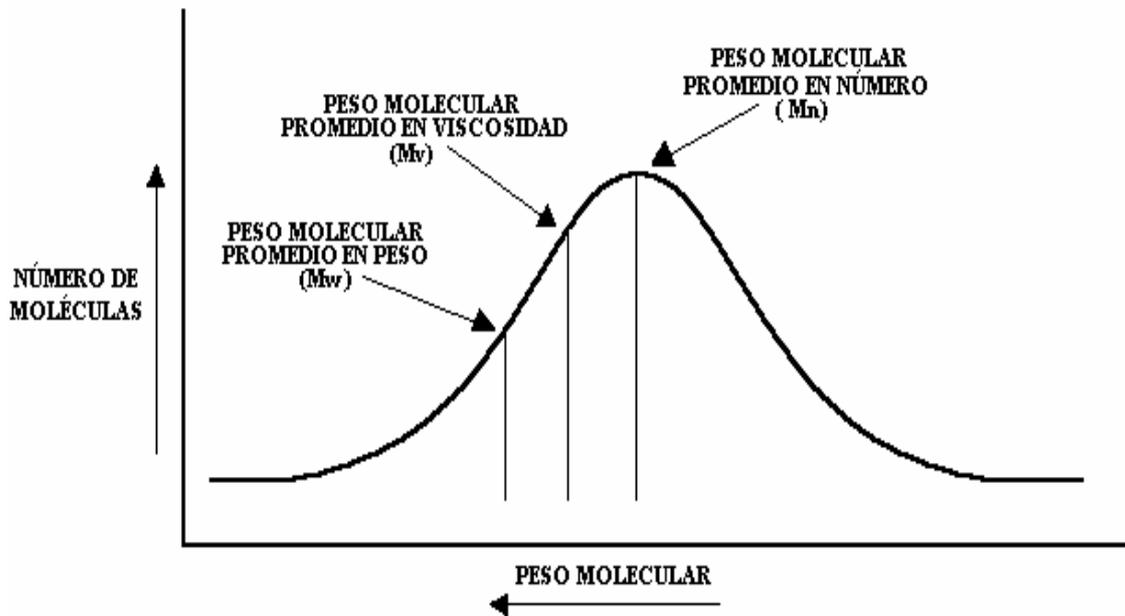


Figura III.7-1 Distribución de pesos moleculares.

La ecuación generalizada para el cálculo de la distribución del peso molecular n promedio de un material polimérico esta dada por:

$$M_n = \frac{\sum niMi}{\sum ni}$$

Donde:

M_n = Peso molecular promedio en número.

n = Número de moléculas para la especie i .

M = Peso molecular para la especie i .

III.8 Propiedades térmicas de los polímeros.

Los materiales poliméricos contienen en su estructura porciones amorfas y cristalinas, las cuales al ser sometidas al calor sufren modificaciones en sus propiedades térmicas debido a la vibración molecular, pasando de rígidos a flexibles, para los polímeros se conocen las temperaturas de fusión, transición vítrea y cristalización.

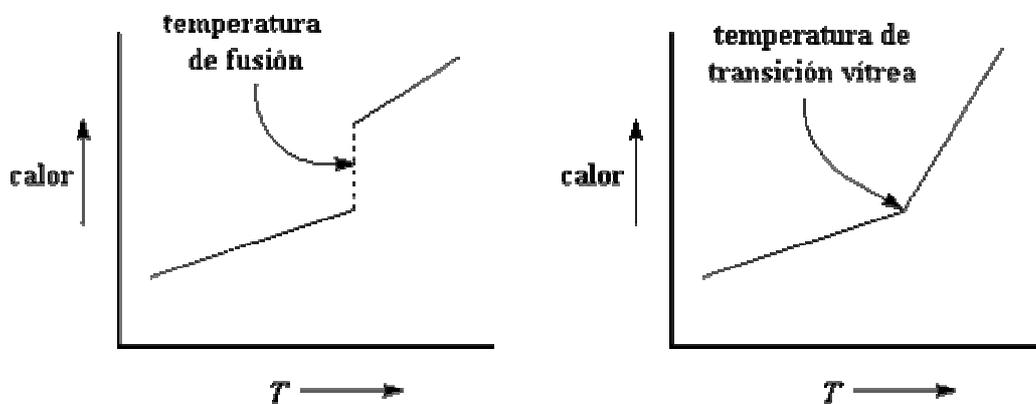
III.8.1 Temperatura de fusión. T_m

Es la temperatura a la cual el material polimérico pasa del estado sólido al líquido, las cadenas poliméricas se deslizan y se separan causando un flujo viscoso, esta temperatura, es exclusiva de los polímeros cristalinos ó en dado caso de la porción cristalina del polímero.

Al someter un polímero al calor éste incrementa su temperatura hasta llegar al punto de fusión, en donde la temperatura se mantiene constante hasta que todo el polímero se funde completamente, posteriormente la temperatura vuelve a ascender. Observar la figura III.8-1. En el punto de fusión el incremento de temperatura se detiene debido a que el sistema requiere más energía (calor latente de fusión), una vez que el polímero fundió, la temperatura comienza a ascender nuevamente, pero ahora lo hace a una velocidad más lenta, es decir, cuando un polímero cristalino funde, absorbe una cierta cantidad de calor (el calor latente de fusión) y experimenta un cambio en su capacidad calorífica a lo que se denomina transición de primer orden.

III.8.2 Temperatura de transición vítrea. Tg

Es la temperatura a la cual un material pasa del estado vítreo a un estado elástico, este cambio es aplicable únicamente a las porciones amorfas del polímero. El material se calienta elevando su temperatura a una velocidad determinada debido a su capacidad calorífica, pero cuando se alcanza la Tg, la temperatura sigue aumentando, sin detenerse, es decir, no hay calor latente de transición vítrea, como se observa en la figura III.8-1; sin embargo por encima de la Tg la temperatura no aumenta con la misma velocidad debido a que el polímero experimenta un incremento en su capacidad calorífica luego de alcanzar la transición vítrea, esta transición se denomina transición de segundo orden.



Gráficos calor vs. temperatura para un polímero cristalino (izquierda) y un polímero amorfo (derecha).

Figura III.8-1 Tm y Tg de un material polimérico.

III.8.3 Temperatura de cristalización. T_c

Por encima de la transición vítrea, los polímeros poseen una gran movilidad de sus cadenas, se contornean, retuercen y nunca permanecen en una misma posición durante mucho tiempo; al alcanzar la temperatura adecuada, el material ha ganado suficiente energía como para adoptar una posición sumamente ordenada a la cual llamamos cristal.

La temperatura de cristalización indica el momento en el cual un polímero pasa al estado cristalino, algunos materiales como el poliestireno (100 % amorfo) no poseen temperatura de cristalización debido al ordenamiento de sus cadenas.

Para la determinación de las temperaturas mencionadas en la presente tesis se pueden utilizar diversas técnicas analíticas de caracterización, tales como la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Termogravimétrico, técnicas que se explican con detalle más adelante.

III.9 Radiactividad.

La radiactividad es un fenómeno de tipo natural ó artificial, por el cual algunas sustancias ó elementos químicos son capaces de emitir partículas de manera espontánea ó radiación. La radiactividad es generada debido a la desintegración del núcleo atómico, el cual pretende alcanzar una configuración más estable. Los principales tipos de radiación son alfa, beta, gamma y neutrones; los cuales poseen la propiedad de revelar placas fotográficas, ionizar gases, producir fluorescencia y modificar cuerpos opacos a la luz ordinaria al ser atravesados.

III.10 Tipos de radiactividad

La radiactividad puede ser de tipo natural, la cual es producida por isótopos que se encuentran en la naturaleza, y de tipo artificial, la cual es provocada por transformaciones nucleares de inducción ó de tipo artificial.

III.10.1 Radiactividad natural.

En 1896 Henry Becquerel descubrió que ciertas sales de uranio emitían radiaciones espontáneamente y velaban las placas fotográficas envueltas en papel negro. Realizó ensayos con el mineral descubriendo una nueva propiedad de la materia, que recibió el nombre de radiactividad. Esta propiedad no depende de la forma física ó química en la que se encuentren los átomos del cuerpo radiactivo, sino que es una propiedad natural que radica en el interior mismo del material.

El estudio del nuevo fenómeno y su desarrollo posterior se debe casi exclusivamente a los esposos Curie, quienes encontraron otras sustancias radiactivas como el torio, polonio y radio. Marie Curie dedujo que la radiactividad es una propiedad atómica al encontrar que la intensidad de radiación emitida por el uranio era proporcional a la cantidad existente del mismo. El fenómeno de la radiactividad se origina exclusivamente en el núcleo de los átomos radiactivos.

La radiactividad es una forma de energía nuclear que consiste en que algunos átomos como el uranio, radio y torio son inestables y pierden constantemente partículas alfa, beta y gamma. Por ejemplo el uranio tiene 92 protones, pero con el tiempo los va perdiendo en forma de radiación, hasta terminar convirtiéndose en plomo estable, con 82 protones.



Cada vez que un elemento ó sustancia va perdiendo partículas alfa, estas se van liberando como un tipo de radiación, en este caso consideradas como núcleos de helio. La actividad radiactiva de los elementos es manejada por medio de series de decaimiento, como se puede observar en la figura III.10-1.

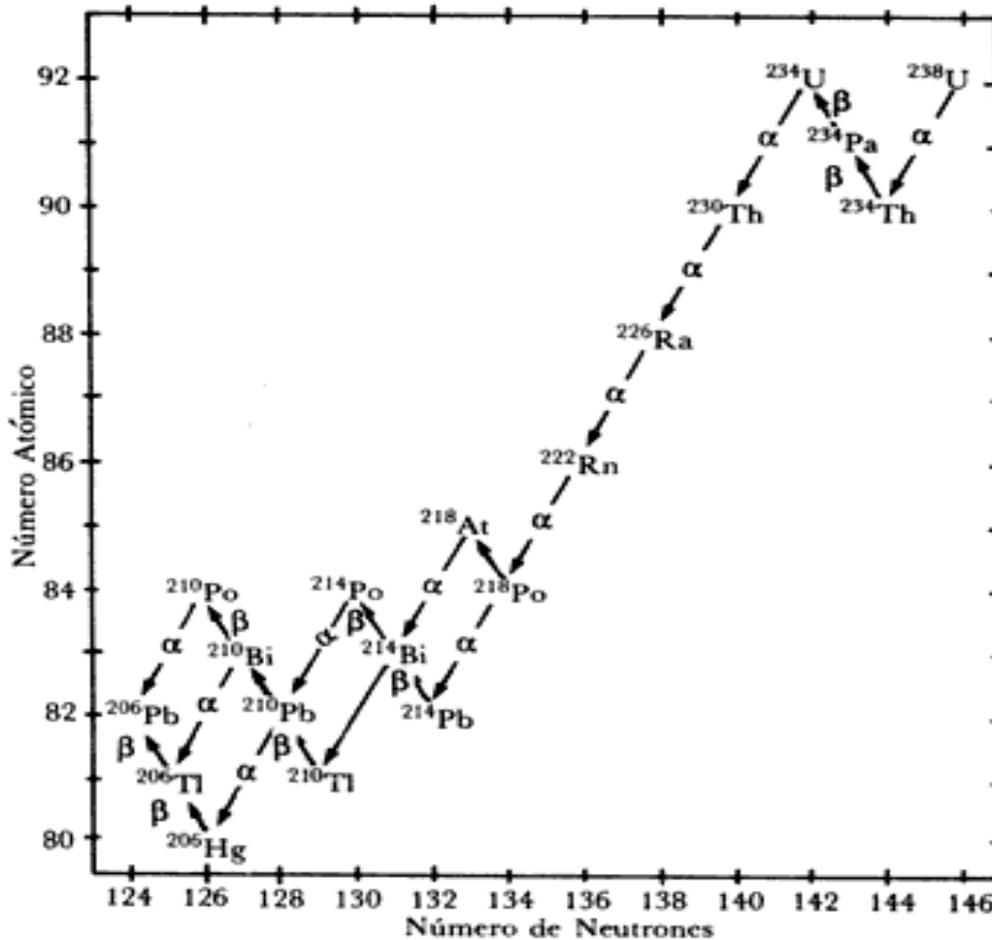


Figura III.10-1 Serie de decaimiento del Uranio 238.

Todos los decaimientos radiactivos se rigen por medio de cinéticas de primer orden, esto significa que la velocidad de decaimiento radiactivo en cualquier tiempo t considerado, está dado por:

$$\text{Velocidad de decaimiento en el tiempo } t = \lambda N$$

Donde:

λ = Constante de velocidad del primer orden.

N = Número de núcleos radiactivos para el tiempo t .

La vida media $t_{1/2}$ de un decaimiento radiactivo es el tiempo requerido para que la actividad de los materiales radiactivos disminuya a la mitad de su valor inicial, ver figura III.10-2.

La vida media para una reacción de decaimiento está regida por la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{[A]_0}{[A]_{0/2}}$$

$$t_{1/2} = \ln 2 = \frac{0.693}{\lambda}$$

Donde:

$[A]$ = Concentración del reactivo un tiempo.

$[A]_0$ = Concentración inicial del reactivo.

λ = Coeficiente de decaimiento.

Isótopo	Vida media	Desintegración
Uranio-238	4.500 millones de años	Alfa
Carbono-14	5.570 años	Beta
Cobalto-60	5.3 años	Gamma
Radón-222	4 días	Beta

Figura III.10-2 Vida media de algunos isótopos comunes.

III.10.2 Radiactividad artificial ó inducida.

Fue descubierta por los esposos Joliot-Curie, bombardeando núcleos de boro y aluminio con partículas alfa. Es producida al bombardear ciertos núcleos estables con partículas apropiadas, en donde, si la energía de estas partículas posee un valor adecuado para penetrar dentro del núcleo bombardeado, entonces forman un nuevo núcleo, que al ser inestable, comienza a desintegrarse espontáneamente en forma radiactiva.

III.11 Tipos de radiación.

El espectro electromagnético según su frecuencia y energía, se divide en radiación ionizante y radiación no ionizante.

III.11.1 Radiación ionizante.

Se extiende desde los 3×10^{15} Hz hasta por encima de 10^{27} Hz y sus características principales son:

- Los niveles de energía se incrementan debido a sus altas frecuencias.
- Posee longitudes de onda pequeñas.
- Tiene la capacidad de ionizar los medios en los que es sometida.

Los principales tipos de radiación ionizante son los rayos alfa, beta, gamma, rayos X y ondas electromagnéticas.

III.11.2 Radiación no ionizante.

Se extiende desde 0 Hz hasta aproximadamente 3×10^{15} Hz y sus características principales son:

- Los niveles de energía decrecen debido a sus bajas frecuencias.
- Posee longitudes de onda cortas.
- No provoca ionización a pesar de poseer alta intensidad.

III.12 Radiaciones emitidas por el núcleo.

Se ha comprobado que la radiación emitida por el núcleo puede ser radiación alfa, beta, gamma y emisión de neutrones, observar la figura III.12-1.

III.12.1 Radiación alfa α .

Son flujos de partículas cargadas positivamente, compuestas por dos neutrones y dos protones, pueden ser considerados como núcleos de helio. Son desviadas por campos eléctricos y magnéticos. Este tipo de radiación es poco penetrante aunque muy ionizante.

III.12.2 Radiación beta β .

Son flujos de electrones resultantes de la desintegración de los neutrones del núcleo. Son desviados por campos eléctricos y magnéticos. Este tipo de radiación es muy penetrante aunque su poder de ionización no es tan elevado como el de las partículas alfa.

III.12.3 Radiación gamma γ .

Son ondas electromagnéticas, las cuales son producidas por la transición de niveles de energía del átomo, emitidas por el decaimiento de un núcleo atómico; en algunos casos se consideran como paquetes de energía de valor constante y reciben el nombre de fotones. Debido a que este tipo de radiación no posee carga, no la afectan los campos eléctricos y magnéticos. Es la radiación más penetrante.

III.12.4 Emisión de neutrones.

Esta emisión de partículas es producida en eventos de fisión nuclear de metales pesados ó por reacciones nucleares características, donde los núcleos van perdiendo neutrones y no cambian su número atómico, pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido.

Radiación	Símbolo	Estructura	Carga
Alfa	α	2p + 2n	+2e
Beta positiva	$\beta +$	e+ (positrón)	+1e
Beta negativa	$\beta -$	e- (electrón)	-1e
Gamma	γ	Fotón	0
Neutrón	n	Neutrón	0

Figura III.12-1 Radiaciones emitidas por el núcleo.

