

00576

3
24



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**INJERTOS DE MONOMEROS FUNCIONALES DERIVADOS
DE ACRILATOS EN PELICULAS DE POLIETILENO
INDUCIDOS POR RADIACION GAMMA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS NUCLEARES
P R E S E N T A :
I.Q. EMILIO BUCIO CARRILLO



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D.F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN

LIC. ANTONIO DÍAZ GARCÍA
Jefe de la Unidad de Registro e Información.
Ciudad Universitaria
Presente.

Me es grato informarle que el alumno I.Q. EMILIO BUCIO CARRILLO, presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ciencias Nucleares ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Primer Vocal	Dr. Sergei Fomine (IIM)
Secretario:	Dr. Takeshi Ogawa Murata (IIM)
Primer Suplente:	Dra. Alicia Negrón Mendoza
Segundo Suplente:	M. en C. Trinidad Martínez Castillo

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 24 de junio de 1996.


DR. ANDONI GARRITZ RUIZ
Director.

C.c.p. Integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Interesado
*ggm.

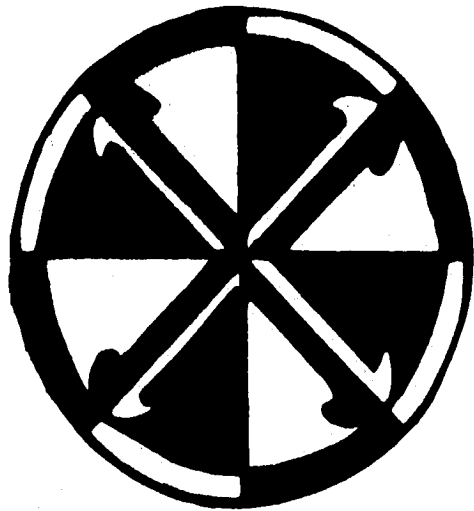
*Esta Tesis se desarrolló en el Laboratorio
de Macromoléculas del Instituto de
Ciencias Nucleares, UNAM*

Asesor del Tema

Dra. Sofia Guillermina Burillo Amezcua

Sustentante

I.Q. Emilio Buclo Carrillo



Dedicatorias

A Dios por estar conmigo en todo momento.

A mis padres por brindarme su apoyo en los momentos difíciles.

A mis hermanas y hermanos por su cariño y comprensión.

A mis sobrinos y sobrinas por todo los momentos felices

A mis abuelitos por darme su afecto.

A Fray Jorge Rafael Díaz por su amistad incondicional, confianza y cariño.

A Fray Angel Zavala por su amistad.

A mis amigos los Frailes Dominicanos por inculcarme el amor a Dios.

Quiero agradecer especialmente a la Dra. Guillermina Burillo por poner en mis manos el desarrollo de esta tesis, por creer en mi trabajo, por toda su experiencia transmitida, por su enseñanza, pero sobretodo por ser una excelente persona. Gracias por todos sus consejos y apoyo incondicional, en momentos difíciles, siempre hay una palabra de aliento para seguir adelante.

Agradecimientos:

Agradezco a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DEGAPA) el apoyo para la realización de esta tesis con el proyecto IN1021951ICN

Al Dr. Takeshi Ogawa por creer en mí y darme la oportunidad de trabajar con él en sus proyectos de investigación en los cuales he adquirido mucha experiencia.

A la Srta Bertha Milla por su gentileza al proporcionarme el material requerido para este trabajo y colaboración secretarial.

A la I.Q. Leticia Baños por su gran colaboración y asesoría en la determinación de los espectros de difracción de rayos-X

A la M. en C. Ma. del Pilar Carreón por su gran colaboración.

Al Sr. Salvador Ham por su colaboración e instrucción en el soplado de vidrio y elaboración de todas las ampollitas utilizadas en esta tesis.

Al Fís. Antonio Ramírez por su valiosa ayuda en el área de cómputo

A mis sinodales por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis.

A mis profesores: Dra. Guillermina, Maestro Arriola, Dr. Navarrete, Maestro Cabrera, Maestra Trini e Ing. Lartigue por transmitirme sus conocimientos.

Al Dr. Manuel Navarrete por apoyarme cuando fué necesario.

Al Sr. Saúl Trujillo por su apoyo en el laboratorio.

RESUMEN

Se investigó la Polimerización de injertos Inducidos por radiación del bromoetilacrilato o N,N-dimetilaminoetilmetacrilato en películas de polietileno de baja densidad (LDPE) por el método de preirradiación en presencia de aire. Las condiciones apropiadas de reacción con las cuales la polimerización de injerto fué llevado a cabo satisfactoriamente cuando se seleccionaron. Se observó que el injerto se rigió por factores, como temperatura de injerto y dosis de preirradiación. El porcentaje de Injerto se Incrementa rápidamente al iniciar el tiempo de reacción y el porcentaje de Injerto se favorece al incrementar la dosis de preirradiación hasta 250 kGy, a dosis más altas se observa saturación. Aparentemente la energía de activación del Injerto es de 6.9 Kcal/mol entre 30 y 55 °C (Bromoetilacrilato), y 4.6 Kcal/mol entre 45 y 75 °C (N,N-dimetilaminoetilmetacrilato).

PALABRAS CLAVE:

Polimerización por injerto, injerto, polietileno de baja densidad, injerto de bromoetilacrilato, injerto de dimetilaminoetil- metacrilato, polietileno y rayos gamma..

ABSTRACT

Radiation-induced graft polymerization of bromoethyl acrylate or N,N-dimethylaminoethylmethacrylate in low-density polyethylene (LDPE) film in air has been investigated by preirradiation method. The appropriate reaction conditions at which the graft polymerization was carried out successfully were selected. It was observed that the grafting is governed by factors, such as preirradiation dose, and grafting temperature. Initially, the degree of grafting increased rapidly with reaction time and then leveled off to the value of final percent. Also grafting increase with preirradiation dose, until 250 kGy and then show saturation at higher doses. Apparent activation energies for the grafting are 6.9 Kcal/mol, between 30 to 55 °C (bromoethylacrylate), and 4.6 Kcal/mol between 45 to 75 °C (N,N-dimethylaminoethylmethacrylate).

KEYWORDS:

Graft polymerization, low density polyethylene, graft, grafting of bromoethylacrylate, grafting of dimethylaminoethylmethacrylate, polyethylene, gamma rays and radiation-induced polymerization.

INDICE

	Pág.
CAPITULO I	
<i>Introducción</i>	4
CAPITULO II	
<i>Objetivos</i>	7
CAPITULO III	
<i>Generalidades</i>	9
3.1 <i>Métodos de injerto inducidos por radiación</i>	10
3.1.1 <i>Método directo</i>	10
3.1.2 <i>Método de Preirradiación Oxidativa</i>	11
3.1.3 <i>Método de Peirradiación No Oxidativa</i>	12
3.1.4 <i>Formación de entrecruzamiento en cadenas poliméricas diferentes</i>	13
3.2 <i>Copolímeros</i>	14
3.2.1 <i>Copolímeros estadísticos</i>	14
3.2.2 <i>Copolímeros alternados</i>	15
3.2.3 <i>Copolímeros de bloque</i>	15
3.2.4 <i>Copolímeros de injerto</i>	15
3.3 <i>Acrlatos</i>	16
3.4 <i>Metacrilatos</i>	17
3.5 <i>Efectos de la radiación en polímeros</i>	17
3.5.1 <i>Pollmerización Inducida por radiación</i>	18

3.5.3. Mecanismos de los cambios en polímeros	19
3.5.4. Efecto del oxígeno en polímeros irradiados	19
3.5.5. Cambios físicos en polímeros irradiados	19
3.6. Radiactividad	20
3.6.1. Partículas α	20
3.6.2. Partículas β	21
3.6.3. Neutrones	21
3.6.4. Rayos γ	21
3.7. Caracterización	21
3.7.1. Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	22
3.7.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)	22
3.7.3. Calorimetría Diferencial de Barrido	22
3.7.4. Difracción de rayos X	23
3.7.5. Microscopio Electrónico de Barrido	23

CAPITULO IV

Desarrollo Experimental	24
4.1. Materiales	25
4.1.1. Método Directo	27
4.1.2. Método de Prelirradiación	28
4.1.3. Estructuras de los monómeros	29
4.1.4. Estructuras de los copolímeros de injerto	30
4.1.5. Caracterización de los Copolímeros de Injerto	32

CAPITULO V

Resultados	28
------------	----

CAPITULO VI

Conclusiones	77
--------------	----

<i>5.3 Hinchamiento de los copolímeros de Injerto</i>	36
<i>5.4 Calculo de la Energía de Activación</i>	38
<i>5.5 Espectroscopia de Infrarrojo</i>	39
<i>5.6 Difracción de Rayos X</i>	39
<i>5.7 Análisis Termogravimétrico</i>	40
<i>5.8 Calorimetría Diferencial de Barrido</i>	40
<i>5.9 Microscopio Electrónico de Barrido</i>	41
<i>Gráficas</i>	42
CAPITULO VI	
<i>Conclusiones</i>	83
<i>Bibliografía</i>	86

CAPITULO I
INTRODUCCION

INTRODUCCION

Para modificar las propiedades físicas y químicas de un polímero existen varios métodos, entre los cuales se encuentran los copolímeros de injerto que puede llevarse a cabo por medio de modificación química, luz ultravioleta o por radiación ionizante (gamma o electrones acelerados). Sin embargo, este último método es uno de los más prometedores debido a su gran penetración en la matriz polimérica, y a la formación rápida y uniforme de sitios activos que inician el injerto a través de toda la matriz.

Se han realizado numerosos estudios sobre el injerto por radiación de varios monómeros en películas de polietileno; a pesar de que la estructura cristalina del polietileno se hincha muy poco en la mayoría de los solventes a temperatura ambiente y provoca una baja difusión del monómero que se pretende injertar. Se conoce que para que el injerto se lleve en forma adecuada se requiere que el polímero se hinche en el solvente que se está usando.

El injerto de ácido acrílico en polietileno ha sido estudiado por numerosos autores, así como el de las sales del ácido metacrílico injertadas en polietileno; existen diversos estudios sobre los injertos del 2-hidroxietilmetacrilato para utilizarse como biomateriales y el injerto de metilmetacrilato en polietileno por el método de preirradiación. Hasta la fecha no se han realizado estudios sobre el injerto del bromoetilacrilato y N,N-dimetilaminoetilmetacrilato en polietileno.

En la actualidad existe gran interés en la investigación de formación de sales entre cristales líquidos y polímeros en las que se presenta gran miscibilidad. En esta forma se puede obtener cristales líquidos dispersos en una matriz sólida polimérica, con estas sales se pueden formar películas fácilmente, para su aplicación tecnológica (Bazuin 1995, Brandys 1996).

Sin embargo, la mayoría de los polímeros que pueden formar sales son muy higroscópicos y tiene propiedades mecánicas no adecuadas (fragilidad, baja elasticidad, no transparentes, etc.), por lo que un copolímero de injerto pudiera solucionar eso; escogiendo el polímero matriz en el cual se injerta el monómero funcional, con las condiciones deseadas; por ejemplo, que sea elástico, transparente, resistente a solventes, no higroscópico, etc.

Como primera parte de este proyecto se trata de encontrar las condiciones óptimas en la preparación del injerto de acrilato de 2-bromoetilo y del N,N-dimetilaminoetilmetacrilato en polietileno, los cuales pueden formar sales fácilmente con una gran variedad de compuestos que contengan grupos ácidos como por ejemplo derivados de ácidos benzóicos, algunos de los cuales se comportan como cristales líquidos.

De esta forma se sintetizan copolímeros que van desde un 10 hasta un 100% de injerto, para una posible aplicación tecnológica al formar sales y obtener un cristal líquido polimérico.

CAPITULO II

OBJETIVOS

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es el de obtener un copolímero de injerto capaz de formar sales con algún otro compuesto que contenga un grupo funcional especial como cristal líquido, con propiedades de óptica no lineal, etc., donde la sal formada da lugar a propiedades peculiares de electro-óptica, en donde es de gran importancia tener una base sólida, transparente y fácil de procesar. Para estos propósitos se está desarrollando actualmente una nueva clase de materiales en los cuales los compuestos que presentan propiedades de cristal líquido están dispersos en una matriz sólida polimérica, la formación de sales incrementa la concentración del grupo funcional (cristal líquido).

Como primera parte de este proyecto se trata de encontrar las condiciones óptimas del injerto que será la matriz de las sales poliméricas deseadas: dosis de irradiación, solvente, método para realizar el injerto, concentración de monómero, temperatura de reacción, intervalo de tiempo de reacción, cinética de reacción e hinchamiento del copolímero de injerto para formar las sales; esta parte constituye el motivo de la tesis.

El segundo objetivo es la formación de sales entre los copolímeros de injerto: Polietileno-co-Acrilato de 2-bromoetileno con aminas terciarias y Polietileno-co-Dimetilaminoetilmetacrilato con ácidos p-benzoicos; así como la determinación del porcentaje en mol de la sal formada en el injerto.

El tercero y último objetivo es encontrar las condiciones adecuadas para que la sal formada entre el copolímero de injerto y los grupos funcionales (ácidos benzoicos y/o aminas) presenten propiedades de cristal líquido.

CAPITULO III
GENERALIDADES

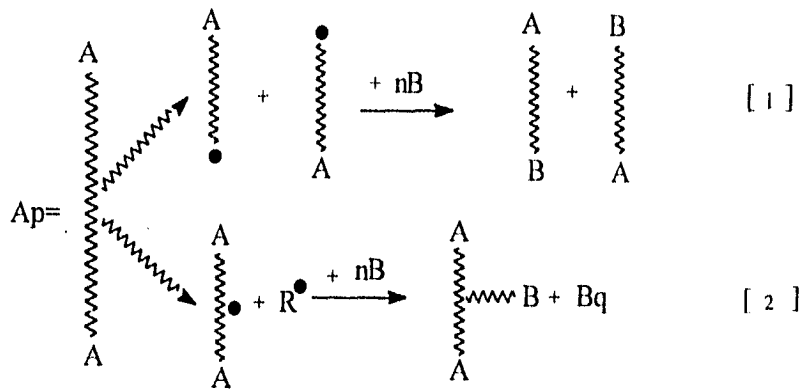
GENERALIDADES

3.1 Métodos de Injerto Inducidos por Radiación

Debido a que los copolímeros son el resultado de la combinación química de dos moléculas de diferente naturaleza y que las radiaciones son creadoras de sitios activos en los polímeros, esto conduce a que numerosos procesos de química de radiaciones en macromoléculas, den por resultado copolímeros de Injerto (7).