III.13 Efecto fotoeléctrico.

Es el efecto de formación y liberación de partículas eléctricamente cargadas debido a la irradiación de la materia con luz u otra radiación electromagnética. El fotón interacciona con el medio como un paquete de energía que se absorbe por completo, dando como resultado la producción de un fotoelectrón, el cual posee las siguientes características esencialmente:

- Para cada sustancia hay una frecuencia mínima ó umbral de la radiación electromagnética por debajo de la cual no se producen fotoelectrones por más intensa que sea la radiación.
- La emisión de electrones aumenta cuando se incrementa la intensidad de la radiación incidente sobre la superficie del metal, ya que hay más energía disponible para liberar electrones.

El fotoelectrón va perdiendo energía al ser absorbido por la materia, por lo que genera ionización en esta; la energía del fotoelectrón está determinada por la siguiente ecuación:

$$E_{e^-} = E_{\gamma} - E_a$$

Donde:

E_{e^-} = Energía del fotoelectrón.

E_{γ} = Energía del rayo γ absorbido.

E_a = Energía de amarre del electrón enviado.

III.14 Efecto Compton.

Es la difusión de fotones debida a las interacciones entre la materia y radiación electromagnética, en donde un fotón de rayos X o gamma de longitud de onda λ colisiona con un electrón libre de la materia provocando la emisión de un electrón llamado “de retroceso” y de un fotón de la materia de longitud de onda λ^* . El fotón difundido pasa a propagarse en una dirección que forma un ángulo ϕ con la dirección de propagación del fotón inicial; al ser la longitud de onda λ' superior a la longitud de onda λ , la energía del fotón difundido es inferior a la del fotón incidente. Observar la figura III.14-1.

$$\lambda^* - \lambda = \lambda_c (1 - \cos \theta)$$

Donde:

λ_c = Longitud de onda Compton 0.2426nm.

λ^* = Longitud de onda dispersa.

λ = Longitud de onda de la radiación incidente.

θ = Ángulo de dispersión.

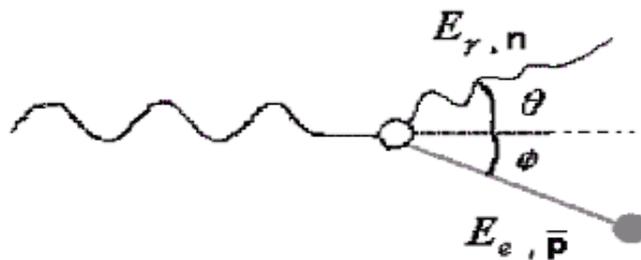


Figura III.14-1 Efecto Compton.

III.15 Leyes de Fajans y Soddy.

- I. Cuando un átomo radiactivo emite una partícula alfa, la masa del átomo resultante disminuye en 4 unidades y el número atómico en 2.
- II. Cuando un átomo radiactivo emite una partícula beta, la masa del átomo resultante no varía y su número atómico aumenta en una unidad.
- III. Cuando un núcleo excitado emite radiación gamma no varía ni la masa ni el número atómico, solo pierde una cantidad de energía $h\nu$.

III.16 Efectos de la radiación en los polímeros.

Al viajar la radiación en el vacío, esta se mueve de modo indefinido, mientras que al viajar en algún medio, es absorbida por el mismo. En un polímero puede provocar efectos tales como el entrecruzamiento de las cadenas ó la degradación del material y en muchos casos estos procesos ocurren simultáneamente.

Actualmente los trabajos sobre radiación de polímeros injertados ha progresado considerablemente debido al empleo de mejores fuentes de radiación penetrante, tales como el aparato de Van de Graaff, acelerador lineal, fuentes de radiación como el Gamma Beam Co^{60} y Cs^{137} .

III.16.1 Degradación y entrecruzamiento.

Es el proceso por el cual las cadenas ó enlaces covalentes de un polímero se rompen, generalmente las cadenas de hidrocarburos ramificados ó polímeros con enlaces repetitivos C-O son las que se rompen primero, sin embargo esto depende de la estabilidad y acomodo estructural de la molécula. La degradación de los polímeros es causada por diversos factores a los que es expuesto el material, como calor, luz, radiación, cambios bruscos de temperatura y exposición a agentes químicos, observar la figura III.16-1.

La fotodegradación es descomposición de un polímero debido a la exposición de este frente a la radiación UV, en donde el polímero absorbe luz y forma radicales libres, modificando sus propiedades.

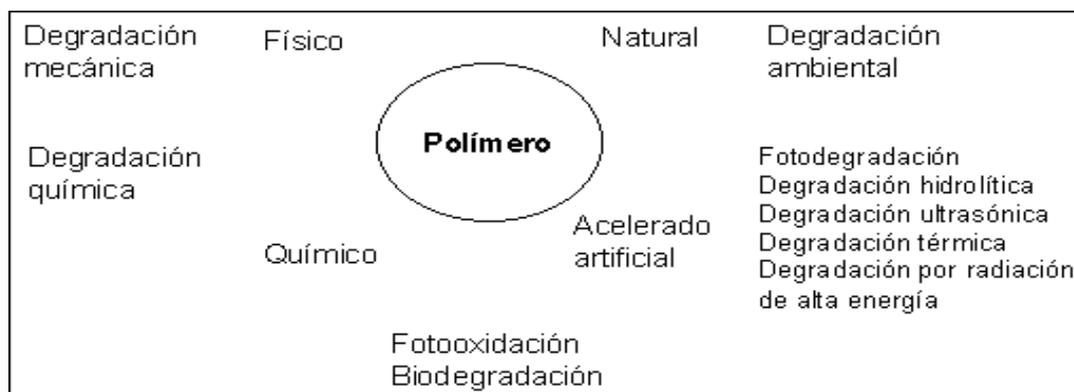


Figura III.16-1 Degradación polimérica.

El entrecruzamiento de las cadenas poliméricas predomina por su parte en los átomos de carbono que contienen un átomo de hidrógeno ó carbonos primarios.

III.16.2 Resistencia de los polímeros a la radiación.

Para que un polímero prolongue su tiempo de vida debe tener una buena resistencia a los agentes ambientales, tal como resistencia a la radiación.

Los polímeros poseen cierta estabilidad de sus propiedades al ser sometidos a la radiación, dicha estabilidad depende de la estructura de sus cadenas, los polímeros con anillos aromáticos y polímeros con doble enlace tienden a ser muy resistentes a la radiación ionizante, debido a que este tipo de estructuras facilitan la disipación de la energía absorbida, creando resonancia en la que si se pierde un electrón, se produce una redistribución de los demás electrones sin que la molécula se fragmente.

Los polímeros que están constituidos estructuralmente por enlaces como C-O, C-F y C-Si muestran una baja resistencia a la radiación ionizante por lo que se degradan fácilmente. Para prolongar el tiempo de vida de un polímero cuando es expuesto a agentes degradantes, se añaden aditivos protectores que elevan las propiedades del material. Dependiendo del agente contra el cual quiera ser protegido el material es añadido un aditivo exclusivo, existen distintos tipos de aditivos tales como estabilizantes, antioxidantes, plastificantes, antiozonantes, deslizantes y lubricantes.

III.17 Colorantes.

El ojo humano puede percibir un número limitado de colores, los cuales son originados por la absorción de radiación de longitud de onda en la región del visible en el espectro electromagnético y en algunos casos son originados por el efecto de sustancias químicas. La ecuación de Planck nos muestra que si la longitud de onda está comprendida entre 380 y 750 nm, entonces el color es visible al ojo humano.

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

Donde:

λ = longitud de onda.

h = constante de Planck.

c = constante de velocidad de la luz.

E = Energía.

Las sustancias que originan los colores son conocidas comúnmente como colorantes y pigmentos. Según la terminología industrial el concepto de colorantes es dado a los productos que contienen colorantes orgánicos puros junto con agentes reductores o de relleno que los hacen más manejables. Los colorantes son sustancias polvorosas características de color que precisan mezclarse con agentes adhesivos antes de aplicarse a una superficie; los pigmentos poseen un color ya definido, el cual, al ser aplicado a un sustrato forma una capa de color, sin embargo no es absorbido por el sustrato como los colorantes.

Los Colorantes son clasificados a grandes rasgos de la siguiente manera:

- Pigmentos.
- Pinturas.
- Tintas.
- Colorantes directos.
- Colorantes dispersos.
- Colorantes ácidos.
- Colorantes básicos.

Existen diversos factores que afectan la estabilidad de un colorante, algunos de estos factores son:

- Radiación.
- Altas temperaturas.
- pH.
- Agentes óxido-reductores.
- Impurezas.
- Tiempo de uso.

III.18 Cromóforos.

La palabra cromóforo proviene de las raíces griegas chromos que significa color y foros que significa soporte. Los cromóforos son sustancias que proporcionan color y absorben luz, para que un cromóforo suministre color a un sustrato es necesaria la existencia de la especie auxócromos que es la sustancia encargada de fijar el color e intensificar la labor del cromóforo.

Los cromóforos son grupos insaturados que contienen en su estructura enlaces como C=C, C≡C, C=O, N=N, N≡N, NO₂, los cuales poseen electrones resonantes que experimentan transiciones n→π* y π→π* correspondientes a 150-200 nm y son responsables de la absorción de la radiación.

Los colorantes azoicos son los más comunes, provienen del grupo Azo (N=N), el cual da origen a diversos colores como amarillo, rojo, naranja, café y azul. Los colorantes azoicos, absorben la radiación en la región del ultravioleta, alrededor de 360 nm. Al irradiarlos en fase vapor se descomponen produciendo N₂ y radicales libres; sin embargo, al irradiarlos en solución se isomerizan cambiando su estructura de trans a cis, lo cual provoca que el material adquiera propiedades fotocromicas y pueda absorber radiación a diferentes longitudes de onda.

El cromóforo utilizado en la esterificación del copolímero de injerto de la presente tesis (PET-g-cloruro de acrililo) fue el Rojo Disperso 1, el cual pertenece al grupo de colorantes azoicos tal como se observa en la figura III.18-1. Cuando el Rojo Disperso 1 es sometido a radiación, puede formar isómeros que cambian su estructura pasando de trans a cis, a dosis altas de radiación sufre forma N₂.

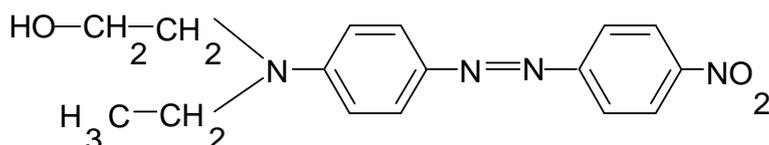


Figura III.18-1 Estructura del Rojo Disperso 1.

III.19 Métodos para injertar mediante radiación gamma.

Cuando un material polimérico es irradiado, se crean sitios activos en su estructura, que conducen a numerosos procesos químicos, como la obtención de los copolímeros de injerto. El injerto inducido por radiación puede ser obtenido por medio de sustratos tales como fibras ó películas poliméricas que contienen al monómero utilizado como matriz en fase líquida ó vapor.

Los métodos más conocidos y utilizados para obtener injertos inducidos por radiación gamma son:

- Irradiación directa.
- Irradiación directa en presencia de vapor.
- Preirradiación oxidativa.
- Preirradiación.

III.19.1 Irradiación directa.

En este método se pone en contacto la película polimérica que se desea injertar con el monómero disuelto en un disolvente adecuado, el disolvente no debe presentar efectos secundarios con el material al llevar a cabo la irradiación, se elimina el oxígeno presente en el sistema, se efectúa la irradiación película-monomero-disolvente y se obtiene finalmente el copolímero de injerto. Observar las figuras III.19-1 y III.19-2. En algunas ocasiones existe la formación de homopolímero, el cual puede contrarrestarse añadiendo un inhibidor, variando la intensidad de radiación ó la concentración de monómero.

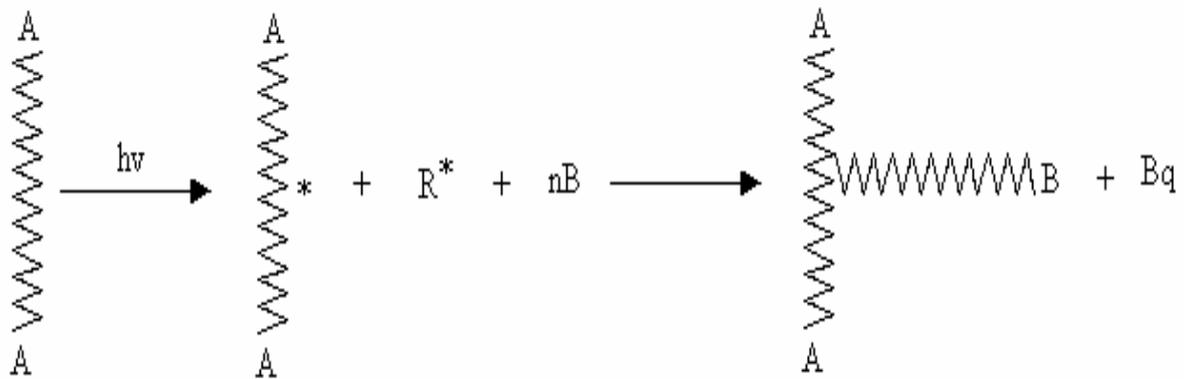


Figura III.19-1 Mecanismo para la irradiación directa.

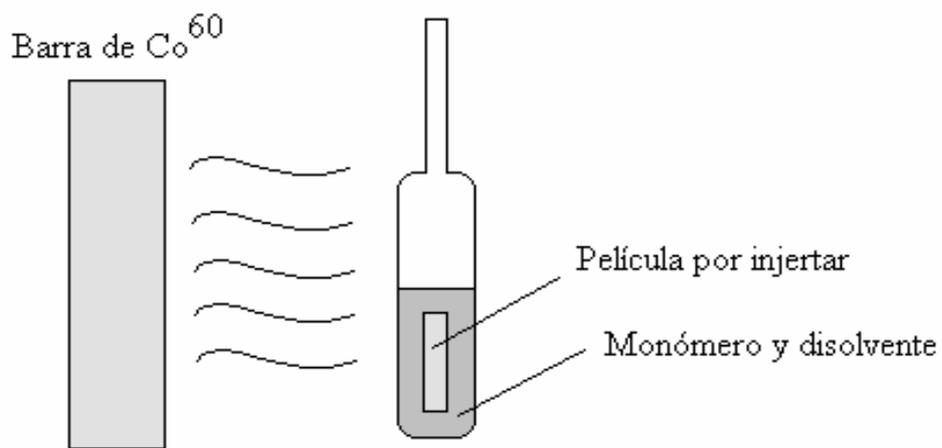


Figura III.19-2 Irradiación directa.

III.19.2 Irradiación en presencia de vapor.

Este método emplea una ampolleta diseñada de tal manera que la película que se desea injertar no está en contacto con el monómero en solución; observar la figura III.19-3. Se elimina el oxígeno presente en el sistema, se coloca la ampolleta en un dispositivo de plomo cubriendo de manera blindada únicamente al monómero, permitiendo así que la radiación ionizante incida sobre la película, la cual entra en contacto con los vapores del monómero provocando la formación del injerto. El mecanismo de injerto en este caso es igual al observado en el método de irradiación directa en la figura III.19-1, en el cual el material polimérico de la película es excitado creando sitios activos que son ocupados por el monómero y forman copolímero de injerto.

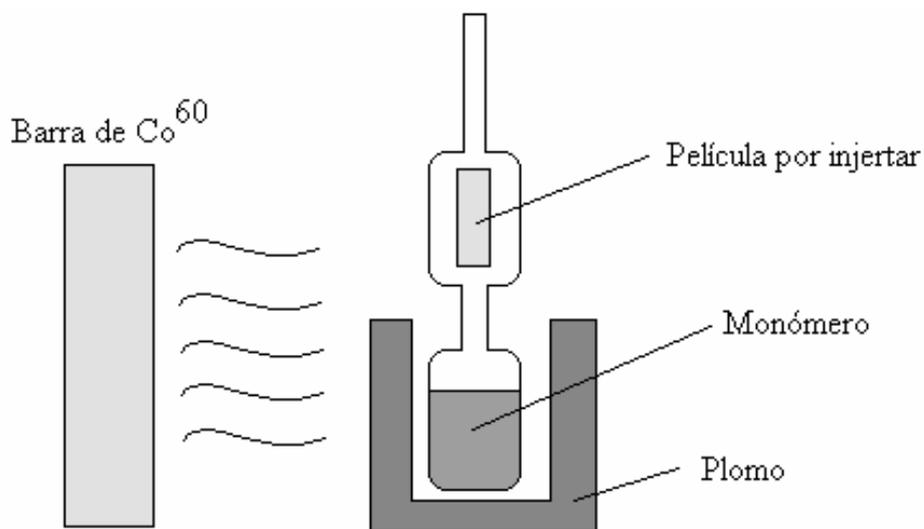


Figura III.19-3 Irradiación directa en presencia de vapor.

III.19.3 Preirradiación oxidativa.

En este caso, se lleva a cabo una irradiación previa de la película en presencia de aire, la cual después de ser irradiada, se pone en contacto con una solución monómero-disolvente, se somete a calentamiento durante un tiempo de reacción de 1 a 24 h para la formación radicales libres provenientes de los peróxidos, los cuales provocan la iniciación de la polimerización entre el monómero y el material por injertar. La figura III.19-4 muestra el mecanismo de reacción. En este método se pueden variar parámetros tales como la temperatura de injerto, el tiempo de reacción, concentración de monómero y dosis de preirradiación.

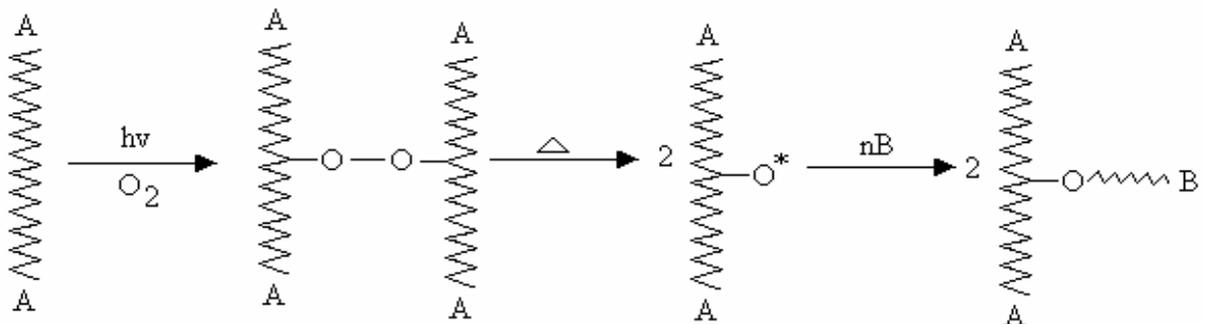


Figura III.19-4 Mecanismo para la preirradiación oxidativa.

III.19.4 Preirradiación.

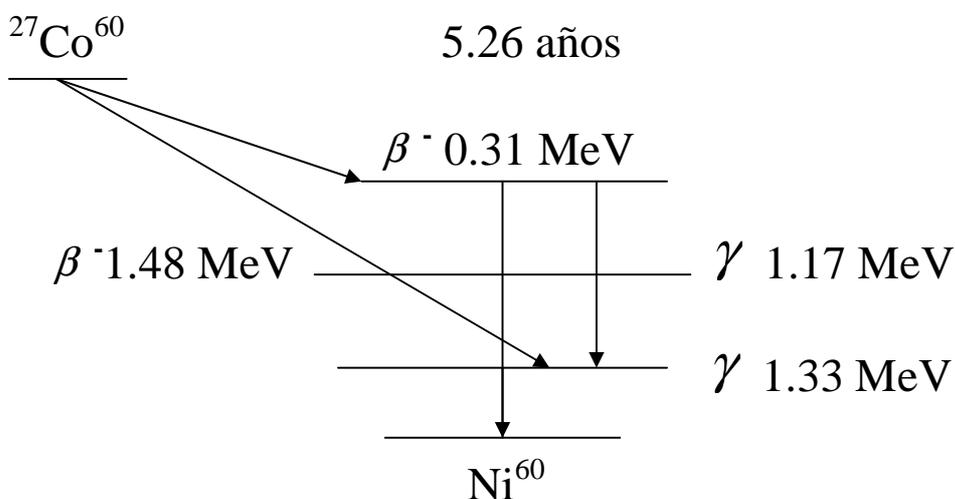
Este método se basa en irradiar la película polimérica a vacío ó en una atmósfera inerte, a continuación se pone en contacto el monómero en solución sin perder el vacío ó la atmósfera inerte, se somete a calentamiento el sistema evitándose la formación de homopolímero ya que los radicales libres se forman únicamente en la película.

III.20 Efecto del espesor.

El incremento del injerto en el proceso de copolimerización depende de la difusión del monómero en la película, éste efecto se relaciona directamente con el espesor del material, el cual tiene como resultado una reducción de la velocidad de injerto para películas gruesas en comparación con películas delgadas.

III.21 Fuente de radiación Co^{60} .

El cobalto 60 es un radioisótopo que se caracteriza por emitir energía ionizante en forma de rayos gamma, es obtenido a partir de cobalto 59 al ser expuesto frente a un flujo de neutrones por medio de la reacción $\text{Co}^{59} (n, \gamma)$. El ICN UNAM, cuenta con una fuente de Co^{60} (Gamma Beam 651 PT, Nordion International Inc.), observar la figura III.21-1. La desintegración radiactiva de cada núclido para el cobalto, se representa mediante el siguiente esquema de decaimiento:



La unidad manejada en el sistema internacional de unidades (SI) para la dosis de radiación absorbida es el gray Gy, el cual define la energía depositada por unidad de masa independientemente del material irradiado, $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/Kg} = 100 \text{ rad}$. Para la actividad radiactiva o desintegración nuclear la unidad manejada en el SI es el Curie Ci, $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10}$ núcleos por segundo ó 3.7×10^{10} Bequerel Bb. El Gamma Beam del ICN, UNAM mostró una actividad nuclear en Mayo de 2005 de $25,000 \text{ Ci} = 9.25 \times 10^{14} \text{ Bq}$.

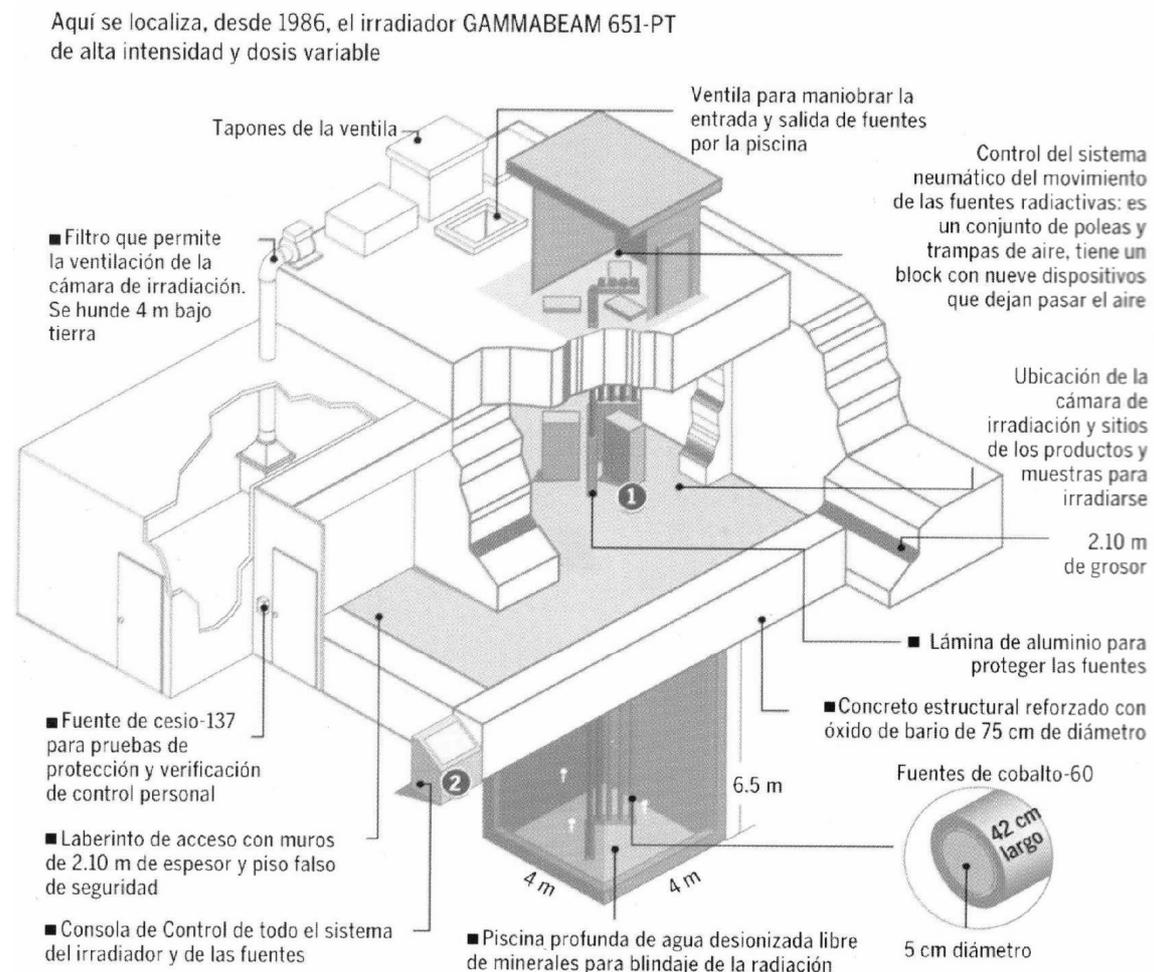


Figura III.21-1 Fuente de irradiación de Co^{60} ICN, UNAM.

III.22 Espectroscopia.

Es la ciencia encargada de estudiar a la radiación electromagnética emitida ó absorbida por un material, además es una herramienta insustituible para la identificación y caracterización de los compuestos por medio del análisis de los espectros correspondientes.

III.23 Espectro electromagnético.

El espectro electromagnético se divide en fajas que representan regiones características en términos de los procesos físicos, observar la figura III.23-1. Dependiendo de la región del espectro, se trabaja con cierta energía, longitud y frecuencia de onda.

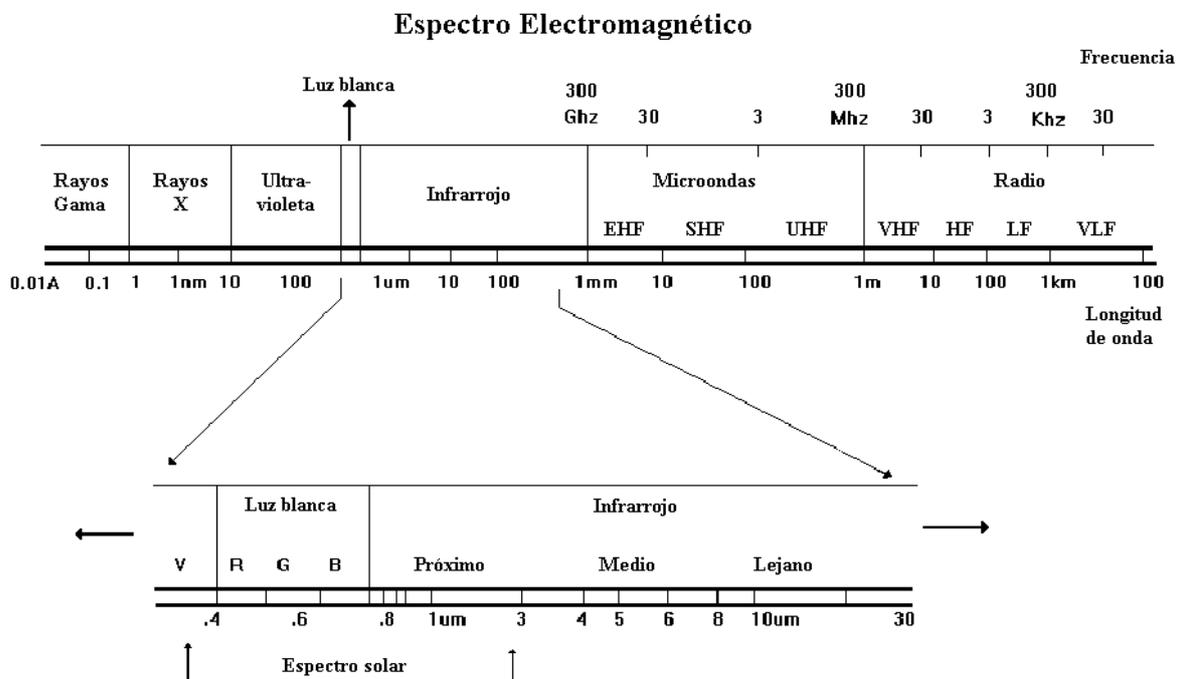


Figura III.23-1 Espectro electromagnético.

Ondas de radio.

Se caracterizan por bajas frecuencias y grandes longitudes de onda de 1m en adelante. Son utilizadas para la comunicación a larga distancia, ya que además de ser poco atenuadas por la atmósfera, son reflejadas por la ionosfera propiciando una propagación de largo alcance.

Microondas.

Se sitúan en el rango de 1mm a 1m de longitud de onda, en este rango del espectro electromagnético pueden desarrollarse dispositivos llamados radares, capaces de producir radiación electromagnética altamente concentrada.

Infrarrojo.

Engloba la radiación con longitudes de onda de 0.75 μm a 1.0mm. La radiación infrarroja es fácilmente absorbida por la mayoría de las sustancias y es de gran importancia en la tecnología de percepción remota.

Visible.

Es definida como la radiación capaz de producir la sensación de visión para el ojo humano. Está comprendida entre 380nm a 750nm de longitud de onda. Importante para la percepción remota, ya que las imágenes obtenidas en este rango generalmente presentan una excelente correlación con la experiencia visual del intérprete, tal como la percepción de los colores en el ojo humano.

Ultravioleta.

Extensa franja del espectro electromagnético comprendida entre 10 nm a 400 nm de longitud de onda. Las películas fotográficas son más sensibles a la radiación ultravioleta, que a la luz visible, esta franja es utilizada para la detección de minerales por luminiscencia.

Rayos X.

Son generados por el frenado de electrones de alta energía., se encuentran en la región del espectro electromagnético de 1 \AA a 10 nm de longitud de onda. Al estar constituidos por fotones de alta energía, los rayos X son altamente penetrantes, siendo una poderosa herramienta en la investigación sobre la estructura de la materia.

Rayos gamma.

Son los rayos más penetrantes de las emisiones de sustancias radioactivas, están comprendidos a longitudes de onda menores a 1 \AA . No existe en principio, límite superior para la frecuencia de las radiaciones gamma, aunque se encuentre aún una franja superior de frecuencias para la radiación, conocida como rayos cósmicos. Al igual que los rayos X, los rayos gamma son de gran importancia en la investigación sobre la estructura de la materia y en la ionización de medios debido a su poder altamente penetrante.

III.24 Espectrofotometría.

Rama de la ciencia que utiliza modelos matemáticos para cuantificar la presencia de una especie absorbente mediante equipos físicos; cuando una muestra absorbe luz, la potencia radiante del haz de luz incidente disminuye, por lo cual se evalúa como energía por segundo por unidad de área del haz de luz. A grandes rasgos un espectroscopio consiste en un dispositivo que posee una fuente de radiación, la cual es dirigida hacia una muestra que se espera absorba parte del haz emitido por la fuente; el resultado es detectado mediante un circuito que produce una señal eléctrica, es decir, se hace pasar el haz de luz por un monocromador (un prisma, una rejilla de difracción ó un filtro) para aislar el haz a una sola longitud de onda, atravesar la muestra y finalmente se envía la señal a un registrador. Observar la figura III.24-1. La ecuación fundamental que se aplica en espectrofotometría es la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon bc$$

Donde:

A = Absorbancia del material.

ε = Absortividad molar ó coeficiente de extinción.

b = Longitud de trayectoria óptica.

c = Concentración de la muestra.

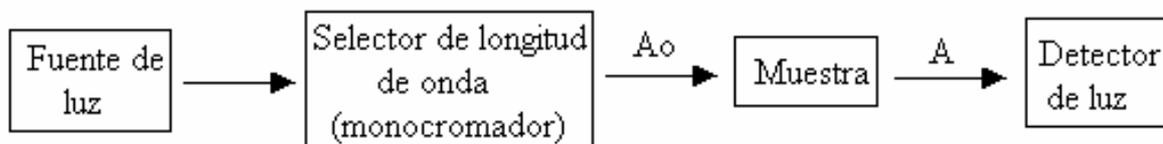


Figura III.24-1 Principio de medición de espectrofotometría.