3.1.1 Método Directo

Se ha demostrado que la mayoría de las polimerizaciones inducidas por radiación ionizantes proceden vía radicales libres y que éstos provienen del sustrato polimérico (7). Cuando esta irradiación se lleva a cabo en presencia de un monómero, los productos resultantes pueden ser copolímeros de injerto o de bloque, y esto se efectúa como se muestra (7):

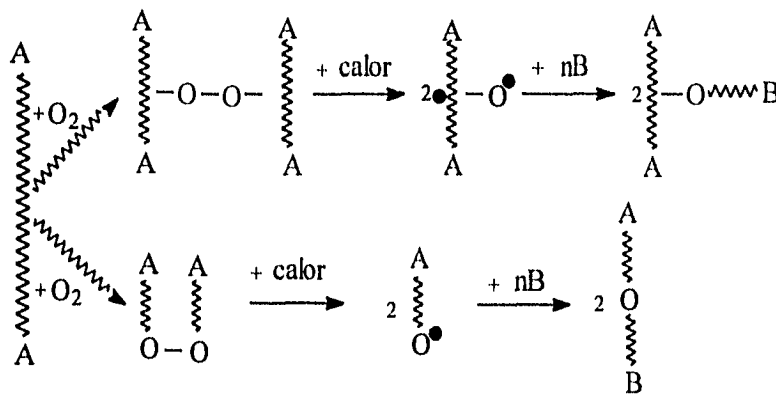


La reacción (1) se espera que ocurra si Ap es un polímero del tipo degradable. En este caso, el producto es un copolímero de bloque. Ahora bien, si el polímero Ap reticula al irradiarse, entonces ocurre la reacción (2) dándose la formación de un número igual de moléculas injertadas y de moléculas de homopolímero. Este último subproducto no

es problema disminuirlo, ya que se conocen diferentes formas para ello como son: disminución de concentración de monómero; adición de sustancias inhibidoras de la homopolimerización, disminución de temperatura.

3.1.2 Método de Preirradiación Oxidativa

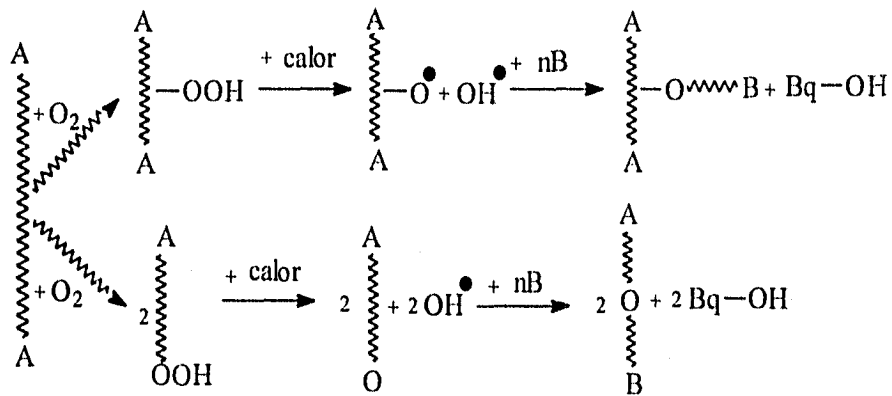
Este método de Injerto se deriva de la observación de que, cuando un polímero es irradiado en presencia de oxígeno, ocurre la formación de polímeros peroxidados. Tales productos pueden ser usados en reacciones subsecuentes por medio de calentamiento para la iniciación de copolimerización de Injerto (7).



3.1.3 Método de Preirradiación No Oxidativa

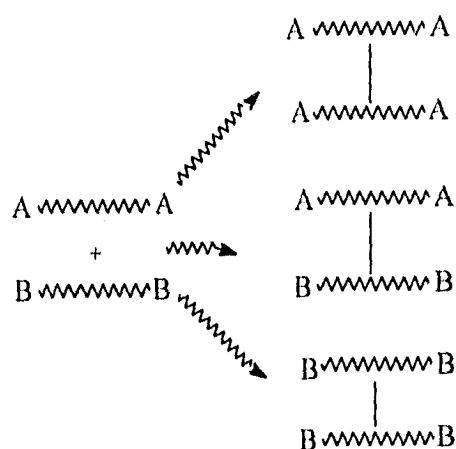
La presencia de radicales atrapados se ha detectado en muchos polímeros irradiados. Estos radicales, de los cuales la mayoría son presumiblemente poliméricos (7), se pueden usar a fin de iniciar una copolimerización por injerto. Para este propósito, el polímero irradiado se pone en contacto con el monómero el cual se puede difundir en el polímero y de esta manera, llegar a los lugares donde están los radicales atrapados.

Idealmente este método conduce a un mínimo de homopolimerización. Sin embargo, el rendimiento se ve afectado por diversos factores de tipo técnico, los cuales disminuyen el porcentaje de injerto, como por ejemplo: la temperatura, la presencia de oxígeno y el tiempo de reacción (7).



3.1.4 Formación de Entrecruzamientos en Cadenas Poliméricas Diferentes

Este método de injerto por irradiación, se basa en la reacción de una mezcla de dos polímeros. Ambos polímeros deben presentar estructuras que permitan reacciones de entrecruzamiento y de ésta forma, se espera que conduzcan a los siguientes tipos de productos (27):



Como podemos observar, las reacciones conducen necesariamente a estructuras entrecruzadas, pero además, la posible combinación de radicales A y B puede dar en principio cualquiera de las entidades que se observan en el esquema anterior, por lo cual, no se espera que la eficiencia exceda el 30 %.

3.2 Copolímeros

En la copolimerización de una mezcla de dos o más monómeros a menudo se forman macromoléculas en las cuales están contenidos los monómeros en un ordenamiento estadístico, de esta manera se producen polímeros que tienen nuevas propiedades.

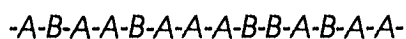
Un aspecto interesante de este tipo de reacciones es por ejemplo, la producción de polímeros con enlaces de entrecruzamiento mediante la copolimerización de compuestos vinílicos (resinas cambiadoras de iones así, como geles para cromatografía de permeación en gel, derivados de la copolimerización de estireno con divinil-benceno). Los copolímeros en los que el orden de las unidades monoméricas siguen las leyes estadísticas, se diferencian de los copolímeros de injerto en el aspecto cinético, así como en sus posibilidades de aplicación.

Algunos resultados experimentales de la copolimerización son a primera vista difíciles de entender. Igualmente difícil de comprender es el hallazgo de que la composición del copolímero es a menudo muy distinta de la composición de la mezcla de monómeros, por ejemplo una mezcla de estireno y acetato de vinilo da primero poliestireno casi puro a pesar de que el acetato de vinilo por sí mismo se polimeriza con una velocidad mucho mayor que el estireno (26).

Por otra parte los monómeros que por sí solos son difíciles de polimerizar o que no son polimerizables dan a menudo buenos copolímeros. Sin embargo conociendo el mecanismo de la copolimerización y las relaciones cinéticas los hallazgos mencionados pueden ser interpretados correctamente. Con ayuda de parámetros obtenidos experimentalmente, es posible dominar la copolimerización, pudiéndose por ejemplo calcular la composición de un polimerizado (26).

3.2.1 Copolímeros Estadísticos

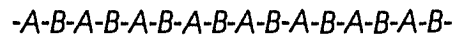
En este tipo de copolímeros las unidades estructurales se disponen al azar unas respecto a la otra, originando estructuras del tipo:



estos copolímeros se suelen designar mediante la siguiente nomenclatura: $\text{pol}(A\text{-co-B})$ (29).

3.2.2 Copolímeros Alternados

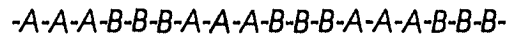
Son aquellos en los que los monómeros A y B se disponen de modo alternado a lo largo de la estructura del copolímero (29):



se designan mediante la siguiente nomenclatura: poli(A-alt-B).

3.2.3 Copolímeros de Bloque

También denominados copolímeros secuenciales. A qui todas las unidades A y B se agrupan separadamente, formando secuencias homogéneas del tipo (29):



para designarlos se suele utilizar la notación poli(A-b-B).

Como suele deducirse de la observación de estas estructuras, se pueden formar copolímeros compuestos por varios bloques de unidades monoméricas A o B, por lo que entonces se denominan dibloques, tribloques, tetrabloques, etc.

3.2.4 Copolímeros de Injerto

Estos copolímeros son ramificados y su estructura puede ser (29):



Estos copolímeros se denominan de injerto. Las ramificaciones B pueden estar distribuidas estadísticamente o de manera regular a lo largo de la cadena principal A. Se designan mediante el símbolo: $\text{pol}(A-g-B)$, en donde la letra g proviene del inglés "graft", que significa injerto.

Estos copolímeros pueden obtenerse por polimerización por radicales es por ejemplo radiación gamma, iónica o catiónica.

3.3 Acrilatos

Los acrilatos se pueden formar por un proceso de una sola etapa a partir del acetileno o con un proceso de dos pasos a partir del óxido de etileno.

Los ácidos poliacrílicos juegan un papel importante en cualquier discusión de las propiedades y comportamientos de los polímeros sintéticos solubles en agua, y el ácido poliacrílico sintético más común y más simple. Estudios del ácido poliacrílico en sus formas no ionizadas, parcialmente ionizadas y completamente ionizadas en solución proveen información directa de las interacciones entre los grupos de ácido carboxílico y iones carboxilados en el solvente, y entre éstos y las moléculas de los solventes. Los estudios del ácido poliacrílico ayudan más específicamente en la interpretación del comportamiento de polímeros que contienen grupos de ácidos y las proteínas.

El ácido poliacrílico es también importante comercialmente y ha sido producido en una variedad de grupos y formas, así como también se ha incorporado el monómero en copolímeros.

Las características generales y aplicaciones del ácido han sido muy estudiados y los datos de los grados comerciales están disponibles en la literatura técnica de los fabricantes.

Aunque el ácido poliacrílico no ionizado se considera comúnmente como soluble en agua, esto realmente ocurre sólo en la forma atáctica, debido a que las formas estereoregulares son mucho menos solubles.

El polímero atáctico es también soluble en metanol, etanol, dioxano, etilenglicol, ácido acético, etc., pero es insoluble en cloroformo, dietiléter, alcanos, hidrocarburos aromáticos y otros solventes no polares (3).

3.4 Metacrilatos

Los metacrilatos se pueden formar por una oxidación selectiva del isobutileno seguida por la esterificación o por un proceso de dos etapas que empieza con la acetona.

Aunque los ácidos polimetacrílicos no tienen la importancia técnica o comercial como otros de este grupo, los ácidos poliacrílicos o la poliacrilamida, sin embargo están sujetos a un estudio científico considerable. La principal razón de este interés se debe al hecho que el ácido polimetacrílico no ionizado existe en una solución acuosa en una conformación relativamente compacta.

Al mismo tiempo, el ácido polimetacrílico muestra un comportamiento de solubilidad inversa con la temperatura en solución acuosa, en contraste con el comportamiento normal mostrado por el ácido poliacrílico, polimetacrílico y polimetacrilamida.

En la ionización las moléculas de ácido polimetacrílico sufren una fuerte transición conformacional, la cual tiene lugar sobre un intervalo relativamente estrecho de grado de ionización para las dimensiones esperadas de una molécula normal de polielectrolito; así mucha de la información responsable de las fuerzas para la producción de esta forma compacta viene de estudios del comportamiento del polielectrolito de ácido polimetacrílico o un grado intermedio de ionización.

Todavía existe mucha controversia en la explicación completa de los efectos anómalos que se han visto en los ácidos polimetacrílicos. Un factor que contribuye puede ser las fuerzas hidrofóbicas atractivas las cuales deben existir en solución acuosa entre los grupos metilos sustituyentes; otro factor puede ser el marcado efecto endurecedor en la cadena en presencia de dos grupos sustituyentes (CH_3 , CO_2H) en los átomos de carbón alternados, de las ramificaciones. Este efecto es realmente evidente en el examen de modelos moleculares (3).

3.5 Efectos de la Radiación en Polímeros

La irradiación de los polímeros produce cambios químicos. Estos cambios en estructura son permanentes y no difieren en forma alguna de los cambios producidos por los medios convencionales. Las ventajas

que supone usar la radiación de alta energía son: la producción de un material puro, más fáciles condiciones de operación (no implica limitaciones de temperatura) y la posibilidad de trabajar en estado sólido.

Se han estudiado dos campos importantes y en gran manera distintos:

a) El empleo de la radiación para iniciar una reacción en cadena. Ejemplo: polimerización, formación de polímeros injertados, curado de políesteres no saturados.

b) La aplicación de radiación para modificar polímeros ya formados.

3.5.1 Polimerización Inducida por Radiación

Se han llevado a cabo estudios de cinética de la polimerización inducida por radiación, en especial de monómeros de vinilo. En el caso, del estireno y metacrilato de metilo se encuentra que la reacción procede según un mecanismo de radicales en la que la radiación sólo interviene como un medio de producción de radicales iniciadores. El desarrollo del polímero se produce entonces de acuerdo con los métodos convencionales (7).

Las propiedades del copolímero injertado dependerán no sólo de la naturaleza química de las unidades monoméricas separadamente, sino también del número y tamaño de las cadenas laterales (7).

3.5.2 Polimerización Bajo Condiciones Complejas

La radiación es un iniciador de la polimerización alternada versátil y se ha empleado con éxito para inducir la polimerización en emulsiones en la fase vapor y otros estados. Uno de los casos más ampliamente estudiados es la polimerización en injertos de polímeros estereoespecíficos, los cuales pueden obtenerse de varios monómeros; por ejemplo: 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno por irradiación de complejos de monómeros con urea o tiourea.

3.5.3 Mecanismos de los Cambios en Polímeros

Los mecanismos por los cuales se efectúan cambios químicos en los polímeros deben ser esencialmente los mismos que los de moléculas de similar composición química pero de peso molecular menor. Los radicales libres juegan un papel muy importante y han sido extensivamente estudiados por EPR (7). El caso más simple y estudiado ha sido el del polímetacrilato, que puede ser comparado con el ciclohexano y otros hidrocarburos saturados.

3.5.4 Efectos del Oxígeno en Polímeros Irradiados

La respuesta de los polímeros a la irradiación es marcadamente afectada por la presencia de otras sustancias. El O_2 produce un poderoso efecto, que generalmente consiste en la tendencia a hacer decrecer la reticulación e incrementar la degradación, tal efecto se ha notado en polietileno, poliacrilonitrilo, etc. El oxígeno causa la formación de grupos peróxido, carbonilo y otros. La cantidad de oxígeno presente inicialmente en el material, causa solo un pequeño efecto, pero pueden ocurrir grandes efectos si la muestra es lo suficientemente delgada y la razón de dosis lo suficientemente baja para que el oxígeno se difunda internamente durante el curso de una irradiación.

3.5.5 Cambios Físicos en Polímeros Irradiados

La degradación o la reticulación de polímeros por la radiación origina cambios en las propiedades físicas. Por ejemplo, el polietileno de baja densidad funde a alrededor de $115^\circ C$ pero después de reticulado no solo no se convierte en líquido al calentarlo arriba de su punto de fusión normal, sino que es convertido en un material tipo hule.

El efecto de la radiación sobre las propiedades de fusión de polímeros es la base para los métodos comerciales de producción de materiales para empaque y otros fines.

El efecto más notable del entrecruzamiento, es el constante aumento en el peso molecular, afectado por un incremento en la dosis de radiación, conduciendo así, a la formación de cadenas ramificadas. En contraste, tenemos la degradación, en la cual las cadenas sufren escisiones al azar debido al aumento de dosis de radiación y se caracteriza por un constante decremento en el peso molecular.

Se han postulado varias teorías con el fin de tomar en cuenta el hecho de que los polímeros se degradan o entrecruzan, sin embargo, ninguna de ellas es completamente satisfactoria.

3.6 Radiactividad

La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares, o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar un intercambio de energía al mismo tiempo.

El proceso de degradación por el cual los núcleos emiten partículas o rayos, perdiendo masa o pura energía, y convirtiéndose en algún otro elemento en el primer caso o el mismo elemento en otro estado de energía en el segundo, es conocido como decaimiento radiactivo. La probabilidad de que un núcleo radiactivo particular emita partículas o rayos en la unidad de tiempo adoptada, es independiente del destino de núcleos vecinos y también independiente del estado químico de los átomos o de sus condiciones físicas.

Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico son de cuatro especies principalmente: partículas α , β , neutrones y rayos γ (33).

3.6.1 Partículas α

Consisten de 2 neutrones asociados con 2 protones. Pueden ser consideradas como núcleos de átomos de helio. Tienen masa de 4 u.m.a. (unidad de masa atómica) y 2 cargas positivas. es importante considerar aquí que la unidad de masa atómica es equivalente a 1/12 de la masa del átomo de ^{12}C , o sea igual a 1.66043×10^{-24} g. La masa del protón es igual a 1.007277 u.m.a. La masa del electrón es igual a 0.000549 u.m.a. la masa del neutrón es igual a 1.008665 u.m.a.

Si un núcleo atómico es radiactivo y emite partículas α , pierde 2 unidades en carga y 4 unidades de masa. Este átomo se convierte en otro elemento, con número atómico menor. Esto significa que los elementos radiactivos que decaen por la emisión de partículas α pasan a ocupar un sitio 2 lugares a la izquierda de su colocación original en la tabla periódica de los elementos (33).

3.6.2 Partículas β

Son partículas de masa despreciable (su masa es la del electrón o sea aproximadamente $1/1832$ de aquella del protón y $1/1834$ de aquella del neutrón) y presenta cargas negativas o positivas. Las partículas β^- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta 1 unidad su carga positiva, al transformar un neutrón en protón. Por lo tanto, el número atómico aumenta 1 unidad, el átomo se convierte en el elemento situado 1 lugar a la derecha en la tabla periódica y su número de masa permanece sensiblemente el mismo. La partícula β^+ o positrón, es emitida cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo. El número atómico decrece 1 unidad y el elemento se corre un lugar a la izquierda en la tabla periódica (33).

3.6.3 Neutrones

Son partículas sin carga teniendo una masa de aproximadamente 1 u.m.a. Por tanto, los núcleos que pierden neutrones no cambian su número atómico pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido. La emisión de neutrones se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características (33).

3.6.4 Rayos γ

Los rayos γ son radiaciones electromagnéticas similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucho menor longitud de onda y en consecuencia mucho mayor energía. Los rayos γ , al igual que los rayos X, tienen energías bien definidas ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo, por lo que los rayos γ son llamados a menudo fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer (33).

3.7 Caracterización de Polímeros

Dadas las necesidades de nuestra sociedad es muy importante la síntesis de nuevos compuestos, para una posible aplicación en la

industria; es aquí donde juega un papel importante la caracterización de un nuevo compuesto, ya que existen técnicas complementarias con las

cuales podemos saber los grupos químicos presentes, comportamiento térmico, grado de cristalinidad, resistencia mecánica, maleabilidad, etc.

3.7.1 Espectroscopía de Infrarrojo

La espectroscopía infrarroja ha llegado a ser una de las técnicas más importantes para la determinación de la estructura molecular. Sus aplicaciones de tipo analítico la han convertido en una herramienta indispensable en el laboratorio químico.

La región del infrarrojo es una determinada zona de la radiación electromagnética, situada más allá de la parte roja de la región visible. Como toda radiación electromagnética, la radiación infrarroja es un movimiento ondulatorio, formado por un campo magnético oscilante. La radiación infrarroja, puede caracterizarse por la longitud de onda, λ (32).

3.7.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica es bastante sencilla con la cual se puede ver la pérdida de peso con respecto a una temperatura; es decir, en una gráfica de %Peso vs T podemos saber la temperatura de descomposición de una muestra. Sabiendo la temperatura a la cual se descompone una muestra, podemos saber el intervalo de temperatura necesario a la cual se debe analizar la muestra por calorimetría diferencial de barrido, ya que ambas técnicas son complementarias.

3.7.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, por ejemplo, una fusión o una transición cristalina de una forma a otra, o cuando reacciona químicamente, tiene lugar una absorción o un desprendimiento de calor. Muchos de estos procesos pueden ser iniciados simplemente aumentando la temperatura del material.

Los calorímetros diferenciales de barrido están diseñados para determinar las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calórico diferencial requerido para mantener una muestra del material, y una referencia inerte a la misma temperatura (31).

3.7.4. Difracción de Rayos X

Esta técnica nos ayuda a determinar el ordenamiento en la estructura de un compuesto, es decir; si el compuesto tiene un alto ordenamiento presentará una estructura cristalina; si por el contrario, no hay ordenamiento el compuesto presenta una estructura amorfa

Las gráficas representativas de esta técnica se llaman difractogramas; cuando se presentan máximos orientados se considera que el compuesto es cristalino y cuando no hay máximos, sino una zona ancha de dispersión el compuesto es amorfo.

3.7.5 Microscopio Electrónico de Barrido

Con esta técnica podemos saber como está la superficie de la película injertada ya que esta técnica hace un barrido de la superficie. La preparación de las muestras requiere un recubrimiento de oro; además con la ayuda del microscopio podemos saber el tamaño de la cadena injertada y si el injerto es homogéneo o heterogéneo.

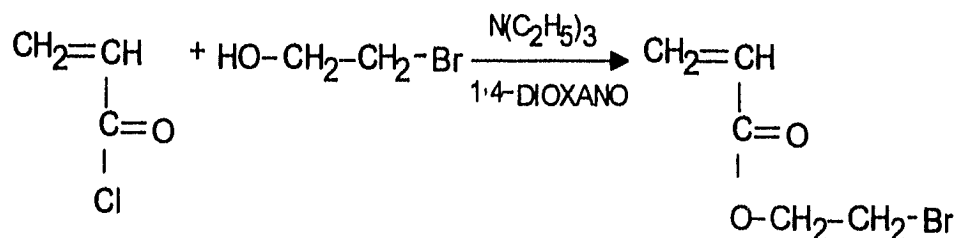
CAPITULO IV
DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIALES

Los monómeros injertados son Dimetilaminoetilmetacrilato y Acrilato de 2-bromoetilo, el solvente fue benceno.

Los monómeros utilizados para la preparación de los copolímeros de injerto fueron destilados a vacío para eliminar el inhibidor e impurezas, el Dimetilaminoetilmetacrilato fue obtenido de Aldrich y el Acrilato de 2-bromoetilo fue sintetizado de acuerdo a los siguientes pasos (1):



El polietileno con el que se trabajó es de baja densidad, de aproximadamente 0.08 mm de espesor, 62 por ciento de cristalinidad. El proveedor de este material es PEMEX. Los fragmentos utilizados fueron de 1 cm de ancho por 5 cm de largo.

Se trabajó a una intensidad de radiación $I=6.2$ kGy/h y un intervalo de dosis de preirradiación de 120 a 370 kGy.

Se utilizó una fuente de rayos gamma de ^{60}Co GAMMABEAM 651PT con una actividad de 27,300 Curies (02-03-95); la figura 1 representa el plano de la fuente.

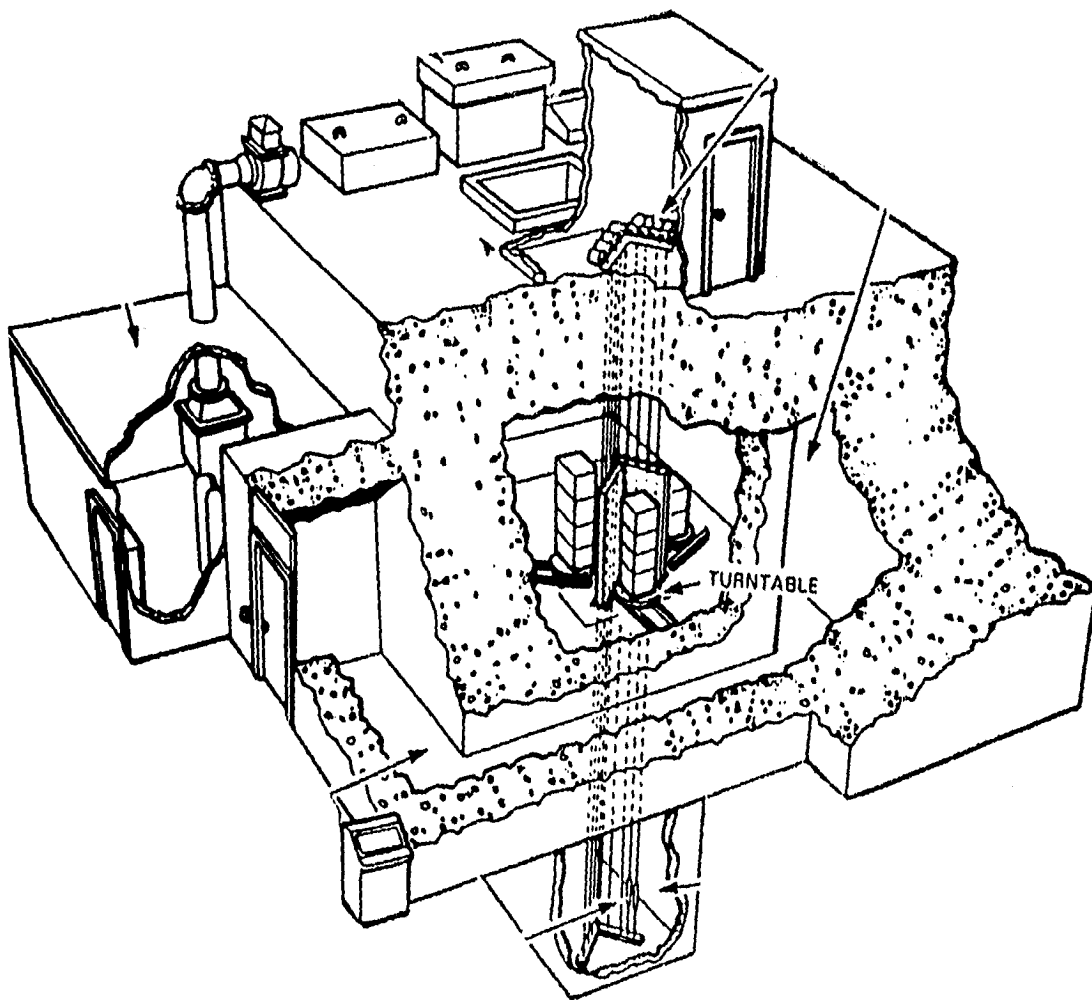


Figura 1 GAMMABEAM 651PT

4.1.1 METODO DIRECTO

Para injertar por el método directo se siguieron los siguientes pasos (4):

a) Lavar las películas de polietileno con metanol para eliminar impurezas y secarlas a vacío en un desecador para eliminar la humedad y el solvente (metanol).

b) Pesar el polietileno y colocarlo en una ampolleta de vidrio (pyrex).

c) En la misma ampolleta agregar 7 ml. de una solución a 60% de monómero y 40% de benceno (por ciento en volumen).

d) Colocar la ampolleta en una línea de vacío para desgasificar el sistema polietileno-monómero-solvente hasta quedar libre de oxígeno y sellar a vacío la ampolleta.

e) Irradiar la ampolleta a la dosis deseada, a una intensidad constante.

f) Abrir la ampolleta para retirar el copolímero de injerto.

g) Lavar el copolímero de injerto con benceno, agitando magnéticamente durante 24 horas para eliminar el homopolímero formado en el sistema.

h) Secar a vacío y pesar, para saber el porcentaje de injerto por diferencia de pesos, se utilizó la siguiente fórmula:

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

Donde:

W = Peso final, W_0 = Peso Inicial

i) Caracterizar las películas injertadas.