III.24.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR).

Esta técnica permite detectar la presencia de impurezas en el analito ó muestra analizada, es posible cuantificar el número de enlaces presentes en la muestra, conociendo previamente la absorptividad asociada al tipo de enlace correspondiente, ya que cada compuesto químico tiene asociado un espectro infrarrojo característico, en el cual los máximos de absorción corresponden a determinadas energías de vibración de los enlaces químicos presentes (tensión, flexión y torsión), por tanto, también sirve para distinguir grupos funcionales, así como para la identificación de sistemas poliméricos específicos.

Los espectros de infrarrojo de las muestras pueden ser registrados en modo de transmitancia ó absorbancia, para lo cual se dispone de accesorios para el análisis de muestras en polvo ó sólidas a diferentes tamaños y en forma de película sobre un sustrato transparente como silicio pulido por ambas caras ó un monocristal de bromuro de potasio. Para la cuantificación de los espectros IR es necesario situar en el recorrido del haz de referencia al sustrato sin depósito ó bien, una pastilla de bromuro de potasio con el objeto de compensar la transmitancia ó absorbancia correspondiente al soporte del analito que se estudia.

III.24.2 Espectroscopia de Ultravioleta (UV).

Utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 10 nm y los 800 nm, por lo que utiliza la faja del UV-Visible, posee el efecto de producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y moleculares en la materia orgánica. La espectroscopia de ultravioleta utiliza los mismos principios de la espectrofotometría, en este caso, para el estudio del analito solo se elige una longitud de onda específica ó región de trabajo, la cual está comprendida entre la región del espectro electromagnético del UV-Visible.

Para la películas injertadas con cromóforos, los máximos de absorción presentes en los resultados se deben a los cromóforos presentes en el material polimérico ya que son los encargados de absorber el haz de luz emitido por la fuente del equipo, para caracterizar dichas absorciones además de la longitud de onda máxima para cada absorción presente en el analito, debemos recordar la ley de Lambert-Beer, presentada en la sección III.24.

III.25 Análisis Termogravimétrico (TGA).

Mediante este análisis son registrados los cambios másicos de una muestra en función de la temperatura ó del tiempo de calentamiento, para lo cual, se utiliza el equipo que se observa en la figura III.25-1. Existen dos maneras de llevar a cabo el proceso de calentamiento dinámica e isotérmica. En el proceso dinámico varia la temperatura y la velocidad de calentamiento, mediante una atmósfera fija; en el proceso isotérmico se mantiene la temperatura fija mientras se varia la atmósfera y el tiempo de calentamiento, los dos procesos se efectúan con reflujo programado de un gas apropiado. Mediante el análisis termogravimétrico se detectan y cuantifican las temperaturas en las que se descomponen las sustancias estudiadas. El proceso de análisis está regido por la siguiente ecuación:

$$G = \frac{100Dm}{m_o}$$

Donde:

G = Porcentaje de perdida de masa.

Dm = Perdida de masa en la muestra.

m_o = Masa inicial de la muestra.

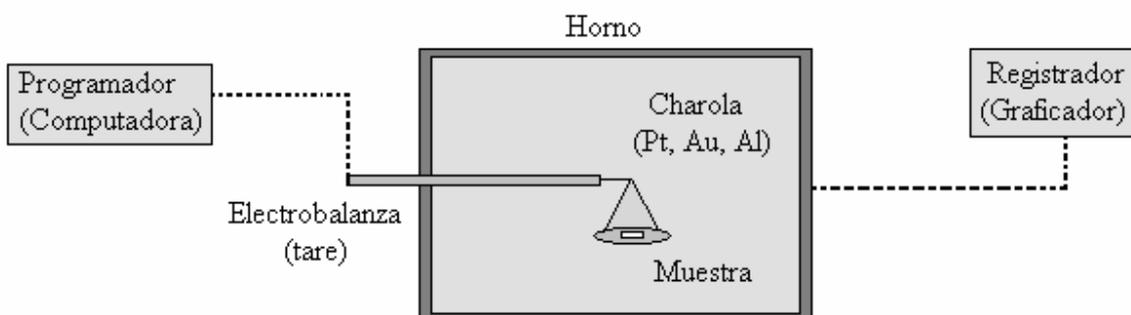


Figura III.25-1 Equipo para TGA.

III.26 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Por medio de este análisis se mide la absorción de calor en una muestra durante un periodo de calentamiento en donde se va incrementando la temperatura (proceso dinámico), ó durante un periodo de calentamiento a temperatura fija (proceso isotérmico). Mediante este análisis se detectan transiciones físicas ó químicas acompañadas por una entalpía; el calentamiento se produce en un horno provisto de un sensor, que permite medir la diferencia entre flujos de calor de la muestra y un crisol de referencia; se utiliza una pequeña cantidad de material, aproximadamente 2 mg, junto con una muestra de referencia como patrón de comparación, teniendo una atmósfera específica dentro del horno. Mediante el uso de esta técnica se pueden determinar propiedades tales como temperaturas de transición vítrea, cristalización, fusión, conductividad térmica, calor específico y emisividad térmica.

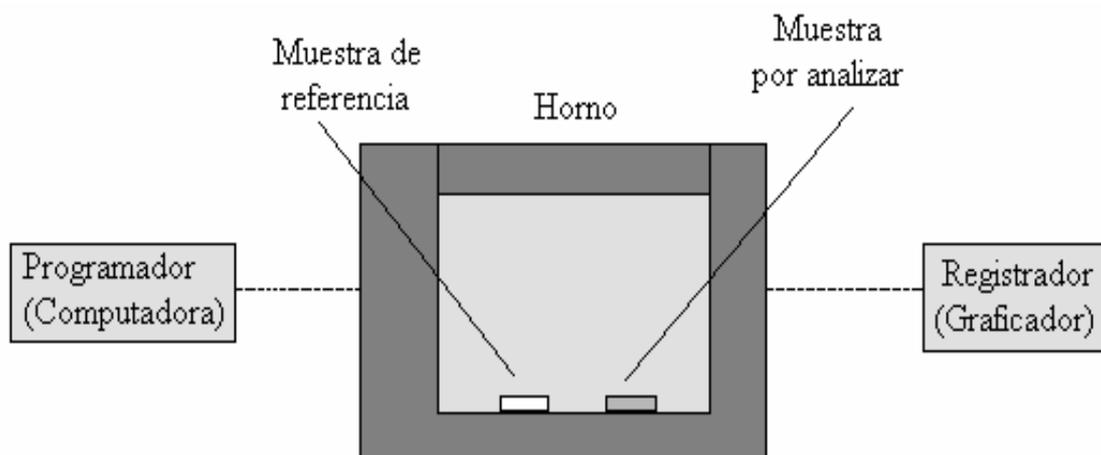


Figura III.26-1 Equipo para DSC.

III.27 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

Es un instrumento mecano-óptico que al analizar una muestra es capaz de registrar continuamente la altura sobre la superficie por medio de una sonda piramidal, la cual va acoplada a un sensor microscópico que actúa al efecto de las fuerzas de 200 μm de longitud (cantilever), observar la figura III.27-1. La fuerza atómica del sensor detecta cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra y registra la flexión del sensor mediante un haz del láser reflejado en un fotodetector, la muestra es desplazada tridimensionalmente mediante un sistema auxiliar eléctrico, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie desplazándose unos nanómetros en cada sitio, obteniendo así los píxeles de la imagen; cuando estos son alineados de forma cronológica se produce la grabación del proceso. La resolución obtenida es de menos de 1 nm, la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de veces.

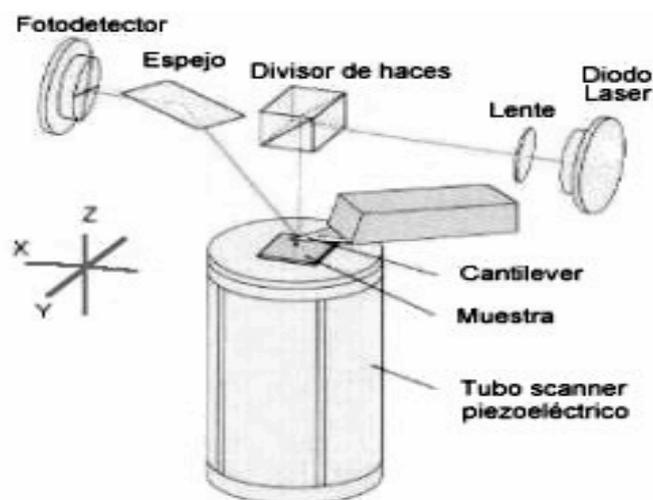


Figura III.27-1 Sistema del microscopio AFM.

III.28 Dosimetría

La dosimetría es la disciplina encargada de la medición y control de la energía radiante; dentro de los diversos usos de la dosimetría se encuentran el procesamiento y modificación de los materiales poliméricos, esta disciplina se encuentra delimitada por altas dosis de radiación y por el carácter tecnológico e industrial de los procesos.

El factor principal que ha motivado al desarrollo de la dosimetría, es la acelerada expansión de la química de los polímeros. El proceso por irradiación de los polímeros es un campo recientemente desarrollado que consiste en exponer un material de manera intencionada frente a la radiación, teniendo como objetivo provocar cambios químicos, físicos y biológicos en una muestra.

En los procesos de irradiación de polímeros se maneja radiación electromagnética y el flujo de electrones, la energía máxima permitida para estos procesos es de 5 MeV para fotones y 10 MeV para electrones; existen diversos radionúclidos, los más utilizados como fuentes de radiación debido a la eficiencia de emisión fotónica y penetración de los electrones, son el Cs^{137} que decae al isótopo Ba^{137} emitiendo radiación gamma 0.66 MeV de energía y con un periodo de semidesintegración de 30 años y el Co^{60} que decae al isótopo Ni^{60} emitiendo dos cuantos de radiación gamma con energía de 1.17 y 1.33 MeV y con un periodo de semidesintegración de 5.26 años.

La magnitud física de mayor relevancia para la dosimetría es la dosis de absorción, definida como la diferencia de energía (dE) impartida por la radiación a una cantidad infinitesimal de materia (dm); La dosis de absorción está relacionada directamente con los cambios que se producen en el material irradiado y está regida por el siguiente modelo matemático:

$$D = dE / dm$$

Donde:

- D - Dosis de Absorción.
- dE - Energía de radiación cedida.
- dm - Masa del material irradiado.

La detección y medición de la dosis de absorción, puede realizarse mediante un dosímetro, el cual consiste en un sistema físico ó químico que al ser irradiado adquiere un cambio cuantitativo, reproducible y comparable; la energía absorbida por el sistema no es igual a la absorbida en el medio y la absorbida por el material irradiado, por lo que el sistema debe ser calibrado, permitiendo entonces la comparación entre las dos energías absorbidas. Un dosímetro como sistema físico puede presentar cambios en la temperatura, color y conductividad eléctrica; Un dosímetro como sistema químico puede presentar cambios estructurales, de óxido-reducción y de pH; el objetivo primordial de la dosimetría es el desarrollo de un dosímetro ideal, el cual se pretende que sea de fácil manejo, económico, exacto y preciso en las mediciones que se realicen con el mismo.

Las teorías utilizadas para la comparación entre las dosis de absorción del medio y el sistema dosimétrico han sido desarrolladas por Burlin y Horowitz, los cuales introducen factores de corrección:

$$DM = f DS$$

Donde:

DM - Dosis absorbida en el material.

DS - Dosis en el sensor.

f - Factor de corrección.

El factor de corrección f depende directamente del espesor del material irradiado y del error experimental, las fuentes irradiación de Co^{60} , Cs^{137} y las lámparas tal como la de luz ultravioleta son factores importantes que pueden utilizarse en la calibración de los dosímetros disponiendo de una muestra de referencia ó elemento de comparación tal como un patrón de dosis de absorción.

CAPÍTULO IV
MECANISMO DE REACCIÓN

MECANISMO DE REACCIÓN

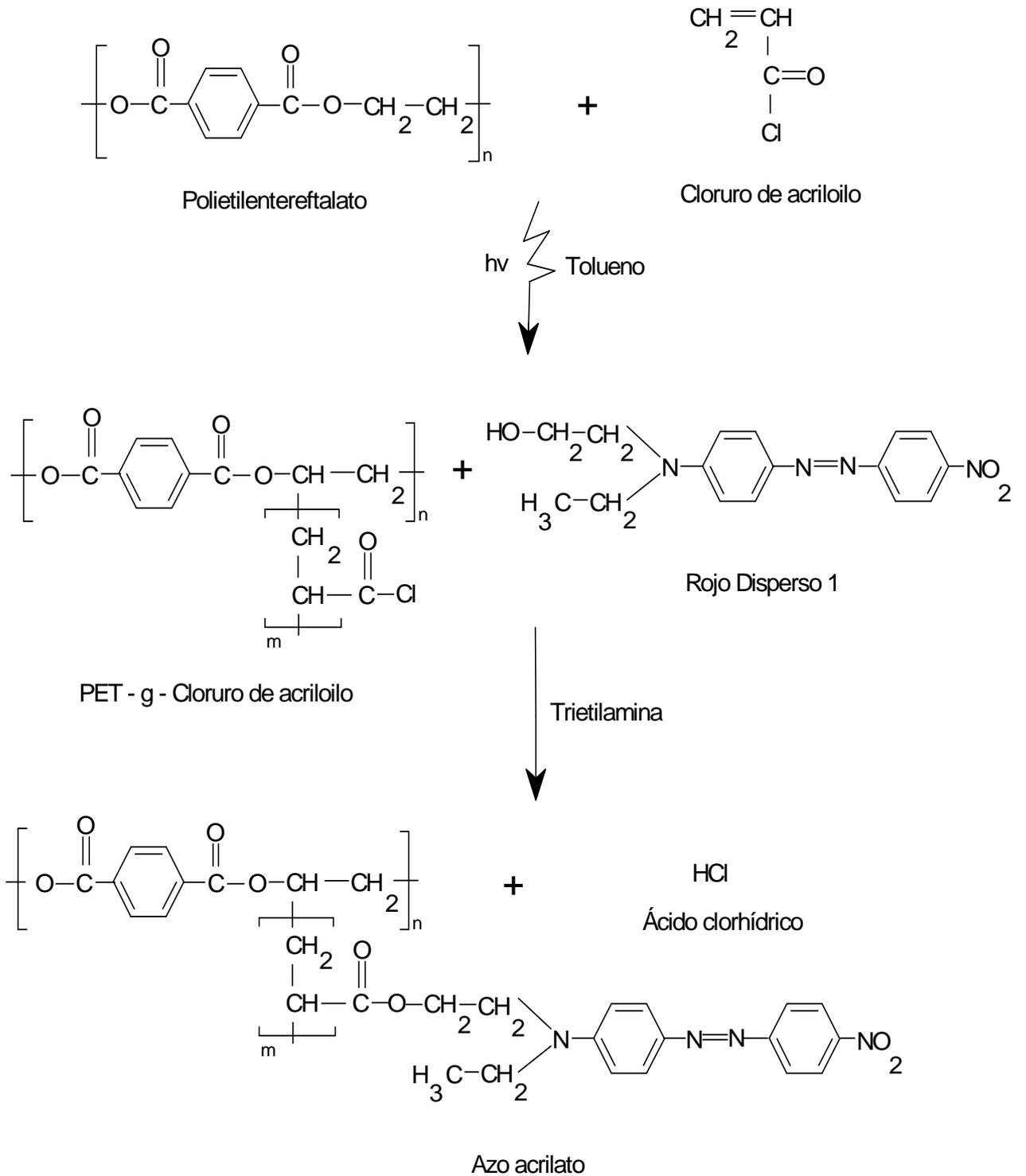
IV.1 Síntesis del copolímero de injerto.

Como primera etapa para obtener el copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo se irradió el PET mediante radiación ionizante (gamma) en presencia del cloruro de acrililo disuelto en tolueno; el PET cumple la función de matriz polimérica en donde se lleva a cabo el injerto; el cloruro de acrililo va desplazando hidrógenos en los carbonos primarios de las cadenas del PET debido al efecto de la radiación recibida, la cual forma radicales libres en el PET y estos atacan a su vez a los enlaces C=C del cloruro de acrililo formando como resultado el copolímero de injerto.