4.1.2 METODO DE PREIRRADIACION

Se siguieron los siguientes pasos (4) :

a) Lavar las películas de polietileno con metanol para eliminar impurezas y secarlas en un desecador a vacío para eliminar humedad y solvente.

b) Irradiar el polietileno a la dosis deseada en presencia de aire, a una intensidad de dosis constante.

c) Pesar el polietileno y colocarlo en una ampolleta de vidrio (pyrex).

d) Agregar 7 ml. de una solución 60% monómero y 40% solvente, para cubrir en su totalidad la película de polietileno.

e) Desgasificar la ampolleta con el sistema polietileno-monómero-solvente hasta quedar libre de oxígeno y sellar a vacío.

f) Colocar la ampolleta en un baño de temperatura controlada a la temperatura y tiempo de reacción deseados.

g) Abrir la ampolleta y lavar el copolímero de injerto con benceno durante 24 horas (agitando magnéticamente).

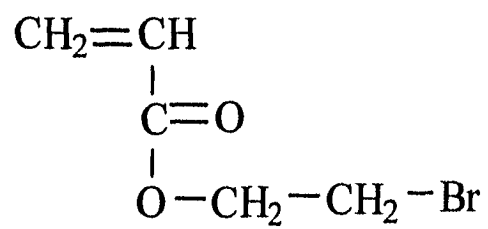
h) Secar a vacío y pesar, para calcular el porcentaje de injerto utilizando la fórmula del método antes mencionado.

i) Caracterizar las películas de injerto.

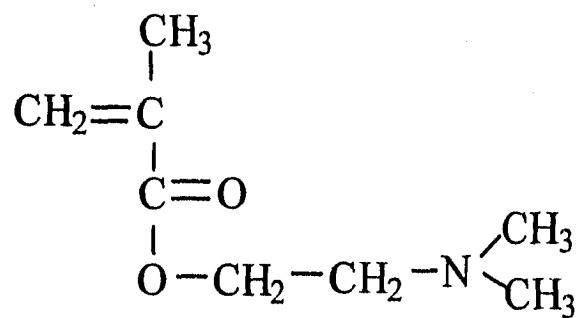
Nota: Se varió la dosis, temperatura, tiempo de reacción hasta encontrar las condiciones óptimas.

4.1.3 ESTRUCTURAS DE LOS MONOMEROS

Acilato de 2-bromoetilo:

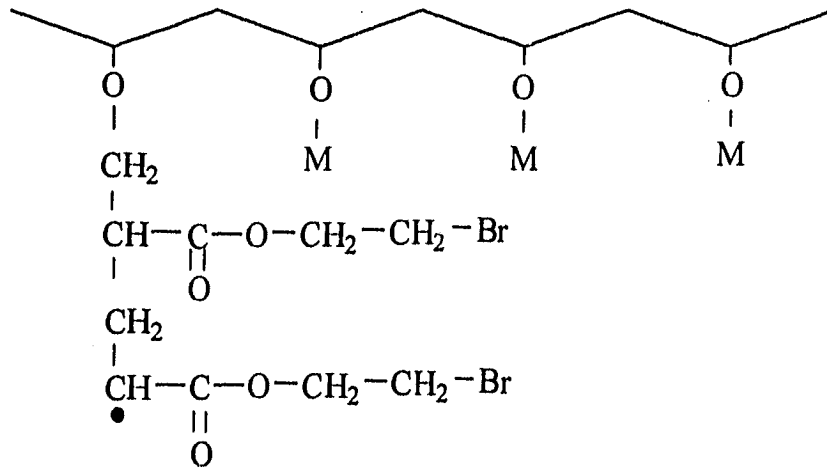


Dimetilaminoetilmetacrilato:

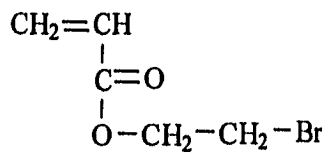


4.1.4 ESTRUCTURAS DE LOS COPOLIMEROS DE INJERTO

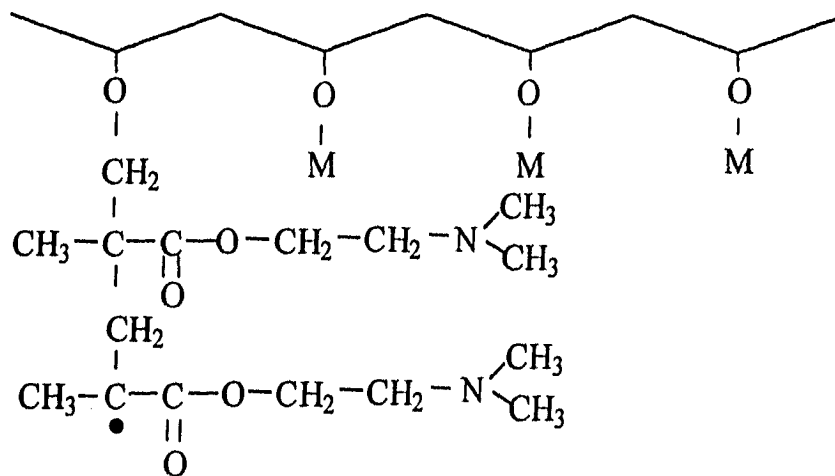
Injerto de acrilato de 2-bromoetilo en polietileno:



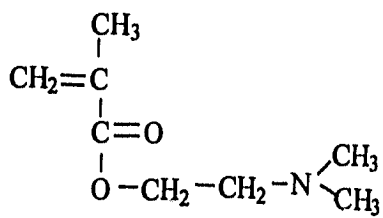
Donde M =



Injerto de dimetilaminoetilmetacrilato en polietileno:



Donde M =



4.1.5 Caracterización de los Copolímeros de Injerto

La caracterización se llevó a cabo por medio de las siguientes técnicas:

1) FTIR. Se utilizó un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier Perkin-Elmer 1600 Series acoplado a un 7475A Plotter Hewlett Packard, utilizando una celda de Reflexión Total Atenuada (ATR) Perkin-Elmer. La caracterización se realizó en el Instituto de Ciencias Nucleares; UNAM.

2) Rayos X. Para la caracterización por esta técnica se utilizó un Difractómetro Siemens D-500 con un monocromador de grafito acoplado a un tubo de rayos X de anticatodo de cobre y un software "Diffrac at de Socabim". El análisis se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales; UNAM.

3) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). El calorímetro empleado en el análisis fue un Perkin-Elmer DSC-7. La caracterización se realizó en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

4) Análisis Termogravimétrico (TGA). Se utilizó un analizador termogravimétrico 951 de DuPont Instruments controlado por un analizador térmico 990. Se usó un analizador del Instituto de Ciencias Nucleares; UNAM.

5) Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). La caracterización se llevó a cabo con un microscopio Jeol JSM-5200, ubicado en el Instituto de Física; UNAM.

6) Para la irradiación, la dosis fue determinada mediante el dosímetro de Fricke.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIONES

RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Injertos de pol(acrilato de 2-bromoetilo) en polietileno

En la figura 5.1.1 se observa que a una temperatura de 40 °C y dosis de preirradiación inferior a 180 kGy no hay injerto. En el intervalo de 200 a 248 kGy se logran injertos hasta de un 60% y a 370 kGy el injerto no es superior a 70%. A 55 °C y dosis de preirradiación de 50 a 120 kGy el injerto es de 20%, en tanto que a 248 kGy se logra un 90% de injerto y a 370 kGy el injerto es de 80%. Se encontró la misma tendencia en ambas gráficas a diferentes temperaturas de injerto; esto es debido a que a dosis inferiores a 200 kGy hay poca formación de hidróxidos y/o peróxidos lo que no favorece el injerto; en el intervalo de 120 a 248 kGy este efecto se incrementa favoreciendo el incremento en el porcentaje de injerto y arriba de 300 kGy existe saturación de peróxidos. Por eso es que se selecciono el intervalo de dosis de 124 y 248 kGy.

A una dosis de preirradiación de 248 kGy en la figura 5.1.2, se observa que a medida que se incrementa la temperatura se incrementa el porcentaje de injerto hasta llegar al óptimo a una temperatura de 55 °C y a 70 °C el porcentaje de injerto disminuye; esto se explica a que al aumentar la temperatura la difusión del monómero se favorece, pero a temperaturas superiores a 70 °C la formación de homopolímero y la recombinación de radicales es mayor produciendo cadenas de injerto más cortas.

La figura 5.1.3 muestra los resultados que se obtienen a una dosis de preirradiación de 124 kGy y tres temperaturas diferentes: 40 °C donde no hay injerto debido a que hay muy pocos peróxidos por a una dosis de preirradiación baja en el polietileno y una difusión casi nula; a 55 °C se observa que a medida que se incrementa el tiempo de reacción aumenta el porcentaje de injerto hasta un tiempo de reacción de 14 horas después del cual el porcentaje de injerto es casi similar; a una temperatura de 70 °C a tiempos cortos (1 hora) la difusión del monómero es buena pero a medida que se incrementa el tiempo de

reacción el porcentaje de injerto disminuye porque aunque aumenta la difusión del monómero, hay mayor formación del homopolímero las cadenas injertadas son más cortas y posiblemente el copolímero de injerto se disuelve parcialmente.

En la figura 5.1.4 se observa que trabajando a una dosis de preirradiación de 248 kGy a 30 °C se logra un máximo de 30% de injerto, a 40 °C se alcanza un máximo de 60% de injerto y a 55 °C se logra un 90% de injerto. A 70 °C hay un porcentaje de injerto favorable a tiempos cortos (1 hora) y a medida que se incrementa el tiempo de reacción disminuye el porcentaje de injerto hasta permanecer casi constante; esto es debido a que a temperaturas superiores a 70 °C hay una recombinación entre sí de radicales libres del monómero favoreciéndose la formación de homopolímero y de cadenas injertadas muy cortas y probablemente disolución de la película injertada.

En la figura 5.1.5 la temperatura de trabajo fue 55 °C y lo que podemos observar es que a una dosis de preirradiación de 124 kGy se logra un injerto de 30% y a una dosis de preirradiación de 248 kGy se obtiene un 90% de injerto; esto se debe a que a 248 kGy es más favorable la formación de peróxidos, a esta temperatura la difusión del monómero es buena y la combinación de estos dos parámetros da como resultado un mejor porcentaje de injerto.

5.2 Injerto de poli(dimetilaminoetilmetacrilato) en polietileno

En la figura 5.2.1 se observa que a medida que se incrementa la temperatura de injerto hay un incremento en el porcentaje de injerto debido a que hay una mejor difusión; se trabajó hasta una temperatura de 75 °C debido a que a 80 °C el polietileno tiende a disolverse.

En la figura 5.2.2 se observa que a medida que incrementa la concentración del monómero se incrementa el porcentaje de injerto; se realizó el estudio hasta una concentración de 80% de monómero, porque a una concentración mayor es bastante difícil retirar el homopolímero formado y adherido a la película injertada. La tendencia en la gráfica es de que a mayor concentración mayor porcentaje de injerto se debe a que es mayor la presencia de radicales libres en el sistema al incrementar la concentración.

En la figura 5.2.3 se trabajó a una concentración de 80% de monómero, ya que de acuerdo con la grafica de "Concentración vs Por ciento de Injerto" (figura 5.2.2.) es la que proporciona un porcentaje de Injerto mayor. Esta gráfica muestra los resultados de estudios a diferentes temperaturas de Injerto y dosis de preirradiación de 200 kGy; lo que se observa es que a tiempos cortos (1 hora) el porcentaje de Injerto es alto, pero al incrementar el tiempo de reacción hay una caída en el Injerto; lo mismo se observa en el caso de incrementos de temperatura ya que disminuye el Injerto; esto es debido a que al incrementar la temperatura y el tiempo de reacción hay un aumento de la difusión y recombinación de radicales libres del monómero favoreciendo la homopolimerización y la formación de cadenas cortas en el Injerto.

En la figura 5.2.4 se trabajó a una concentración de 60% de monómero y una dosis de preirradiación de 200 kGy, se observa que a medida que se incrementa la temperatura de Injerto se incrementa el porcentaje de Injerto y a medida que se incrementa el tiempo de reacción (hasta 14 horas) incrementa el porcentaje de Injerto ya que se favorece la difusión del monómero al interior de la película de polietileno.

En la figura 5.2.5 se trabajó a una temperatura de Injerto de 55 °C variando la dosis de preirradiación en cada gráfica, se observa que a 200 kGy se logra un 50% de Injerto, a 225 kGy el porcentaje de Injerto es similar que a 200 kGy, a 250 kGy se alcanza un 110% de Injerto y a 300 kGy el porcentaje de Injerto disminuye drásticamente, debido a que hay una saturación de peróxidos y una probable reticulación del polietileno antes de Injertarse.

5.3 Hinchamiento de los copolímeros de Injerto

El hinchamiento de los copolímeros de Injerto se realizó con diclorometano (DCM), a una temperatura de 35 °C, y un intervalo de tiempo de 15 minutos hasta 30 horas. El objeto de realizar este tipo de estudio es saber cual es el copolímero de Injerto que se hincha más, ya que por este conducto podemos saber el tamaño de la cadena Injertada y la facilidad de la formación de sales posteriormente.

En la figura 5.3.1 correspondiente al Injerto de acrilato de 2-bromoetilo en PE a una dosis de preirradiación de 124 kGy, se observa que a medida que se incrementa la temperatura de Injerto hay un incremento en el porcentaje de hinchamiento. Esto es debido a que a mayor temperatura de Injerto el tamaño de la cadena injertada es mayor.

En la figura 5.3.2 corresponde al Injerto de acrilato de 2-bromoetilo en PE a una dosis de preirradiación de 248 kGy se observa que a medida que se incrementa la temperatura de Injerto se incrementa el porcentaje de hinchamiento debido a que es mayor el largo de la cadena al aumentar la temperatura de Injerto.

En la figura 5.3.3 del Injerto de dimetilaminoetilmetacrilato en PE, se observa que al aumentar el porcentaje y la temperatura de Injerto se incrementa el porcentaje de hinchamiento, ya que el largo de la cadena se favorece con el incremento en la temperatura de Injerto.