IV.2 Esterificación con Rojo Disperso 1.

La segunda etapa consiste en esterificar con el cromóforo Rojo Disperso 1 al copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo, se elige el Rojo Disperso 1 para la esterificación ya que siendo este un compuesto cromóforo conserva sus propiedades fotocromicas en el producto final de la esterificación, lo cual es uno de los objetivos planteados en el proyecto. Mediante la reacción de esterificación del copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo con el Rojo Disperso 1 se obtiene como producto final un azo acrilato, capaz de absorber energía radiante debido a que posee electrones resonantes en su estructura. El mecanismo de reacción en sus dos etapas es el siguiente:

IV.3 Mecanismo de reacción.



CAPÍTULO V
DESARROLLO EXPERIMENTAL

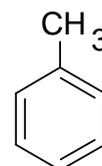
DESARROLLO EXPERIMENTAL

V.1 Material.

Para llevar a cabo la síntesis y esterificación del copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo con Rojo Disperso 1, se necesitaron los siguientes compuestos químicos:

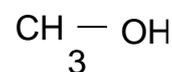
Tolueno.

Fórmula química:	C ₇ H ₈ .
Peso molecular:	92 g/gmol.
Pureza:	99.9 %.
Densidad:	0.86 g/ml.
Estado físico:	Líquido.
Punto de ebullición:	111 °C a 1 atm.
Toxicidad:	No inhalar.
Adquirido de J. T. Baker.	

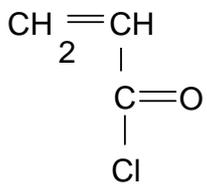


Metanol.

Fórmula química:	CH ₄ O.
Peso molecular:	32 g/gmol.
Pureza:	99.9 %.
Densidad:	0.79 g/ml.
Estado físico:	Líquido.
Punto de ebullición:	65 °C a 1 atm.
Toxicidad:	No ingerir, no inhalar.
Adquirido de J. T. Baker.	



Cloruro de acrililo.

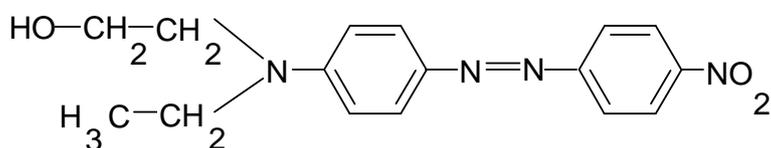
Fórmula:	C_3H_3ClO .	
Peso molecular:	90.5 g/gmol.	
Pureza:	96 %.	
Densidad:	1.12 g/ml.	
Estado físico:	Líquido.	
Punto de ebullición:	73 °C a 1 atm.	
Toxicidad:	Muy irritante, lacrimógeno.	

Adquirido de Aldrich.

Rojo Disperso 1.

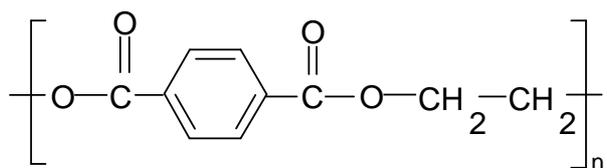
Fórmula:	$C_{16}H_{18}N_4O_3$.
Peso molecular:	314.34 g/gmol.
Pureza:	98 %.
Densidad:	1.114 g/ml.
Estado físico:	Sólido.
Punto de fusión:	180.6 °C a 1 atm.

Adquirido de Aldrich.



Polietilentereftalato.

Fórmula química:	$(C_{10}H_8O_4)_n$
Temp. transición vítrea:	77.5 °C.
Temp. de cristalización:	152.7 °C.
Temp. de fusión:	248.7 °C.
Estado físico:	Sólido.
Área de película:	1x5 cm ² .
Espesor de película:	0.25 mm.
Toxicidad:	Poco irritante.
Adquirido de Goodfellow.	



V.2 Tratamiento previo del material.

V.2.1 Purificación del cloruro de acrilóilo.

Previamente a la síntesis del copolímero de injerto, fue necesario purificar el cloruro de acrilóilo para eliminar cualquier inhibidor e impurezas contenidas en el mismo.

La purificación del cloruro de acrilóilo se llevó a cabo mediante una destilación a presión reducida, observar la figura V.2-1; debido a que el cloruro de acrilóilo es un compuesto lacrimógeno, la destilación fue realizada en campana con extracción, en la cual se colocó el monómero en un matraz de bola equipado con un agitador magnético, el matraz a su vez fue colocado en un baño maría a una temperatura de 55 °C; al comenzar a destilar, el monómero registró una temperatura de 26 °C.

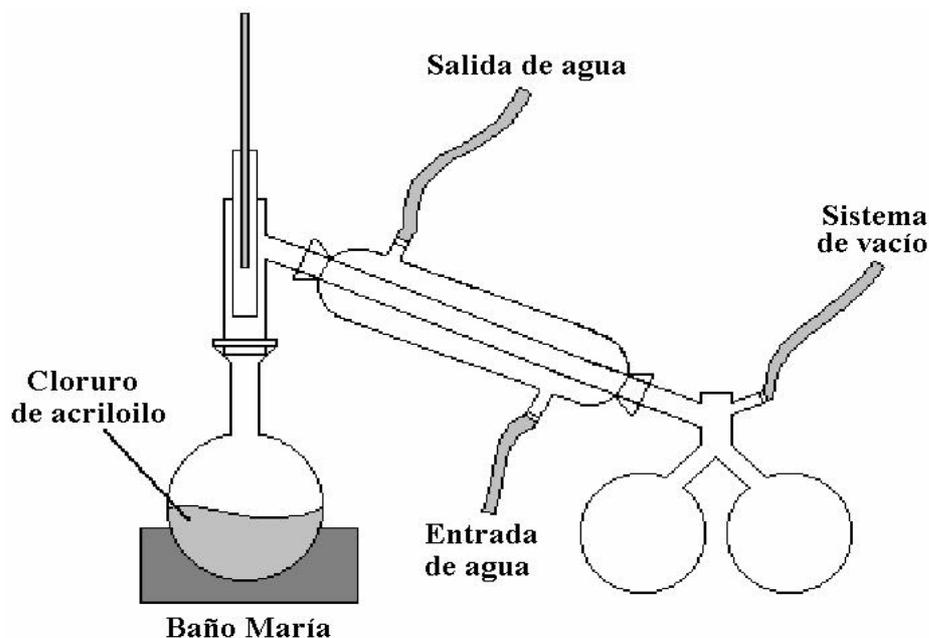


Figura V.2-1 Equipo de destilación a presión reducida.

V.2.2 Preparación de las películas de PET virgen.

Las películas de PET fueron cortadas previamente a una área específica de $1 \times 5 \text{ cm}^2$ y 0.25 mm de espesor, posteriormente fueron lavadas con metanol durante 24 h para eliminar la humedad e impurezas tales como polvo, grasa u otros agentes que pudieran inhibir la reacción de síntesis del copolímero de injerto, como alternativas para lavar las películas se pueden emplear acetona ó etanol, ya que estos disolventes no modifican ó degradan al PET.

El procedimiento llevado a cabo para el lavado de las películas fue el siguiente: se introdujeron las películas de PET en un frasco de vidrio con su respectivo tapón, utilizando como disolvente metanol, proporcionando agitación magnética continua durante un periodo de 24 h, una vez transcurrido el tiempo de lavado se secaron las películas por medio de vacío y finalmente se pesaron en una balanza analítica.

V.2.3 Otros materiales.

Los compuestos tales como el Rojo Disperso 1, metanol y tolueno se utilizaron tal como fueron recibidos en el laboratorio, teniendo como propiedades las antes mencionadas en el apartado V.1.

V.3 Secuencia experimental.

La parte experimental de este trabajo fue desarrollada en el laboratorio de macromoléculas del Instituto de Ciencias Nucleares ICN-UNAM. Para lo cual se llevaron a cabo las siguientes actividades:

- ✓ Se pesaron las películas de PET preparadas previamente en el apartado V.2.2 mediante una balanza analítica.
- ✓ Se introdujeron las películas de PET en ampolletas de vidrio Pyrex, formadas por un tubo de ensaye unido por la boquilla a otro tubo de menor diámetro con un largo de 10 a 15 cm mediante calor y cuidando no dañar la película. Observar la figura V.3-1.
- ✓ Se agregó a las ampolletas cloruro de acrililo a una concentración conocida mediante una pipeta, utilizando como disolvente tolueno.
- ✓ Las ampolletas fueron desgasificadas colocándolas dentro de un frasco Dewar con nitrógeno líquido, el cual hace que la disolución se congele; se abrieron las llaves del sistema de vacío, eliminando así el oxígeno contenido en el sistema, se cerraron las llaves, posteriormente se introdujeron las ampolletas en agua a temperatura ambiente para descongelar la disolución, el procedimiento fue repetido en varias ocasiones hasta eliminar por completo el oxígeno, lo cual concluye cuando ya no aparecen burbujas en la disolución al ser descongelada con el agua a temperatura ambiente.

La figura V.3-1 muestra el procedimiento de eliminación del oxígeno en el sistema; el cual debe llevarse a cabo debido a que el oxígeno contenido en el sistema puede impedir la reacción de síntesis del copolímero de injerto funcionando como un inhibidor:

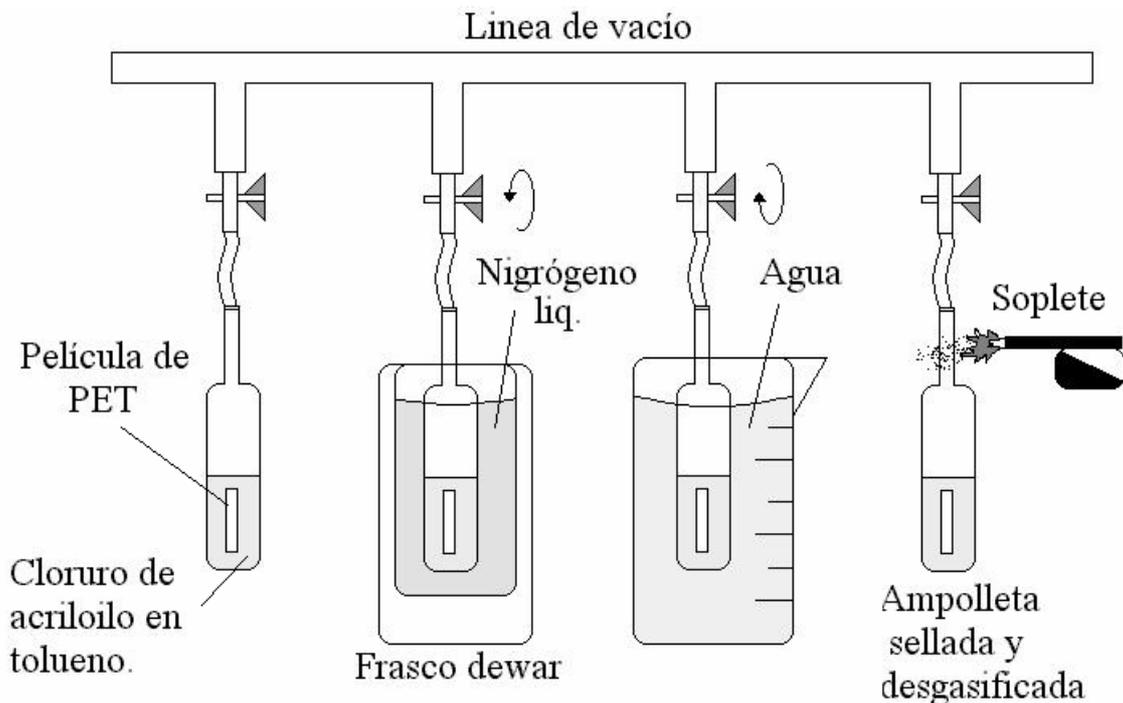


Figura V.3-1 Sistema de desgaseo de las ampollas.

- ✓ La dosis e intensidad de radiación a las que fueron sometidas las ampollas para llevar a cabo la reacción síntesis del copolímero de injerto, fueron seleccionadas mediante un estudio previo de la cinética de reacción (se muestran más adelante), las ampollas fueron irradiadas en la fuente de Co^{60} ICN-UNAM, mediante radiación gamma por el método de irradiación directa. Observar la figura V.3-2 para el mecanismo de reacción de la síntesis del copolímero de injerto.

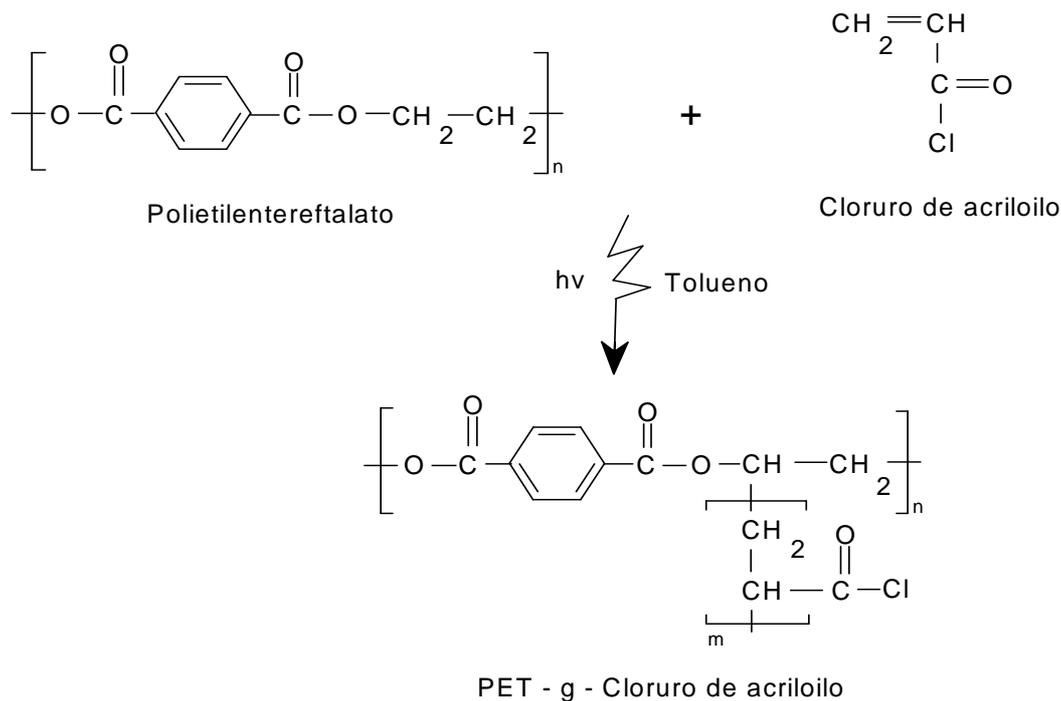


Figura V.3-2 Reacción de síntesis del copolímero de injerto.

- ✓ Después de alcanzar la dosis e intensidad de radiación deseadas, las ampollitas fueron abiertas con precaución en el interior de la campana con extracción debido a las características lacrimógenas del cloruro de acrilóilo; posteriormente las películas fueron sacadas de las ampollitas e introducidas en frascos de vidrio para llevar a cabo la extracción del material que no alcanzó a reaccionar en la síntesis, utilizando tolueno como disolvente para lavar, durante un periodo que va de 10 a 24 horas según la cantidad de homopolímero producido, manteniendo las películas en solución proporcionando agitación magnética continua; el manejo de las películas fue realizado con precaución ya que las películas pueden romperse fácilmente debido a la agitación.

- ✓ Se llevó a cabo la esterificación de las películas de PET injertadas con cloruro de acrililo utilizando el compuesto cromóforo Rojo Disperso 1, introduciendo las películas injertadas en un frasco con una disolución de Rojo Disperso 1 a una concentración de 0.05M en diclorometano, durante un periodo de 24 h proporcionando agitación magnética continua. Observar la figura V.3-3 para el mecanismo de reacción de esterificación del copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo con el Rojo Disperso 1.