En la figura 5.3.4 correspondiente al Injerto de dimetilaminoetilmetacrilato en PE se observa que a mayor dosis de preirradiación el porcentaje de hinchamiento se favorece debido a que hay mayor cantidad de peróxidos por medio de los cuales se puede alcanzar un mejor porcentaje de Injerto y por consiguiente es mayor el tamaño de la cadena injertada.

5.4. Cálculo de la Energía de Activación

Se realizó el cálculo de la energía de activación por medio de la ecuación de Arrhenius:

$$E_a = 2.303R \times \frac{\log k_1 - \log k_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Donde:

E_a = energía de activación

k_1 = constante de velocidad inicial

k_2 = constante de velocidad final

T_1 = temperatura inicial

T_2 = temperatura final

R = 1.98 cal/mol

En la figura 5.4.1 del injerto de acrilato de 2-bromoetileno en PE se observa como disminuye la velocidad de injerto al aumentar el inverso de la temperatura. Del inverso de la temperatura vs constante de velocidad de injerto, se determinó la energía de activación a una dosis de preirradiación de 248 kGy, tiempo de reacción de 14.5 horas y diferentes temperaturas de injerto; se encontró un valor de 6.9 Kcal/mol.

La figura 5.4.2 del injerto de dimetilaminoetilmetacrilato en PE se observa que al aumentar la temperatura disminuye la velocidad de injerto; alcanzando una energía de activación de 4.6 Kcal/mol, esto corresponde a un proceso con E_a baja lo cual indica un mecanismo fácil de llevar a cabo.

5.4. Cálculo de la Energía de Activación

Se realizó el cálculo de la energía de activación por medio de la ecuación de Arrhenius:

$$E_a = 2.303R \times \frac{\log k_1 - \log k_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Donde:

E_a = energía de activación
 k_1 = constante de velocidad inicial
 k_2 = constante de velocidad final
 T_1 = temperatura inicial
 T_2 = temperatura final
 R = 1.98 cal/mol

En la figura 5.4.1 del injerto de acrilato de 2-bromoetilo en PE se observa como disminuye la velocidad de injerto al aumentar el inverso de la temperatura. Del inverso de la temperatura vs constante de velocidad de injerto, se determinó la energía de activación a una dosis de preirradiación de 248 kGy, tiempo de reacción de 14.5 horas y diferentes temperaturas de injerto; se encontró un valor de 6.9 Kcal/mol.

La figura 5.4.2 del injerto de dimetilaminoetilmetacrilato en PE se observa que al aumentar la temperatura disminuye la velocidad de injerto; alcanzando una energía de activación de 4.6 Kcal/mol, esto corresponde a un proceso con E_a baja lo cual indica un mecanismo fácil de llevar a cabo.

5.5 Espectroscopia de Infrarrojo

La figura 5.5.1 correspondiente al polietileno. Se observa la presencia del CH₂ a una longitud de onda de 2800 a 2900 y a 1450 cm⁻¹.

La figura 5.5.2 del acrilato de 2-bromoetilo se observa la presencia de los grupos: CH₂ a 2950 cm⁻¹ y del C=O a 1720 cm⁻¹.

En las figuras 5.5.3 y 5.5.4 correspondientes al copolímero de injerto de acrilato de 2-bromoetilo se observan la presencia de los grupos representativos del polietileno y del acrilato; también, se observa que a medida que se incrementa el porcentaje de injerto aumenta la intensidad de la banda del C=O en 1720 cm⁻¹.

La figura 5.5.5 corresponde al dimetilaminoetilmetacrilato, se observa la presencia del C=O a 1720 cm⁻¹.

Las figuras 5.5.6 y 5.5.7 corresponden al copolímero de injerto del dimetilaminoetilmetacrilato, se observa la presencia de los grupos de ambas materias primas de las que se partió, observándose lo mismo que en el sistema estudiado con el acrilato; que al incrementar el porcentaje de injerto aumenta la intensidad de la banda del C=O en 1720 cm⁻¹.

5.6. Difracción de Rayos X

En la figura 5.6.1 en los difractogramas se observa que el polietileno (LDPE) es cristalino por el máximo orientado. El acrilato de 2-bromoetilo es amorfo por la zona ancha de dispersión y en los copolímeros de injerto se observa que al incrementar el porcentaje de injerto disminuye la cristalinidad; debido a que se le está injertando un compuesto amorfo.

En la figura 5.6.2 los difractogramas indican que el dimetilaminoetilmetacrilato es amorfo por las dos zonas anchas de dispersión presentes, el polietileno (LDPE) es cristalino y en los copolímeros de injerto se observa que al incrementar el porcentaje de injerto disminuye la cristalinidad de la película injertada.

5.7 Análisis Termogravimétrico

La figura 5.7.1 indica que el polietileno tiene una temperatura de descomposición de 450 °C.

En la figura 5.7.2 se observa que el acrilato de 2-bromoetilo tiene una temperatura de descomposición de 350 °C.

En las figuras 5.7.3 y 5.7.4 indican que los copolímeros de injerto de acrilato de 2-bromoetilo en PE tienen una temperatura de descomposición similar al polietileno (LDPE) independientemente del porcentaje de injerto.

En la figura 5.7.5 se observan que el dimetilaminoetilmetacrilato tiene dos temperatura de descomposición, una a 300 °C y otra a 400 °C.

En la figura 5.7.6 se observa que el copolímero de injerto (23%) de dimetilaminoetilmetacrilato en PE tiene dos temperaturas de descomposición en la primera se descompone el 10% a una temperatura de aproximadamente 300 °C y la segunda a 450 °C.

En la figura 5.7.7 se observa que el sistema dimetilaminoetilmetacrilato injertado en polietileno tiene también dos temperaturas de descomposición, una en la que pierde el 30% de peso a 280 °C y otra a 400 °C.

5.8 Calorimetría Diferencial de Barrido

En la figura 5.8.1 se observa que el punto de fusión del polietileno (LDPE) es de 115 °C.

La figura 5.8.2 correspondiente al acrilato de 2-bromoetilo indica que este compuesto no sufre cambios de energía solo se reblandece.

En las figuras 5.8.3 y 5.8.4 correspondientes a los copolímeros de injerto de dimetilaminoetilmetacrilato en PE. Se observa que disminuye el punto de fusión 3 o 4 °C, dependiendo del porcentaje de injerto.

En la figura 5.8.5 correspondiente al dimetilaminoetilmetacrilato no se observa cambios de energía.

En las figuras 5.8.6 y 5.8.7 correspondientes a los copolímeros del injerto de dimetilaminoetilmetacrilato en PE. Se observa que disminuye el punto de fusión de 115 a 111 °C independientemente del porcentaje de injerto.

5.9 Microscopio Electrónico de Barrido

En las figuras 5.9.1 y 5.9.2 se observa que para ambos sistemas estudiados la película injertada es prácticamente homogénea; el tamaño de la cadena es mayor al incrementarse el porcentaje de injerto.

FIGURA 5.1.1 INJERTO DE POLI(ACRILATO DE 2-BROMOETILO) EN POLIETILENO EN
FUNCION DE LA DOSIS, CONCENTRACION 60% MONOMERO - 40% SOLVENTE,
TIEMPO DE REACCION 14.5 horas.

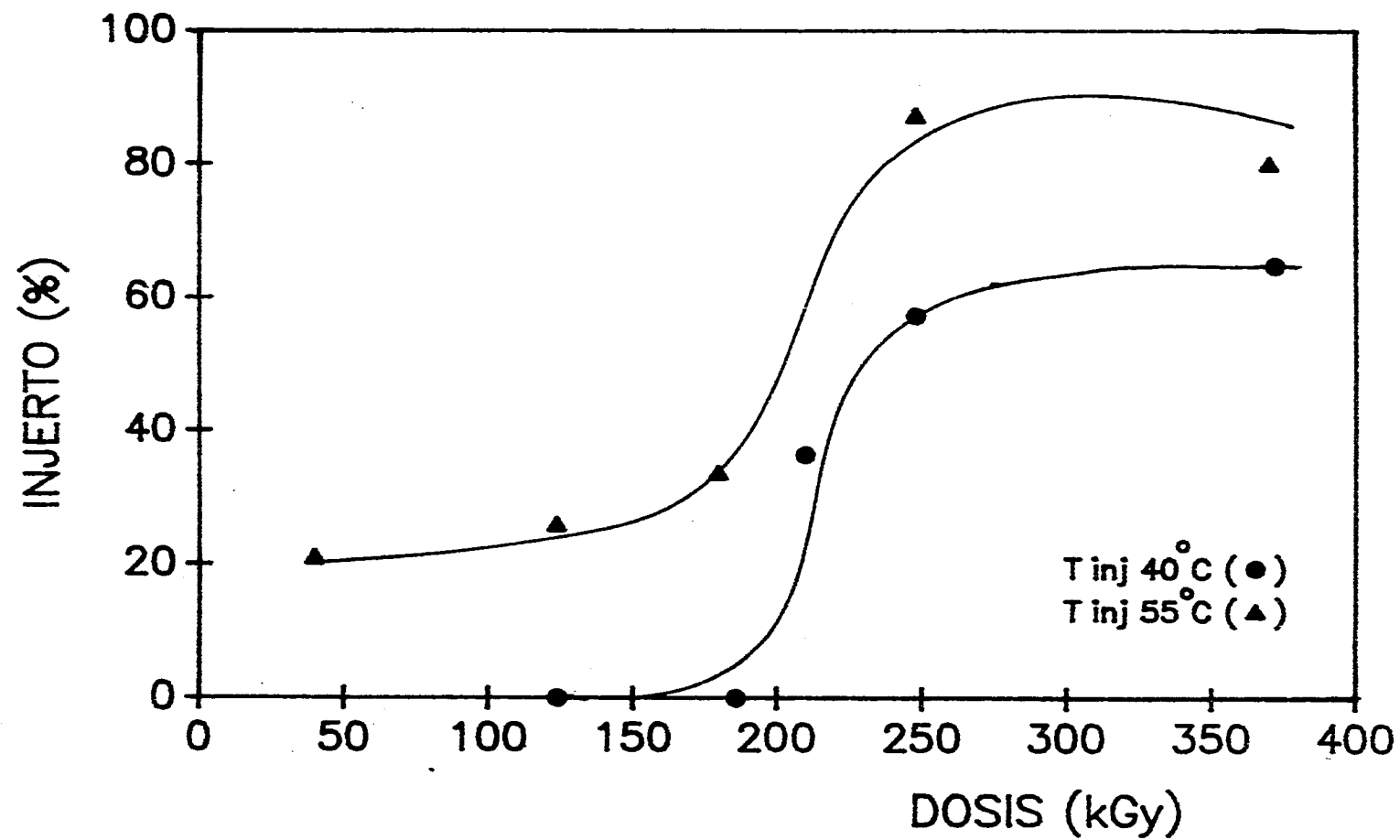


FIGURA 5.1.2 INJERTO DE POLI(ACRILATO DE 2-BROMOETILO) EN POLIETILENO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA. CONCENTRACION 60% MONOMERO - 40% SOLVENTE, TIEMPO DE REACCION 14.5 horas, DOSIS DE 248 kGy, I=6.2 kGy/h.

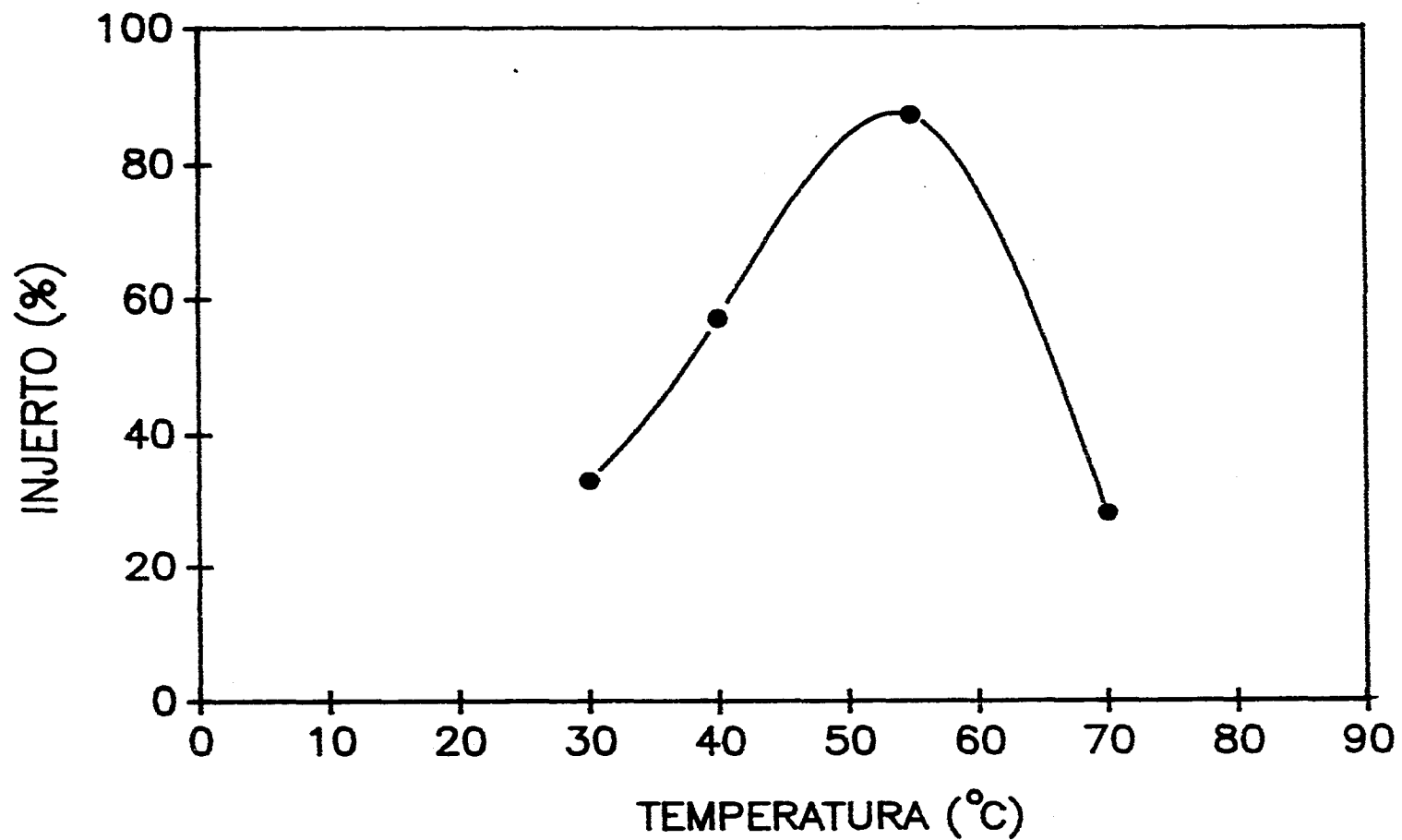


FIGURA 5.1.3 INJERTO DE POLI(ACRILATO DE 2-BROMOETILO) EN POLIETILENO EN FUNCION DEL TIEMPO DE REACCION, CONCENTRACION 60% MONOMERO - 40% SOLVENTE, DOSIS DE PREIRRADIACION DE 124 kGy, I= 6.2 kGy/h.

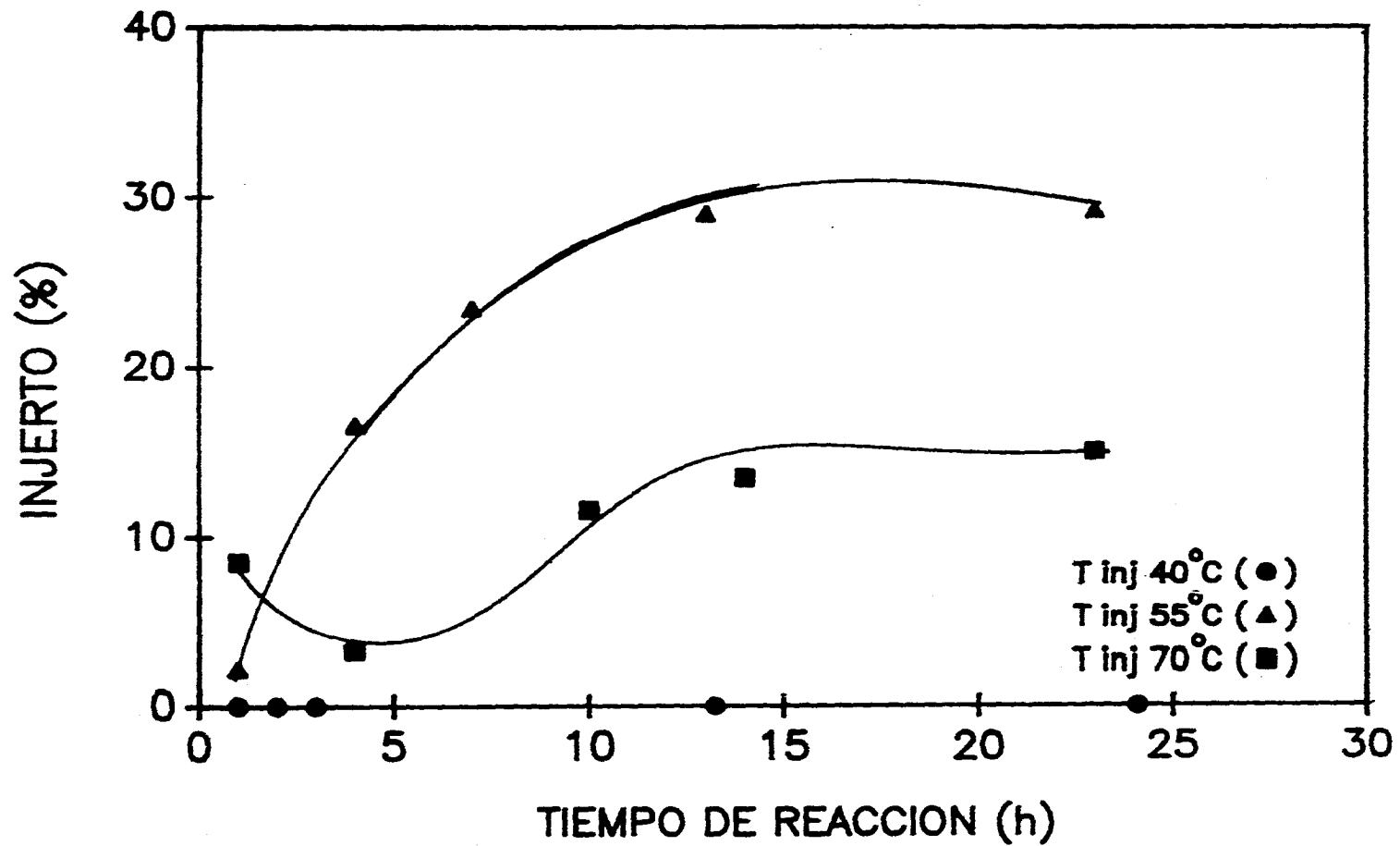


FIGURA 5.1.4 INJERTO DE POLI (ACRILATO DE 2-BROMOETILO) EN POLIETILENO EN FUNCION DEL TIEMPO DE REACCION, CONCENTRACION 60% MONOMERO - 40% SOLVENTE, DOSIS DE PREIRRADIACION DE 248 kGy, I= 6.2 kGy/h.

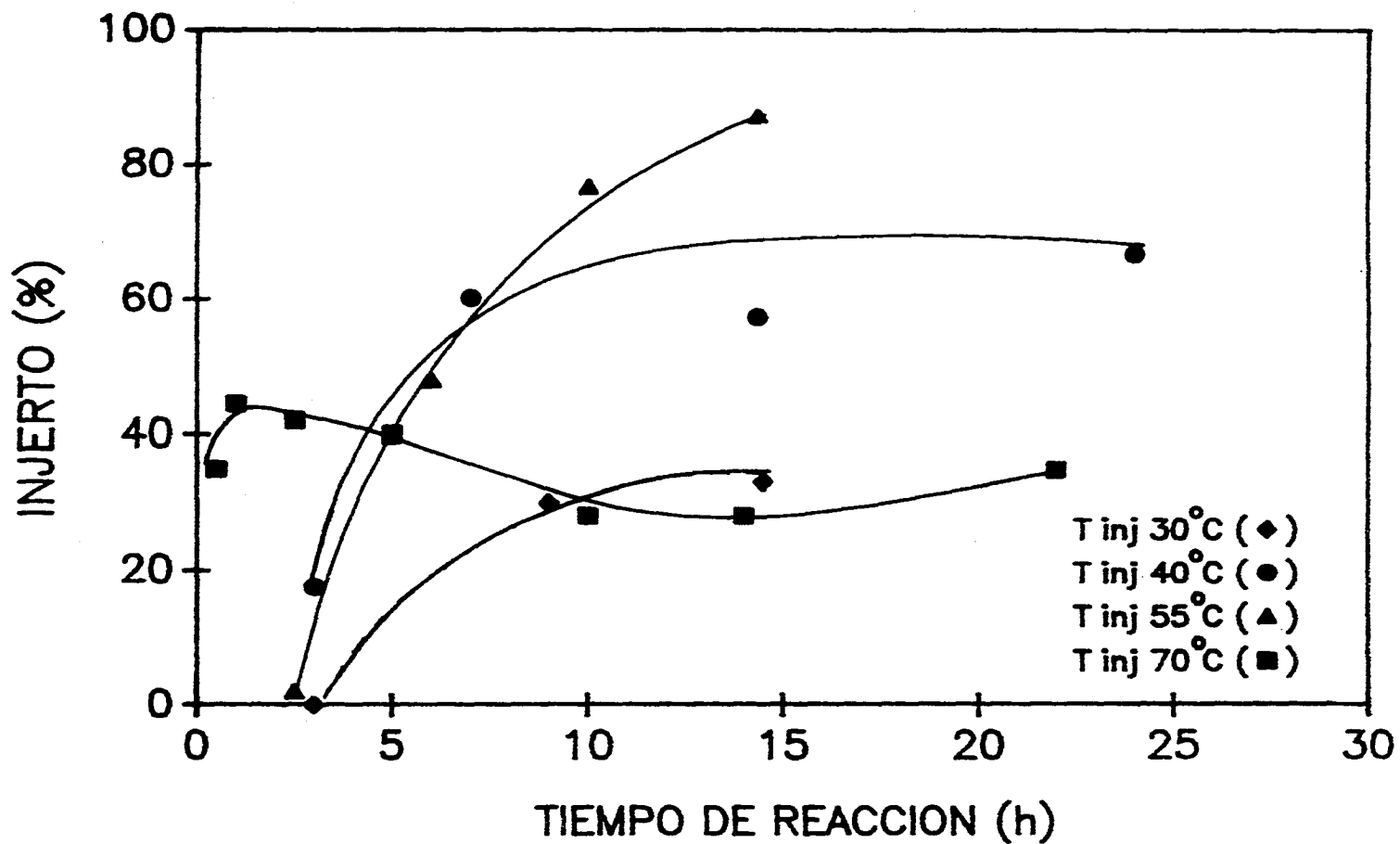


FIGURA 5.1.5 INJERTO DE POLI(ACRILATO DE 2-BROMOETILO) EN POLIETILENO EN FUN-
CION DEL TIEMPO DE REACCION, CONCENTRACION 60% MONOMERO - 40% SOL-
VENTE, TEMPERATURA DE REACCION DE 55°C, I= 6.2 kGy/h.

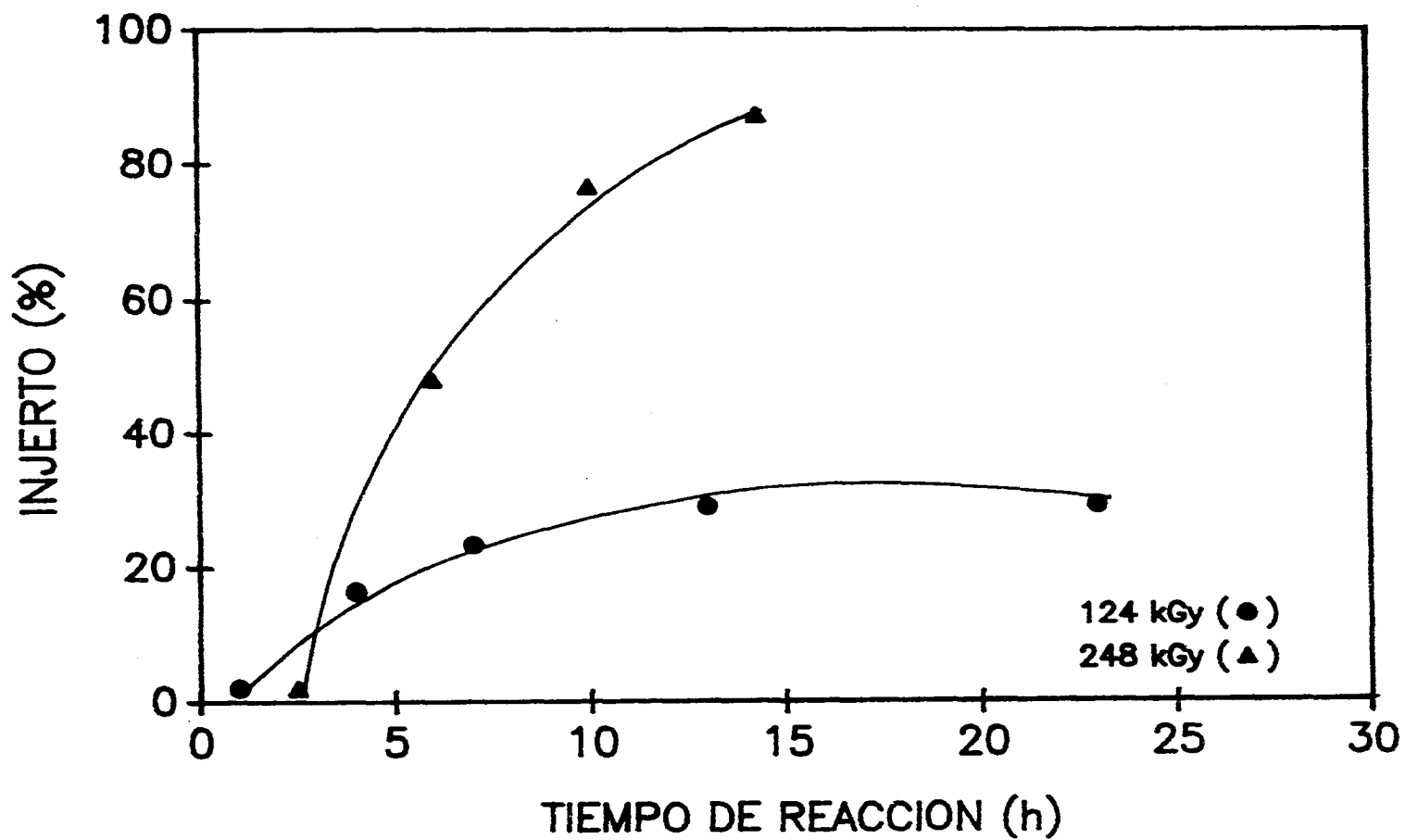


FIGURA 5.2.1 INJERTO DE POLI(DIMETILAMINOETILMETACRILATO) EN POLIETILENO EN
FUNCION DE LA TEMPERATURA, CONCENTRACION 60% MONOMERO - 40%
SOLVENTE, DOSIS DE PREIRRADIACION DE 200 kGy, I= 6.2 kGy/h,
TIEMPO DE REACCION 3 horas.