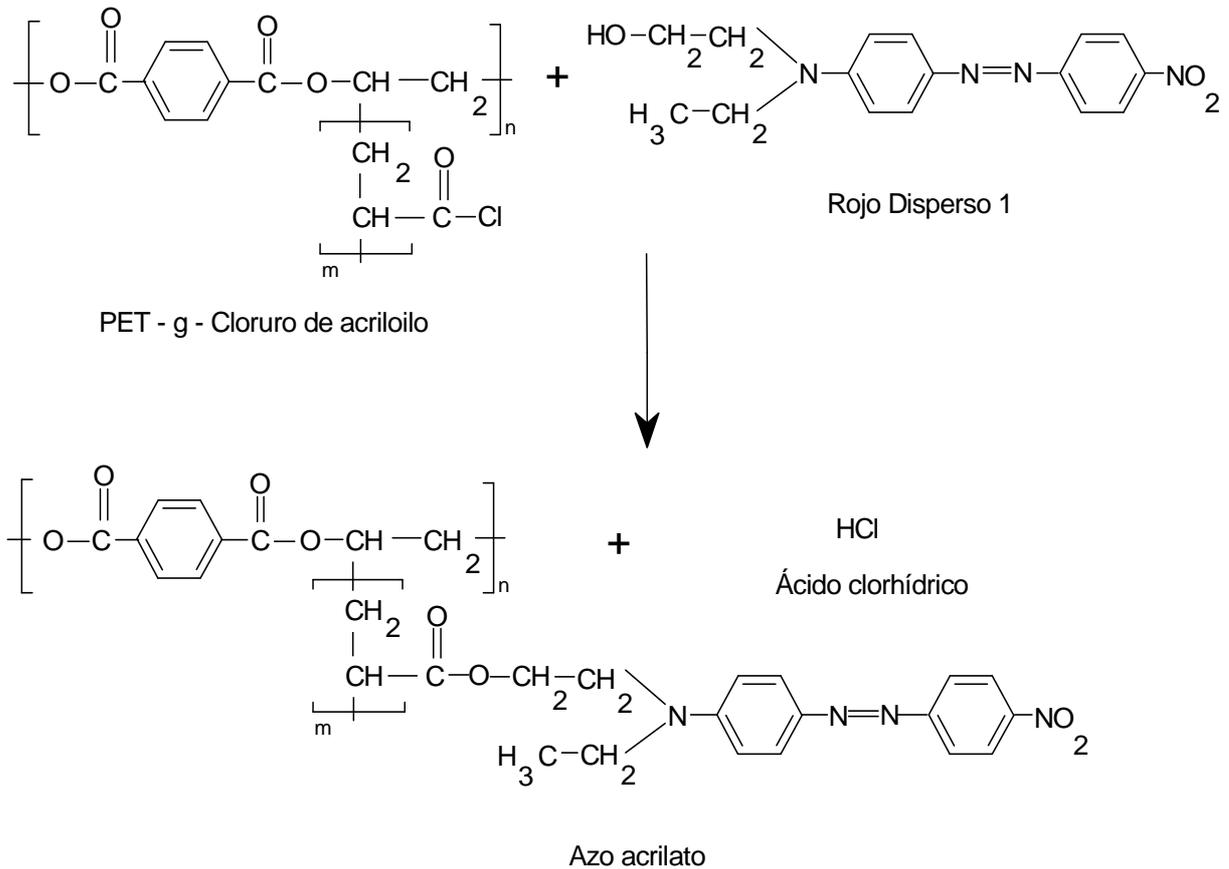


Figura V.3-3 Mecanismo de reacción de esterificación del copolímero de injerto con el cromóforo.

- ✓ Posteriormente se realizó la extracción del Rojo Disperso 1 que no logró injertarse en las películas, dentro de frascos de vidrio con agitación magnética continua utilizando como disolvente metanol, el cual tiene como función lavar y esterificar las cadenas que no lograron la esterificación por completo.
- ✓ Las películas injertadas fueron secadas a vacío y se pesaron nuevamente en una balanza analítica.
- ✓ Finalmente fue calculado el porcentaje de injerto en las películas por diferencia de pesos entre la película de PET virgen y la película de PET-g-cloruro de acrililo con Rojo Disperso 1.

La ecuación manejada para el cálculo del porcentaje de injerto es la siguiente:

$$\% \text{Injerto} = \frac{P_f - P_i}{P_i} \times 100$$

Donde:

%Injerto - Porcentaje de injerto en la película.

P_i - Peso inicial (película de PET virgen).

P_f - Peso final (película injertada y esterificada).

V.4 Irradiación mediante la lámpara de luz UV.

Las películas del copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo esterificadas con Rojo Disperso 1 obtenidas mediante el desarrollo experimental mostrado en el apartado V.3, fueron colocadas cada una en lapsos de tiempo separados en el interior de una campana de seguridad en el laboratorio, sobre un soporte universal a 15cm bajo una lámpara de luz ultravioleta utilizada como fuente de irradiación a una λ de 400nm, la posición se mantuvo fija durante los periodos de irradiación; este proceso se realizó con el fin de conocer y cuantificar la radiación absorbida por medio de las películas en los periodos de exposición a la radiación ultravioleta emitida por la lámpara.

Después de irradiar cada película en cada periodo de tiempo determinado, se llevó a cabo la lectura correspondiente el espectro de ultravioleta mediante el espectrofotómetro Varian Cary Model 100 Scan UV-Vis dentro de las instalaciones del ICN, UNAM. Después de realizar la lectura del espectro de ultravioleta de cada película, estas fueron irradiadas nuevamente, repitiendo el proceso en varias ocasiones. Los resultados obtenidos muestran la absorción de la luz ultravioleta por las películas a cada periodo determinado de irradiación.

V.5 Caracterización de las películas injertadas.

Para comprobar que el copolímero de injerto desarrollado según la secuencia experimental mostrada es el esperado, se realizó la caracterización de las películas de PET virgen y de las películas PET-g-cloruro de acrililo con Rojo Disperso 1.

Las técnicas utilizadas para la caracterización de las películas fueron:

- Espectroscopia de Ultravioleta (UV).
- Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR).
- Análisis Termogravimétrico (TGA).
- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

V.5.1 Espectroscopia de Ultravioleta. (UV).

Mediante esta técnica de caracterización se observaron y cuantificaron los cambios obtenidos en las películas de PET-g-cloruro de acrililo con Rojo Disperso 1 al ser irradiadas por medio de la lámpara de luz ultravioleta en los distintos periodos, se logró comparar cada espectro obtenido con el espectro de ultravioleta del PET virgen.

Las lecturas del espectro UV se efectuaron mediante el espectrofotómetro Varian Cary Model 100 Scan UV-Vis dentro de las instalaciones del ICN, UNAM.

V.5.2 Espectroscopia de Infrarrojo. (FTIR-ATR).

Los espectros de infrarrojo de las películas de PET virgen y las películas de PET-g-cloruro de acrililo fueron obtenidos mediante el espectrómetro Perkin Elmer Paragon 500 FTIR-ATR, localizado dentro de las instalaciones del ICN-UNAM. Mediante los espectros de infrarrojo obtenidos, fueron identificados y comparados los grupos funcionales que integran la estructura del PET virgen y del copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo con Rojo Disperso 1.

V5.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).

Mediante esta técnica de caracterización se obtuvieron las temperaturas de descomposición del material (50% pérdida de peso) y la temperatura usada para el análisis térmico para el DSC (10% pérdida de peso), las mediciones se efectuaron con el equipo TGA Q 50 Instruments dentro de las instalaciones del ICN, UNAM.

V.5.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Para esta técnica se utilizó el equipo de análisis térmico DSC TA-2010 Instruments, localizado dentro de las instalaciones del ICN-UNAM, estudio por medio del cual se determinaron las temperaturas de fusión, cristalización y transición vítrea, del PET virgen y del copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo con Rojo Disperso 1; las películas se pesaron previamente al análisis de 1 a 2 mg y posteriormente fueron calentadas en el equipo a 10 °C/min mediante una atmósfera de nitrógeno.

V.5.5 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

Por medio de esta técnica fueron obtenidas las imágenes de las películas de PET virgen y del copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrilóilo, con el acercamiento suficiente para poder observar el espesor entre las películas, así como también observar la rugosidad en la superficie de los materiales poliméricos; la obtención de las imágenes fue llevada a cabo mediante un microscopio de fuerza atómica Modelo BH-2 Olympus en las instalaciones del CINVESTAV, IPN.

CAPÍTULO VI
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al llevar a cabo la síntesis y esterificación del copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo con Rojo Disperso 1, se cambiaron los diferentes parámetros de reacción con el fin de encontrar las condiciones ideales de la reacción de injerto, observando y analizando en cada caso la cinética de reacción frente a cada parámetro cambiado.

Posteriormente a los cambios realizados en los parámetros y después de encontrar las condiciones ideales de la reacción de injerto, las películas fueron irradiadas mediante la lámpara de luz UV y se llevaron a cabo las diversas técnicas de caracterización correspondientes a las películas, los resultados obtenidos en cada caso y la discusión de los mismos se muestran a continuación.

VI.1 Condiciones de reacción.

Los parámetros modificados a lo largo del desarrollo experimental y el estudio de cinética de reacción previa a la síntesis del copolímero de injerto fueron:

- Concentración de monómero.
- Dosis de radiación.
- Intensidad de radiación.

VI.1.1 Efecto de la concentración de monómero.

El injerto de PET-g-cloruro de acrililo, se llevó a cabo por el método de irradiación directa empleando radiación gamma, al aumentar la concentración de monómero en la reacción (cloruro de acrililo en tolueno), se puede observar que el porcentaje de injerto en las películas se incrementa considerablemente, después tiende a mantenerse en un porcentaje constante, como se observa en la figura VI.1-1, en la cual se puede observar que se logra un injerto superior a 4% desde una concentración de cloruro de acrililo de 1% hasta 70%, esto independientemente de la intensidad de radiación a la que se trabajó.

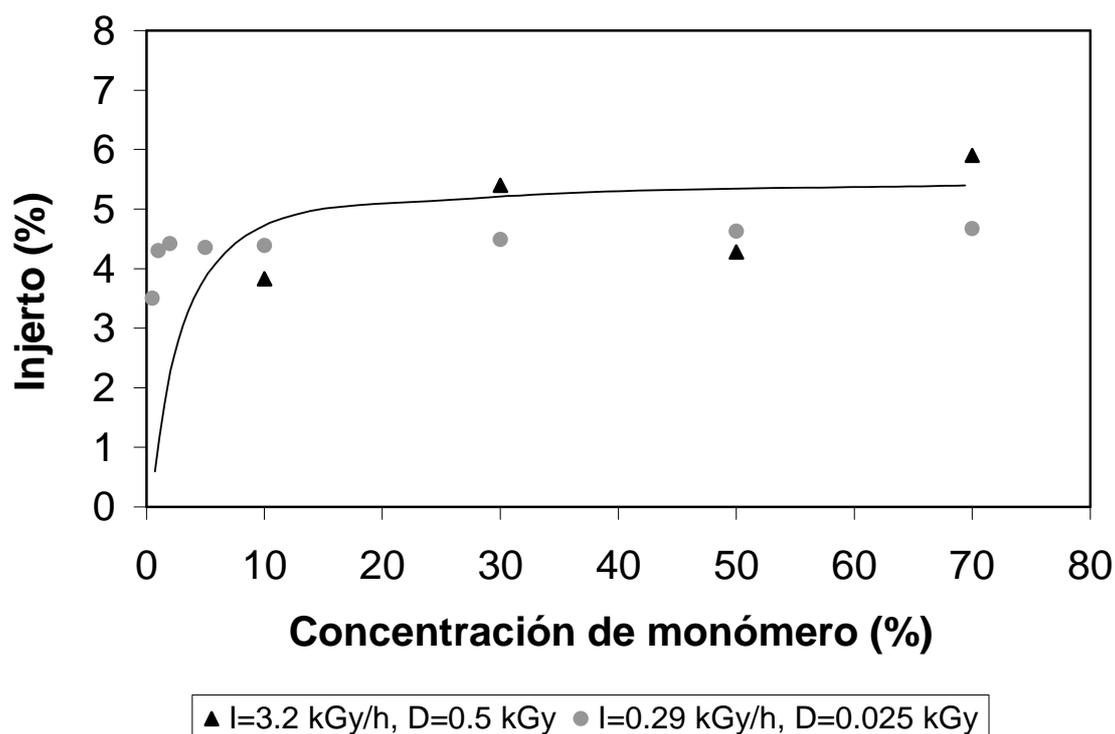


Figura VI.1-1 Porcentaje de injerto en función de la concentración de monómero a dos diferentes dosis e intensidades de radiación.

VI.1.2 Efecto de la dosis e intensidad de radiación.

Al incrementar la dosis e intensidad de radiación en la reacción de injerto, se observó que el porcentaje de injerto en las películas se va incrementando considerablemente y después tiende a mantenerse constante, tal como en la figura VI.1-2, en la cual se puede observar que se realizó el injerto a dos intensidades de radiación a una concentración de 70% de monómero en tolueno; $I= 3.2$ kGy/h en un intervalo de dosis de 0.25 a 1.5 kGy logrando un injerto máximo del 4% a una dosis de radiación de 0.1 kGy, mientras que a una intensidad mayor de radiación $I= 0.29$ kGy/h en un intervalo de 0.025 a 0.1 kGy se logró el injerto máximo del 7% a una dosis de radiación de 1.5 kGy solicitada en el Gamma Beam del ICN.

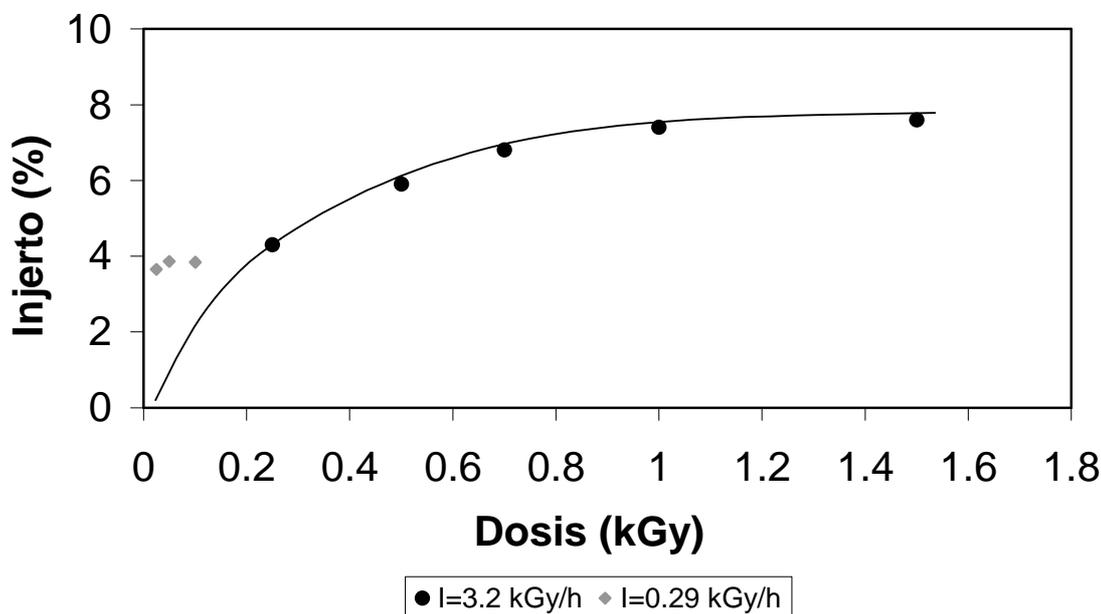


Figura VI.1-2 Porcentaje de injerto en función de la dosis de radiación a dos intensidades de irradiación y una concentración de 70% monómero en tolueno.

VI.1.3 Condiciones óptimas de injerto.

Se compararon los resultados obtenidos al variar los parámetros de reacción de injerto y finalmente se llegó a las siguientes condiciones, las cuales se consideran como las condiciones ideales de la reacción de injerto debido a que el proceso se lleva a cabo en un tiempo de irradiación de 5 min en el Gamma Beam del ICN con una concentración de monómero de 5% en volumen, además de lograr inmovilizar el compuesto que contiene el grupo azo obteniendo el espectro de UV no saturado. En la figura VI.1-3 se observa como con una concentración de 4% de monómero se logra un injerto máximo a una dosis de 0.025 kGy e intensidad de radiación de 0.295 kGy/h, a las cuales consideramos como las condiciones ideales de la reacción de síntesis del copolímero de injerto.