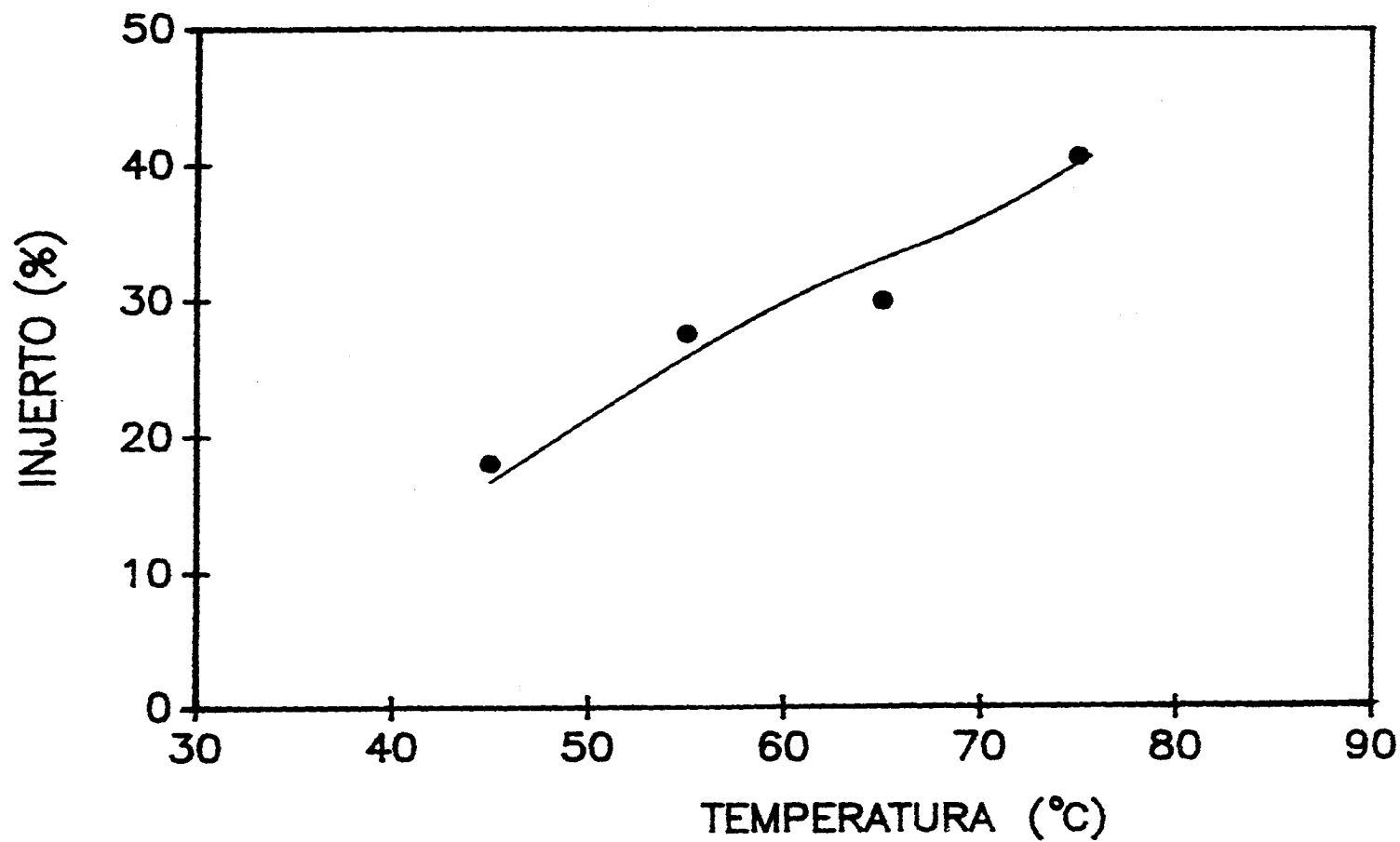


FIGURA 5.2.2 INJERTO DE POLI(DIMETILAMINOETILMETACRILATO) EN POLIETILENO EN
FUNCION DE LA CONCENTRACION, DOSIS DE PREIRRADIACION DE 200 kGy
I= 6.2 kGy/h, TEMPERATURA 55°C, TIEMPO DE REACCION 14.5 horas.

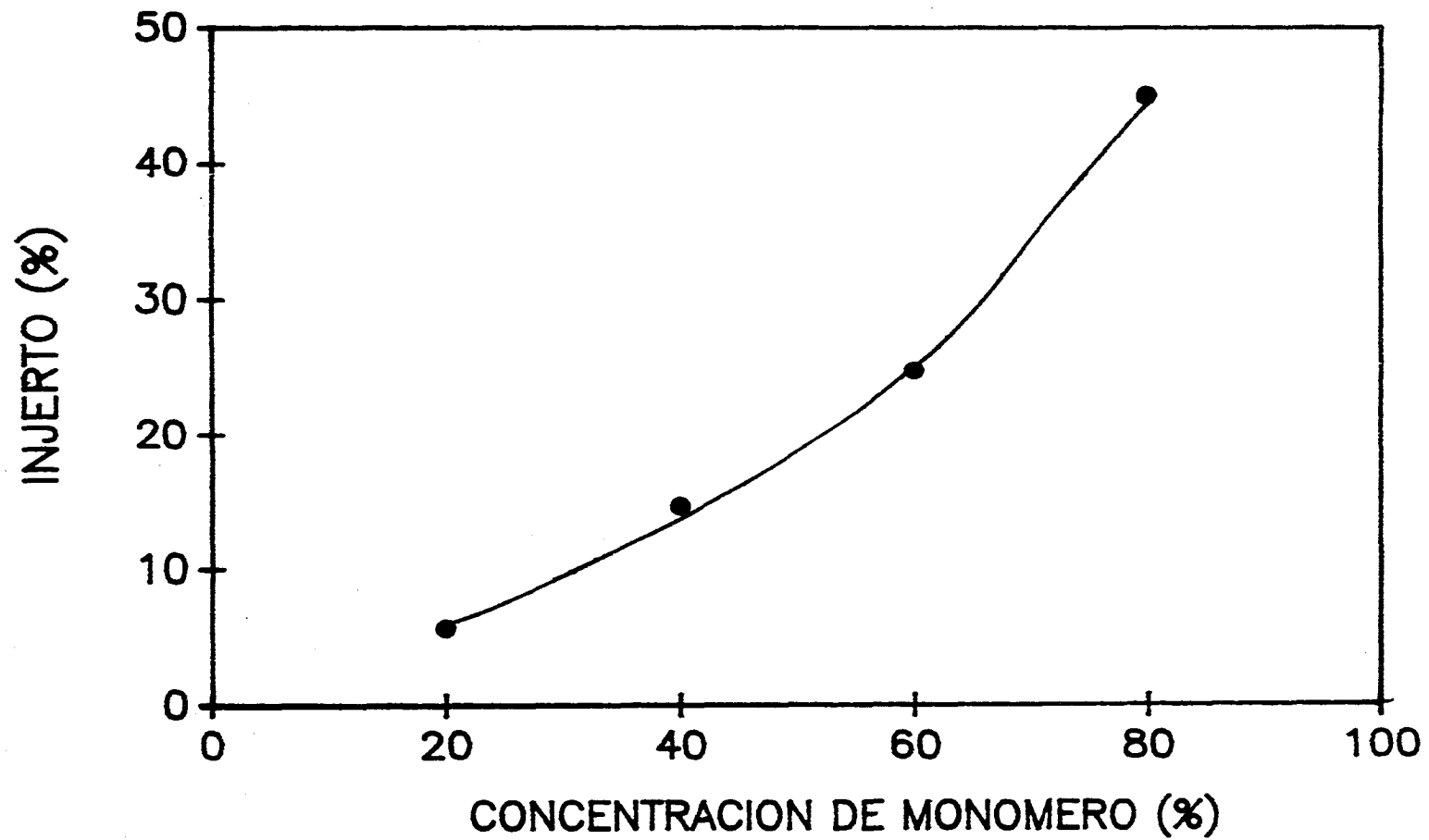


FIGURA 5.2.3 INJERTO DE POLI(DIMETILAMINOETILMETACRILATO) EN POLIETILENO EN FUNCION DEL TIEMPO DE REACCION, CONCENTRACION 80% MONOMERO - 20% SOLVENTE, DOSIS DE PREIRRADIACION DE 250 kGy, I= 6.2 kGy/h A DIFERENTES TEMPERATURAS.

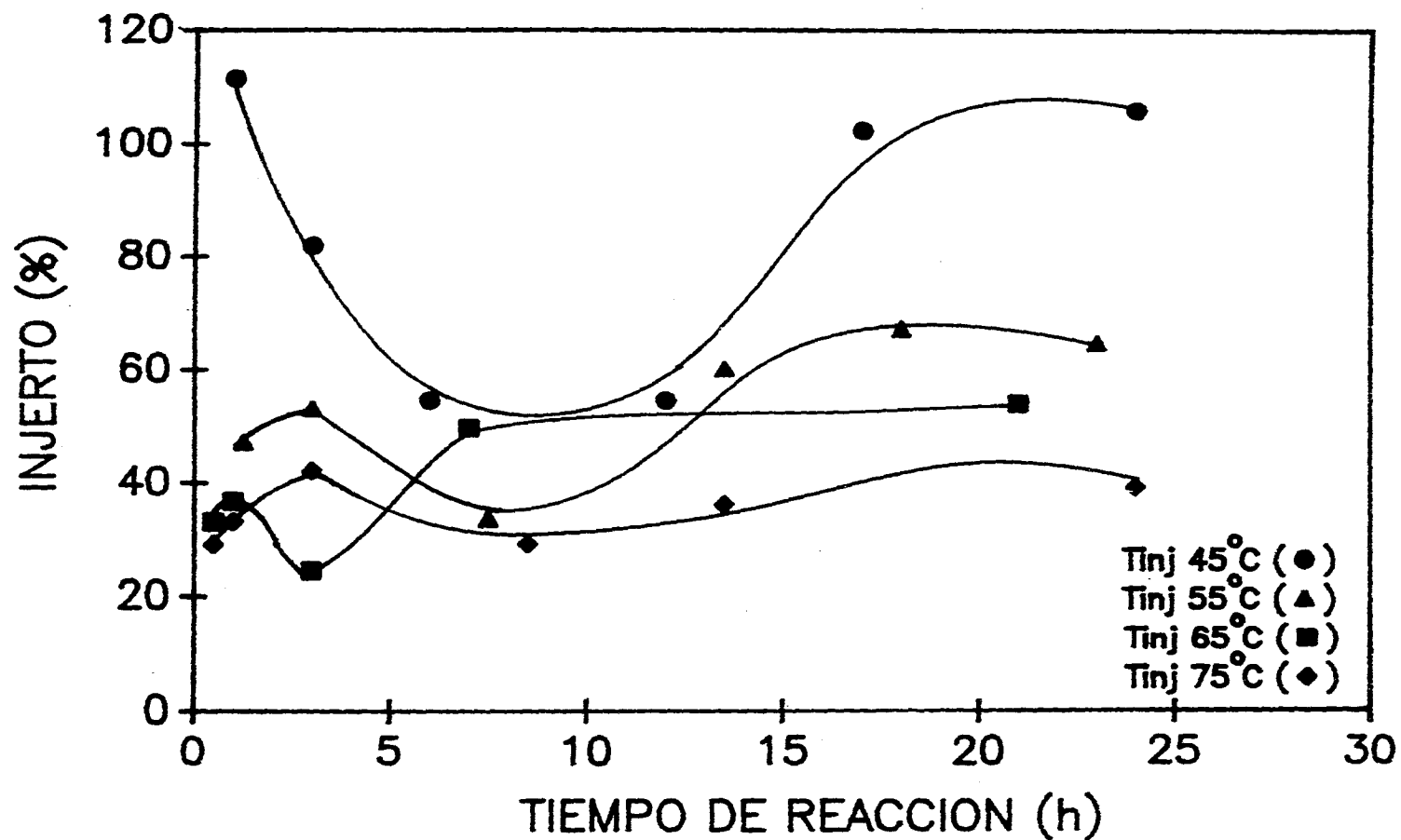


FIGURA 5.2.4 INJERTO DE POLI(DIMETILAMINOETILMETACRILATO) EN POLIETILENO EN FUNCION DEL TIEMPO DE REACCION, CONCENTRACION 60% MONOMERO - 40% SOLVENTE, DOSIS DE PREIRRADIACION DE 200 kGy, I= 6.2 kGy/h A DIFERENTES TEMPERATURAS.

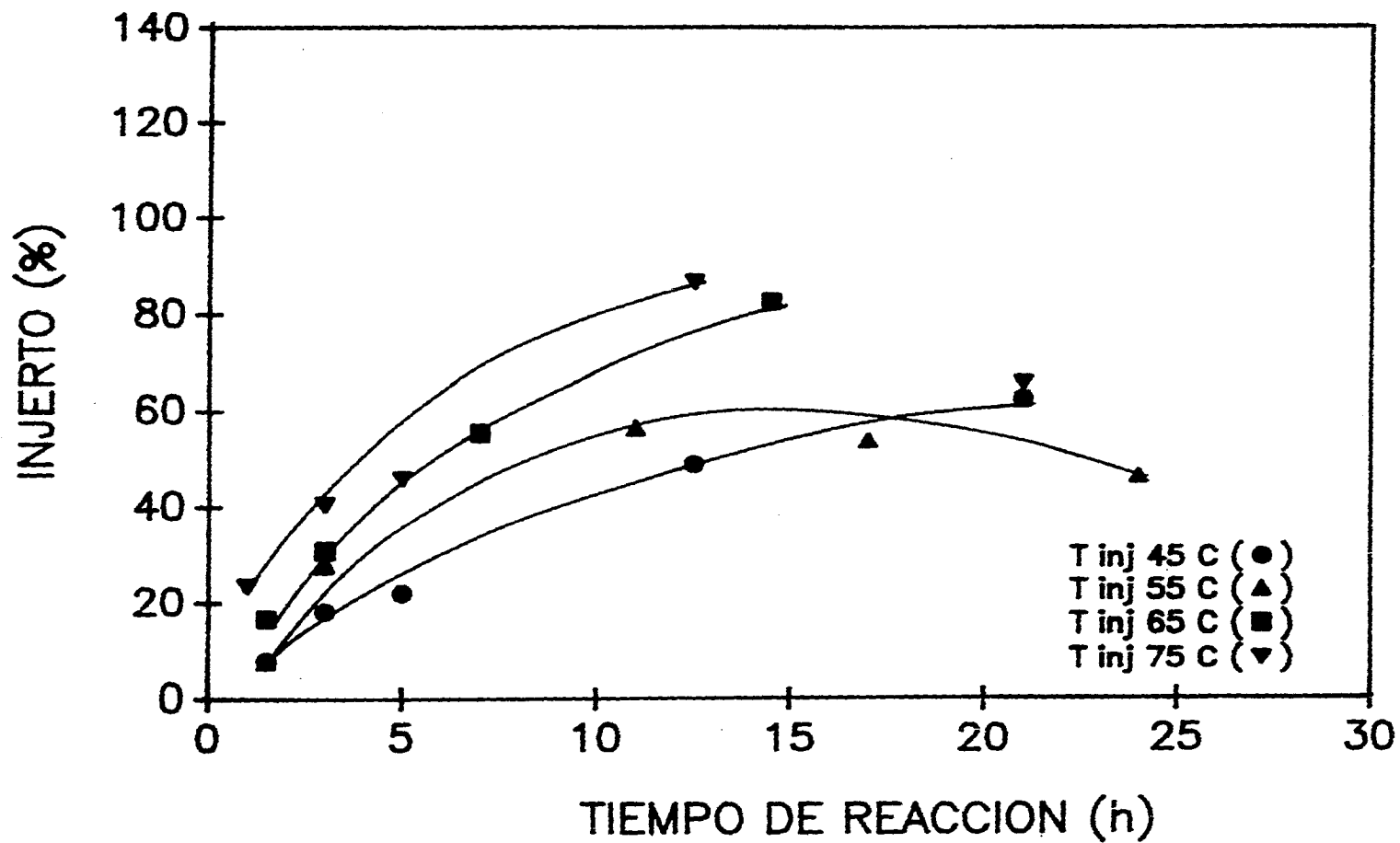


FIGURA 5.2.5 INJERTO DE POLI(DIMETILAMINOETILMETACRILATO) EN POLIETILENO EN FUNCION DEL TIEMPO DE REACCION, CONCENTRACION 60% MONOMERO - 40% SOLVENTE, TEMPERATURA DE REACCION 55°C, I= 6.2 kGy/h A DIFERENTES DOSIS DE PREIRRADIACION.