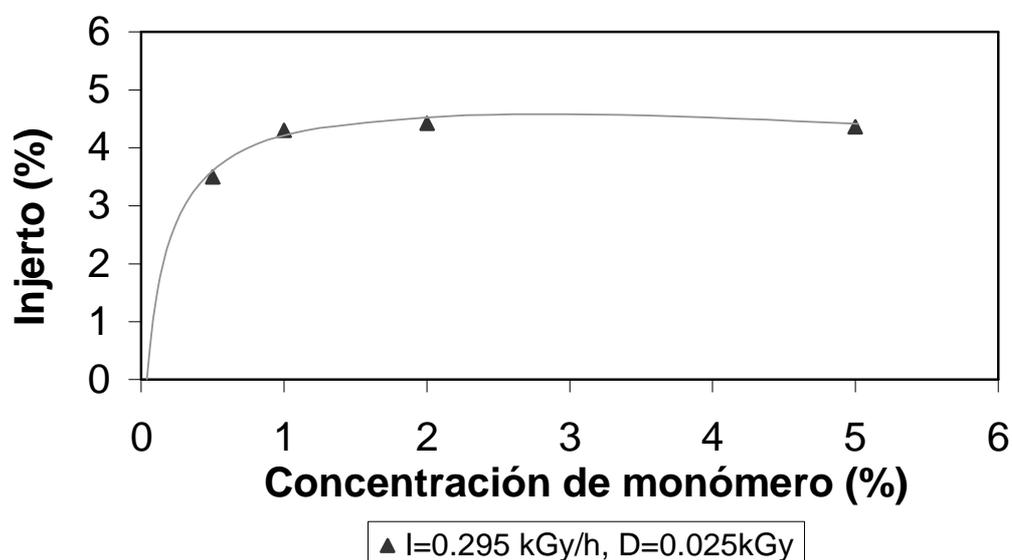


Figura VI.1-3 Injerto en función de la concentración de monómero (condiciones ideales de la reacción de injerto).

VI.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).

Mediante el análisis termogravimétrico se obtuvo la pérdida de peso en función de la temperatura, la temperatura correspondiente al 10% de pérdida en peso para el PET virgen se localizó a 422°C y 416°C para las películas de PET-g-cloruro de acrililo con Rojo Disperso 1, como se observa en la figura VI.2-1, esta temperatura se utilizó como base para la caracterización por DSC, la temperatura de descomposición en donde se pierde el 50% del peso inicial fue de 445°C para las dos películas.

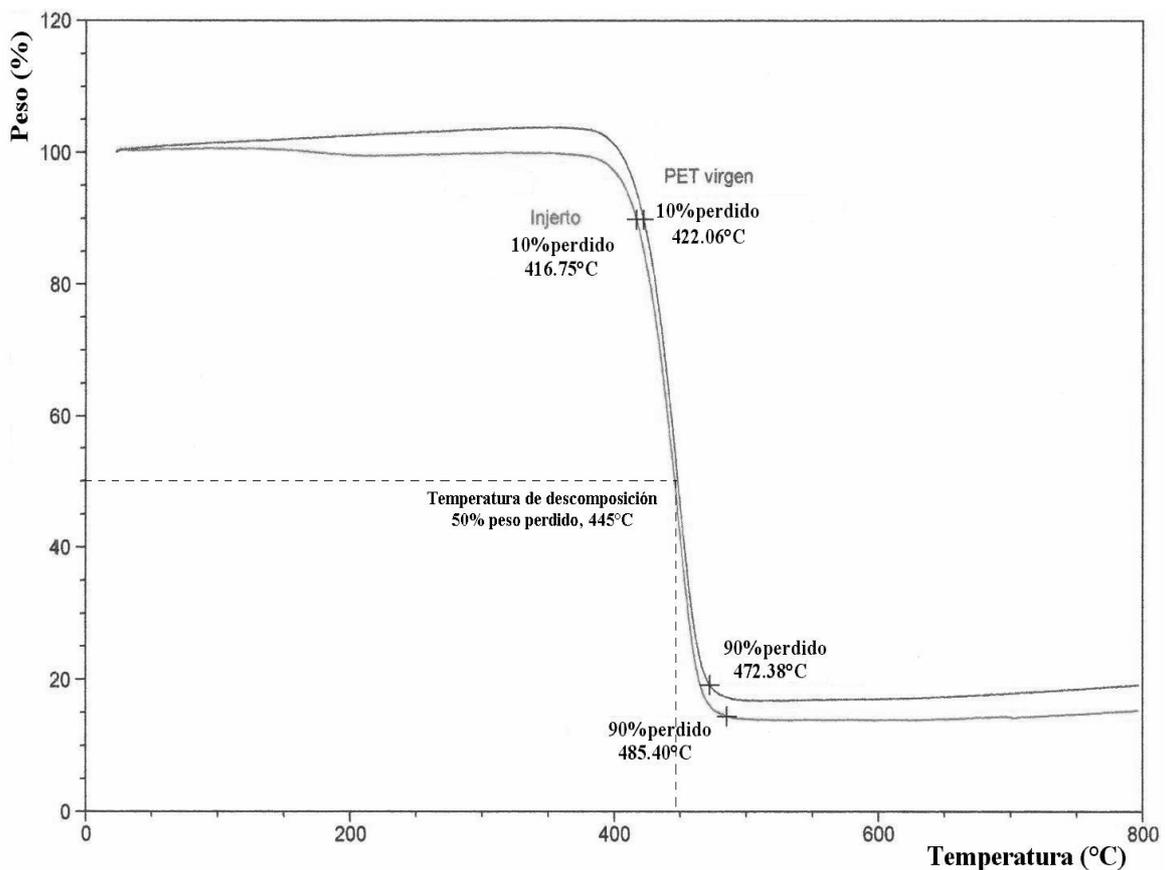


Figura VI.2-1 Análisis Termogravimétrico de las películas de PET virgen y PET modificado.

VI.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Se caracterizó el PET virgen y las películas injertadas PET-g-cloruro de acrililo esterificadas con Rojo Disperso 1 obtenidas a las condiciones de $I = 3.2 \text{ kGy/h}$, $D = 0.5 \text{ Gy}$, a una concentración de 70% monómero en tolueno, 6.9% de injerto, utilizando una atmósfera de nitrógeno en el DSC, en donde se observaron en segundo calentamiento los resultados mostrados en la figura VI.3-1 y en la siguiente tabla, los cuales indican que el conserva sus propiedades.

DSC (2 ^{do} calentamiento)	T _m °C	T _g °C	T _c °C
PET virgen	248.78	77.58	152.72
PET-g-CA + RD1	249.72	76.24	153.03

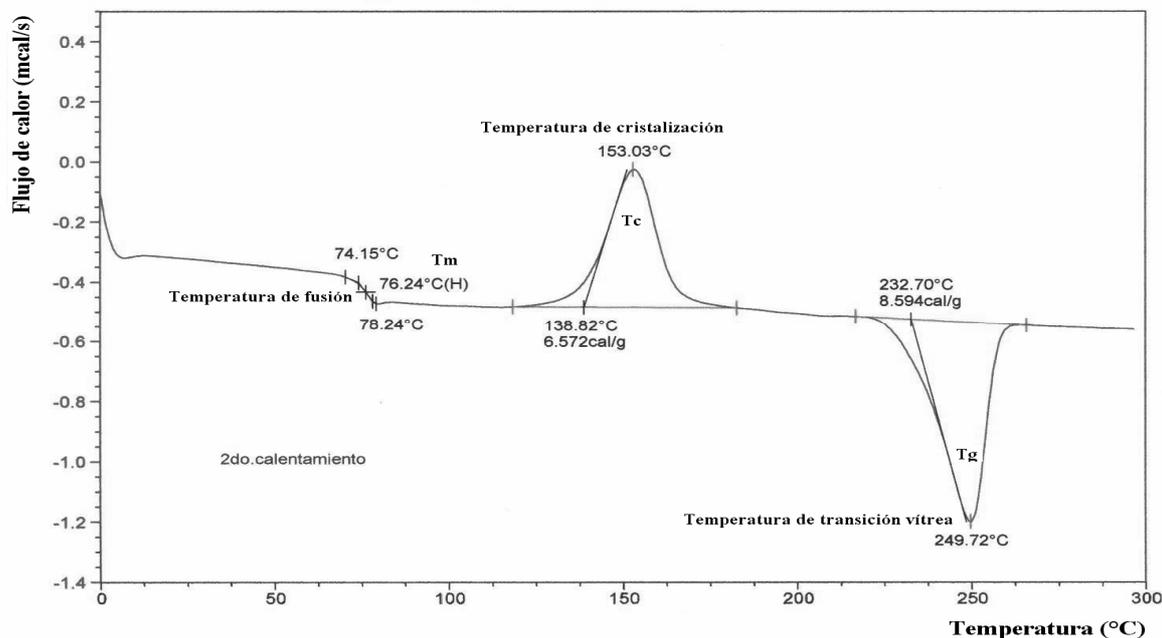


Figura VI.3-1 Segundo calentamiento mediante DSC del copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo esterificado con Rojo Disperso 1.

En la figura VI.3-2 se muestra el desarrollo del análisis completo realizado por Calorimetría Diferencial de Barrido para el injerto PET-g-cloruro de acrililo esterificado con Rojo Disperso 1; el primer calentamiento se realizó para eliminar la humedad del material, sin embargo el segundo calentamiento es en el cual se recopilaron las temperaturas deseadas y finalmente se realizó un tercer calentamiento para la comprobación de las temperaturas del segundo calentamiento.

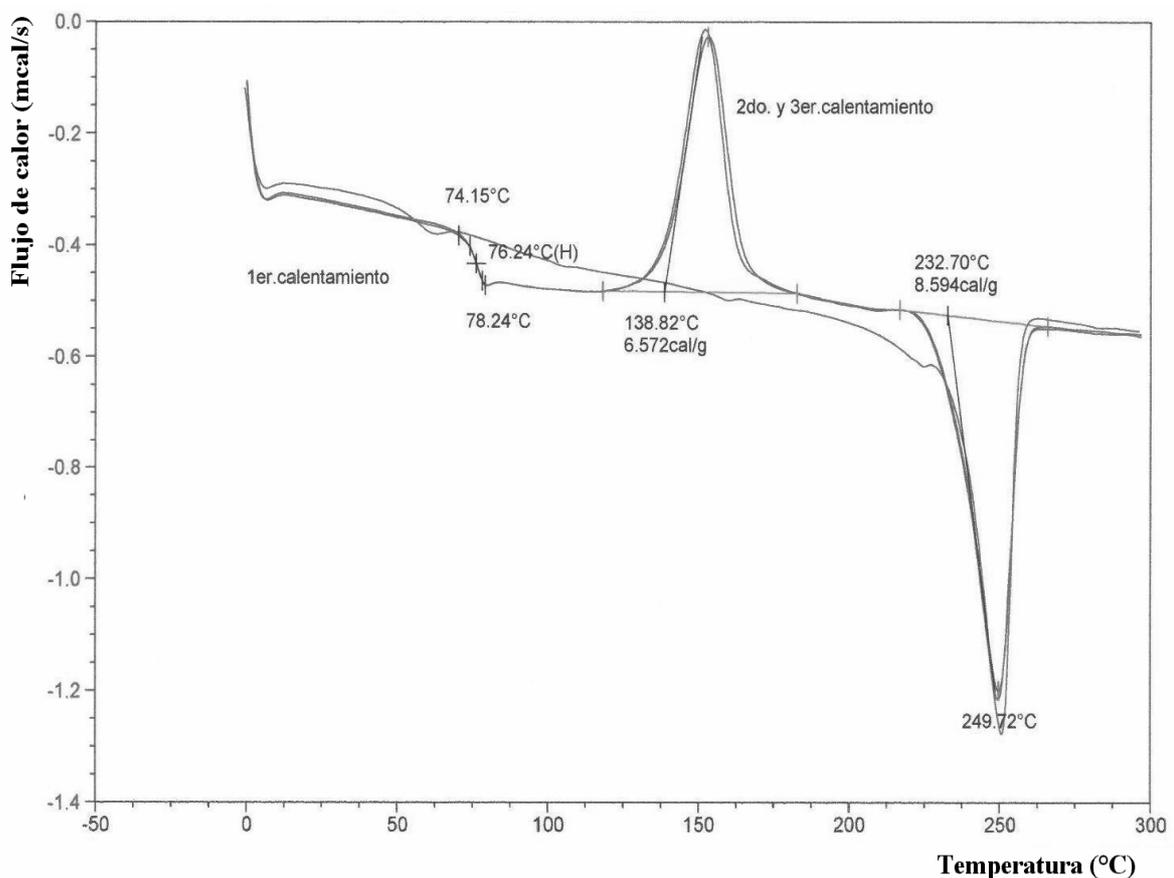


Figura VI.3-2 Desarrollo completo del análisis térmico DSC para el copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo esterificado con Rojo Disperso 1.

VI.4 Microscopio de Fuerza Atómica (AMF).

Por medio del Microscopio de Fuerza Atómica, fueron obtenidas las imágenes de la figura VI.4-1, mediante las cuales se puede observar el espesor, superficie y rugosidad de las películas poliméricas con que se trabajó.

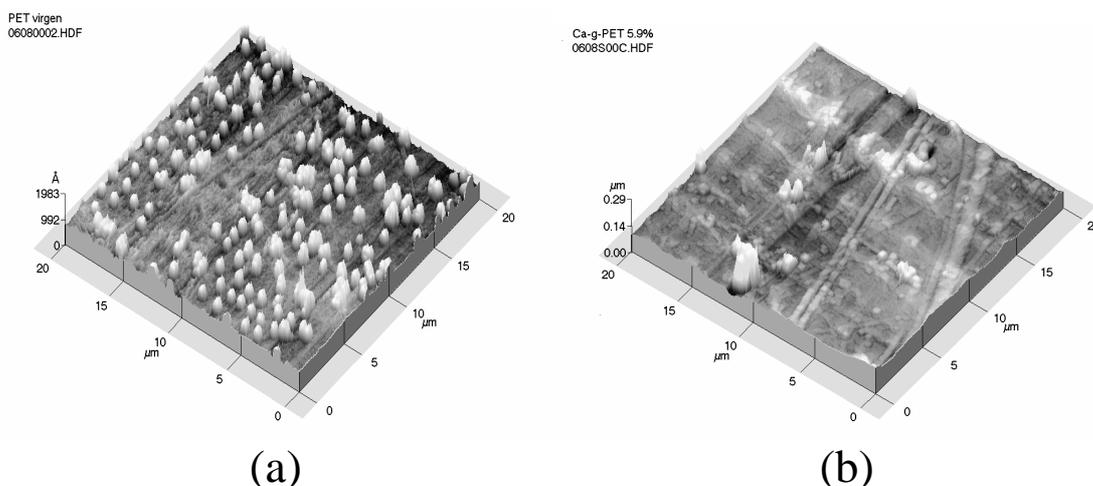


Figura VI.4-1 AFM para (a) PET y (b) PET-g-cloruro de acrililo esterificado con Rojo Disperso 1.

Se puede observar que la película de PET virgen tiene un espesor de $992 \text{ \AA} = 9.92 \times 10^{-8} \text{ m}$, el cual es menor que el de la película de PET-g-cloruro de acrililo esterificada con Rojo Disperso 1, la cual muestra un espesor de $0.14 \mu\text{m} = 14 \times 10^{-8} \text{ m}$; por lo tanto, aunque el aumento de espesor no se observa a simple vista debido a que el injerto es muy pequeño, por medio del Microscopio de Fuerza Atómica se logró observar que existe un incremento de espesor casi duplicando al espesor inicial de las películas y una superficie más homogénea, por lo cual se demuestra que el cromóforo se encuentra localizado en la superficie de la matriz polimérica ó película de PET.

VI.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR).

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo del PET virgen y del copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo, en los cuales se observaron las regiones características de los grupos funcionales correspondientes, aunque existe una ligera variación que es tolerable para el reconocimiento de cada grupo característico. En la figura VI.5-1 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido del PET virgen, en el cual se encontraron también los mismos grupos característicos que en el espectro del copolímero de injerto, tales como CH_2 a 2921 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ a 1706 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}$ vinílico a 1504 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}$ aromático a 1461 cm^{-1} y $\text{C}-\text{O}$ a 1239 cm^{-1} .

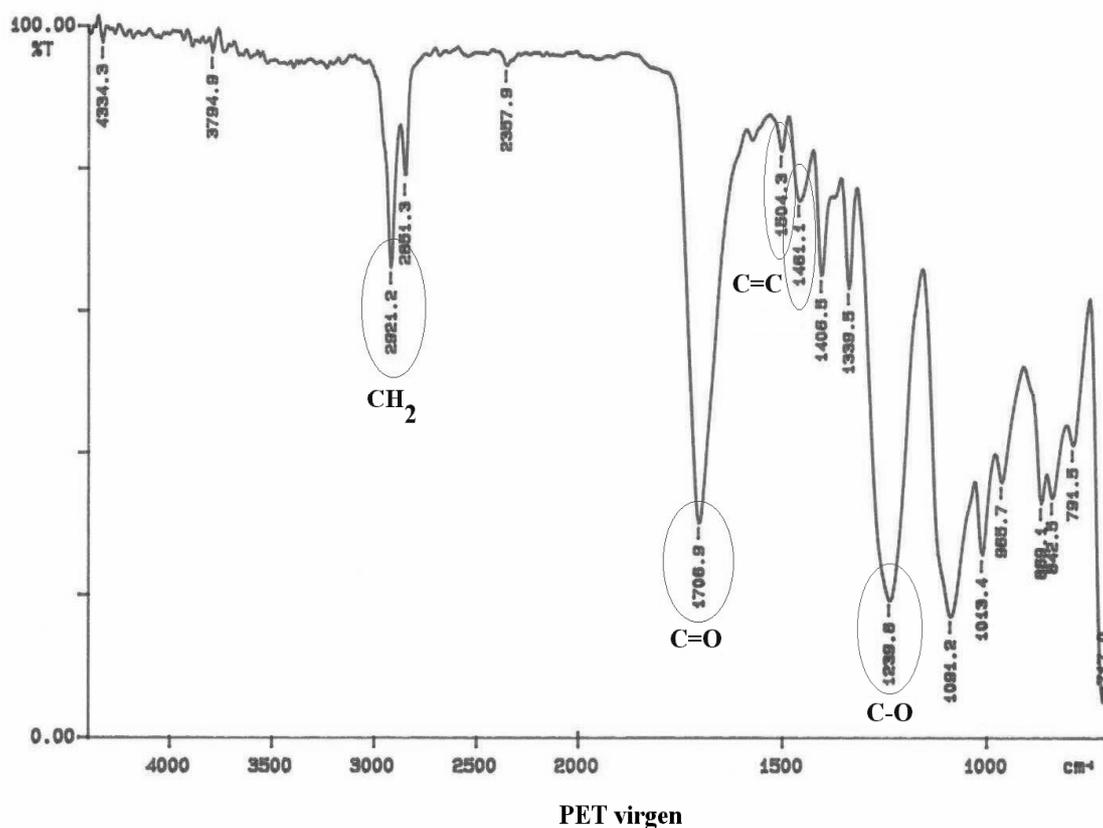


Figura VI.5-1 Espectro de infrarrojo del PET virgen.

En la figura VI.5-2 se muestra el espectro de infrarrojo de una de las películas injertadas PET-g-cloruro de acrililo esterificada con Rojo Disperso 1, a las condiciones de $I= 3.2$ kGy/h, $D= 0.5$ Gy, 70% monómero, 6.9% de injerto, mediante el espectro, en el cual se encontraron los grupos característicos como, CH_2 a 2965 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ a 1713 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}$ vinílico a 1504 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}$ aromático a 1407 cm^{-1} y $\text{C}-\text{O}$ a 1244 cm^{-1} , los resultados obtenidos mediante esta técnica de caracterización aunque no logran encontrar las diferencias entre los materiales caracterizados, nos apoyan en la verificación de sus grupos funcionales constituyentes.

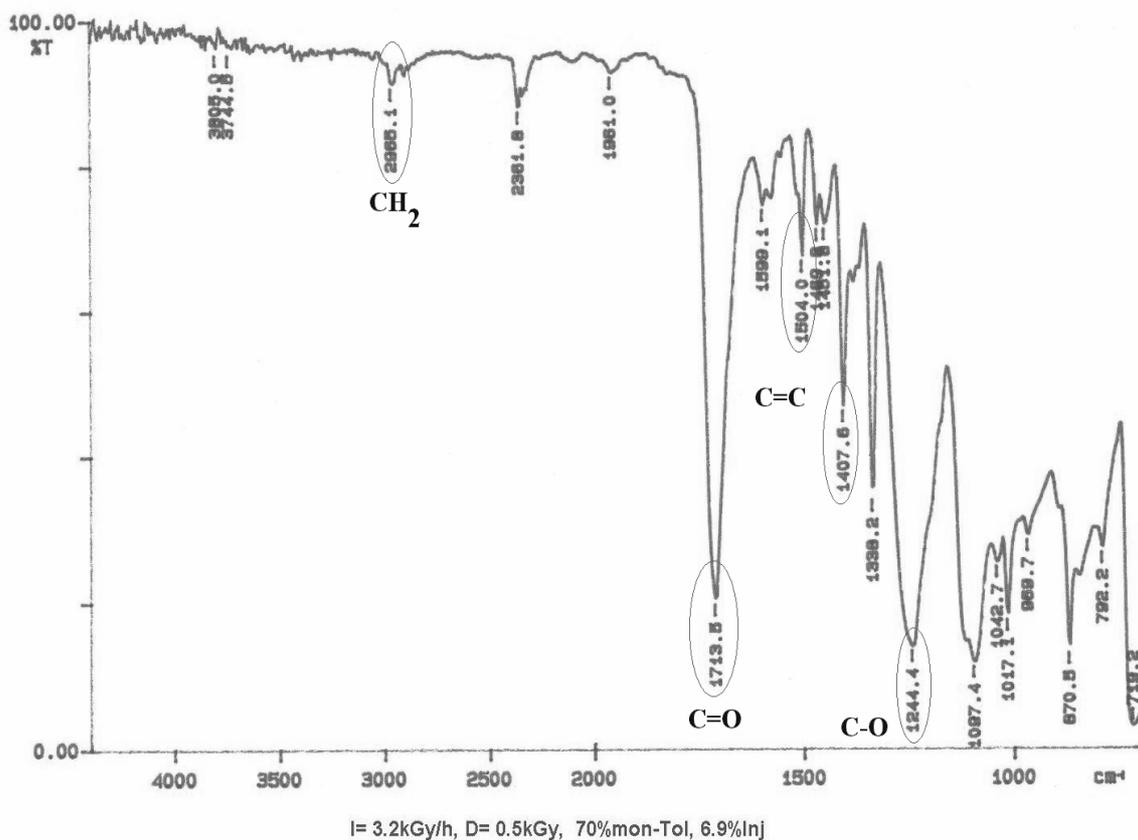


Figura VI.5-2 Espectro de Infrarrojo del copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo esterificado con Rojo Disperso 1.

VI.6 Espectroscopia de Ultravioleta (UV).

En la figura VI.6-1 se muestra el espectro de UV para una película de PET-g-cloruro de aciloilo esterificada con Rojo Disperso 1, la cual fue irradiada a diferentes periodos de tiempo mediante una lámpara de luz UV; para el tiempo $t = 0$ min se observa el espectro de la película sin irradiar y posteriormente se encontró que a mayor tiempo de irradiación, la absorbancia disminuye notablemente, al igual que se observa una disminución del color inicial rojo a un color cercano al anaranjado, también se observó que el material tiene una recuperación de absorción cuando se deja reposar un determinado tiempo.

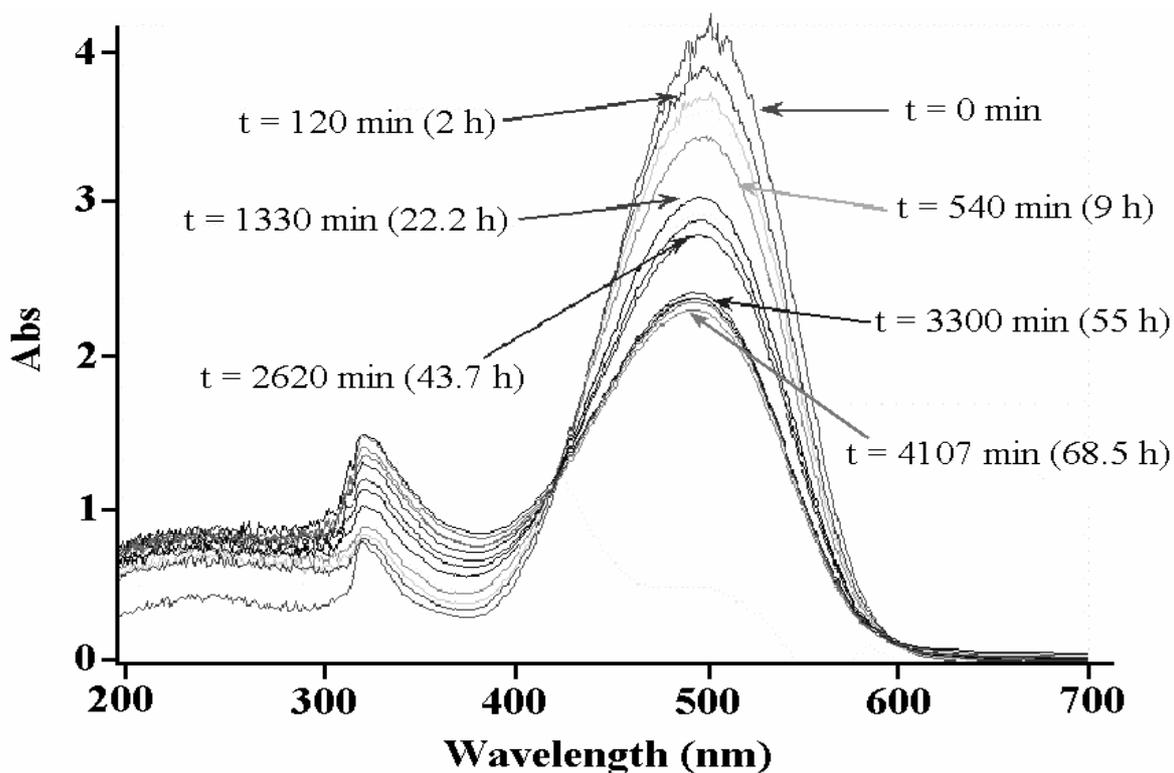
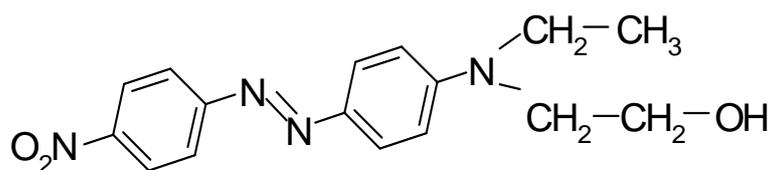
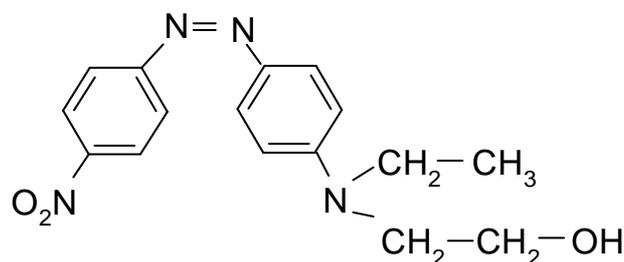


Figura VI.6-1 Espectro de Ultravioleta del copolímero de injerto a diferentes periodos de irradiación.

En base a las caracterizaciones realizadas y conforme a los resultados obtenidos en cada una de estas, se llegó a la conclusión de que el copolímero de injerto obtenido posee propiedades fotocromáticas y como consecuencia también posee potenciales aplicaciones en la dosimetría, en la figura VI.7-1 se observan las transiciones isoméricas del compuesto cromóforo Rojo Disperso 1 las cuales no pueden ser observadas ya que la cinética de reacción es muy rápida. El cambio de color en la película puede deberse a una fotólisis en la que hay eliminación del grupo Azo ó bien puede deberse a la absorción de luz ultravioleta.



(a) trans



(b) cis

Figura VI.7-1 Isómeros del cromóforo Rojo Disperso 1.

CAPÍTULO VI
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- ✓ Se logró sintetizar el copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo junto con el grupo cromóforo “azo” proveniente del Rojo Disperso 1.
- ✓ Se encontraron las condiciones ideales para desarrollar el copolímero de injerto PET-g-cloruro de acrililo, tales como concentración de monómero, dosis e intensidad de radiación.
- ✓ Mediante las técnicas de caracterización de Calorimetría Diferencial de Barrido, Análisis Termogravimétrico y Espectroscopia de Infrarrojo se observó que las películas de PET modificadas con el cloruro de acrililo y esterificadas con Rojo Disperso 1, son el compuesto final esperado.
- ✓ Se estudió el efecto fotocromico para el material polimérico obtenido, el podría ser utilizado como dosímetro, ya que modifica su estructura al ser irradiado con la luz UV, obteniendo el cambio isomérico de trans a cis del grupo Azo perteneciente al Rojo Disperso 1.
- ✓ Al irradiar las películas con la lámpara de luz UV y realizar las lecturas correspondientes del espectro de UV, se encontró que el material polimérico posee propiedades fotocromicas debido al cromóforo injertado, por lo que el copolímero de injerto obtenido sí posee potenciales aplicaciones en dosimetría.

Para dar continuidad al desarrollo del material polimérico obtenido se ha difundido el presente trabajo en las siguientes fuentes de divulgación científica:

**Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.
Science direct.**

Synthesis and characterization of azo acrylates grafted onto polyethylene terephthalate by gamma irradiation.

Emilio Bucio, Phill Skewes, Guillermina Burillo.

Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms,
Volume 236, Issues 1 - 4, Pages 301-306. July 2005.

www.sciencedirect.com

**IRaP 6th International Symposium on Ionizing Radiation
an Polymers.**

September 25 – 30, 2004.

Houffalize, Belgium.

<http://www.physique.fundp.ac.be/irap2004/>

XVIII Congreso Nacional de Química Analítica.

AMQA Asociación Mexicana de Química Analítica.

30 de Junio – 2 de Julio de 2004. Pág. 386 – 389.

Pachuca, Hidalgo.

www.amqa.itz.uam.mx

XXXIX Congreso Mexicano de Química.

SQM Sociedad Química de México. División de Polímeros.

3 – 7 de Octubre de 2004. Vol. II. Pág. 27 – 30.

Mérida Yucatán.

www.sqm.org.mx

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

W. Billmeyer. Textbook of polymer Science. Ed. Wiley-Interscience. E.U.A. 1971.

Mc Naughton, Mortimer. Calorimetría diferencial de barrido. Ed. Perkin Elmer. E.U.A. 1975.

Morton, Jones. Procesamiento de plásticos. Ed. Limusa-Noriega Editores. México. 1993.

Willard, Lynney. Merritt. Instrumental methods of analysis, Ed. Van Nostrand Company. E.U.A. 1989.

Moscovitch, Phillips. Radiation dosimetry using three-dimensional optical random access memories. Elsevier science published. E.U.A. 2001.

Cabrera, Cruz. Preparación de películas de polímeros injertados con acrilatos funcionales. 2001.

R. Athey. Emulsion polymer technology. Ed. Dekker Inc. E.U.A. 1991.

Clara, Craver, Prorder. Polymer characterization, physical property, spectroscopic and chromatographic methods. Americal chemical society. E.U.A. 1990.

N. Holm, R. Berry. Manual on radiation dosimetry. Edited by Marcel Dekker. New York. 1977.

O. Narayanaswamy. Journal American chemical society 54, 492. E.U.A. 1971.

J. Zarzycki. Glasses and the vitreous state. Cambridge University Press. Great Britain. 1991.

Morcillo, Orza. Espectroscopia. Ed. Alambra. México. 1979.

R. Chang. Química. Ed. Mc Graw-Hill. E.U.A. 1992.

Castellan. Fisicoquímica. Ed. Addison-Wesley. E.U.A. 2001.

I. Levine. Físico-química. Ed. Mc. Graw-Hill. E.U.A. 1987.

R. Alberty. Physical Chemistry. Ed. Wiley. E.U.A. 1987.

Cruz, Chamizo, Garritz. Estructura atómica. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. México. 1986.

J. Mc Murry. Química orgánica. Ed. Thompson - International. España. 2000.

D. Harris. Análisis químico cuantitativo. Ed. Iberoamericana. E.U.A. 1991.

W. L. Mclaughlin. Dosimetry for Radiation Processing. Eds. Taylor-Francis. London. 1989.

H. Fricke, E. Hart. Chemical radiation dosimetry. Ed. Attix. E.U.A. 1986.

ANEXO