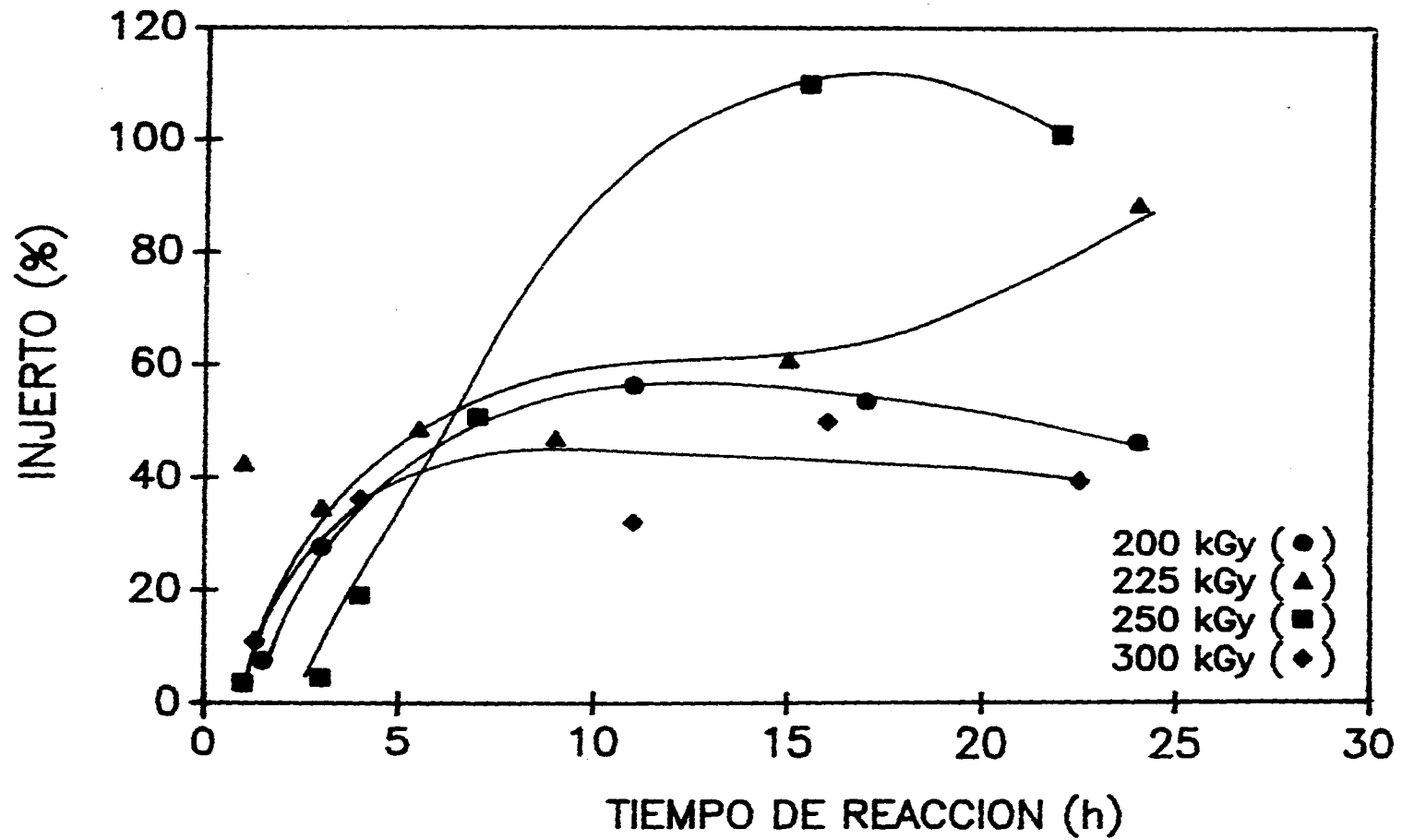


FIGURA 5.3.1 HINCHAMIENTO EN DICLOROMETANO A 35°C DEL INJERTO POLI (ACRILATO DE 2-BROMOETILO) EN POLIETILENO EN FUNCION DEL TIEMPO, DOSIS DE PREIRRADIACION DE 124 kGy, I= 6.2 kGy/h.

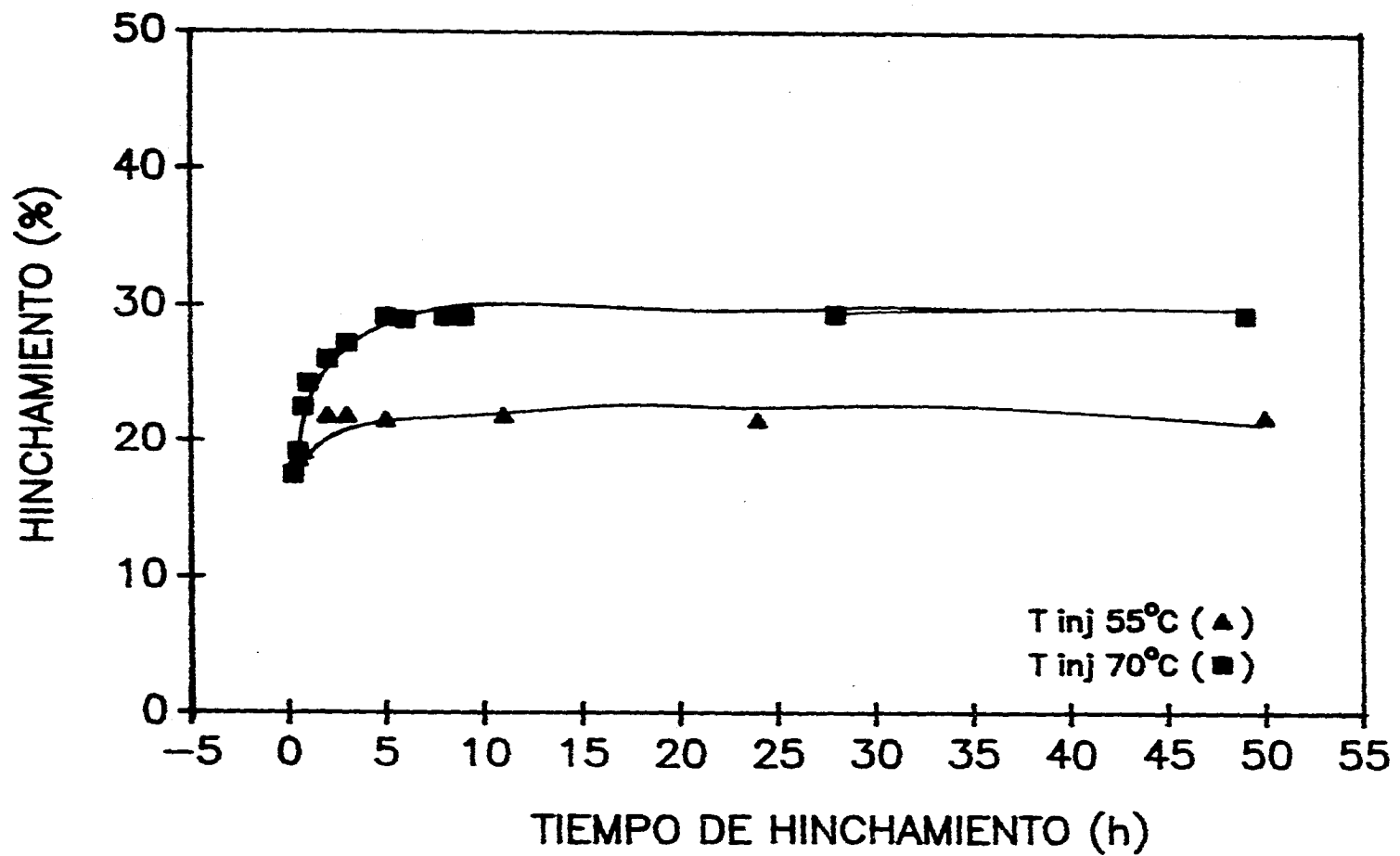


FIGURA 5.3.2 HINCHAMIENTO EN DICLOROMETANO A 35°C DEL INJERTO POLI (ACRILATO DE 2-BROMOETILO) EN POLIETILENO EN FUNCION DEL TIEMPO, DOSIS DE PRE-IRRADIACION DE 248 kGy, I= 6.2 kGy/h.

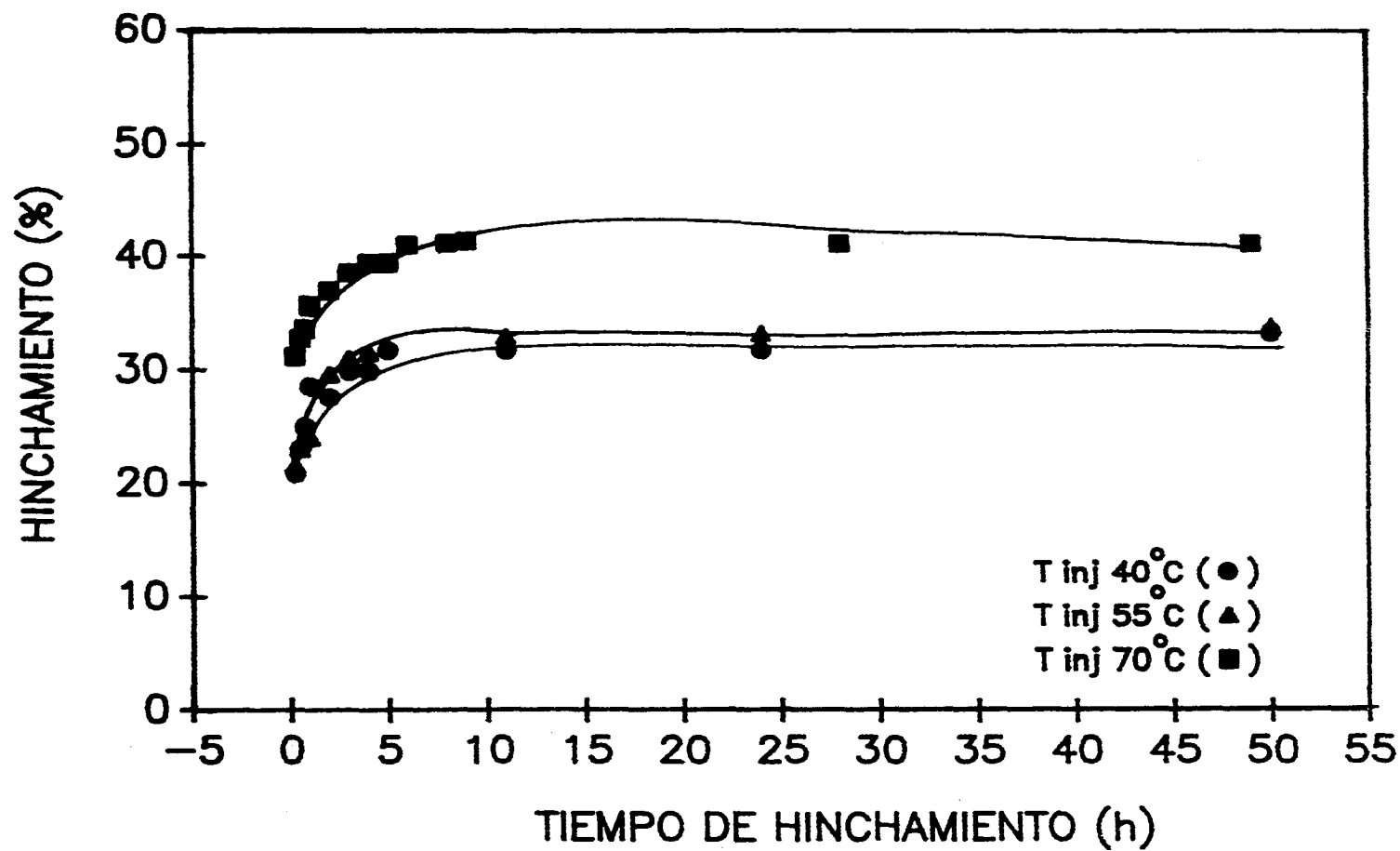


FIGURA 5.3.3 HINCHAMIENTO EN DICLOROMETANO A 35°C DEL INJERTO POLI(DIMETIL-AMINOETILMETACRILATO) EN POLIETILENO EN FUNCION DEL TIEMPO, DOSIS DE PREIRRADIACION DE 200 kGy, I= 6.2 kGy/h.

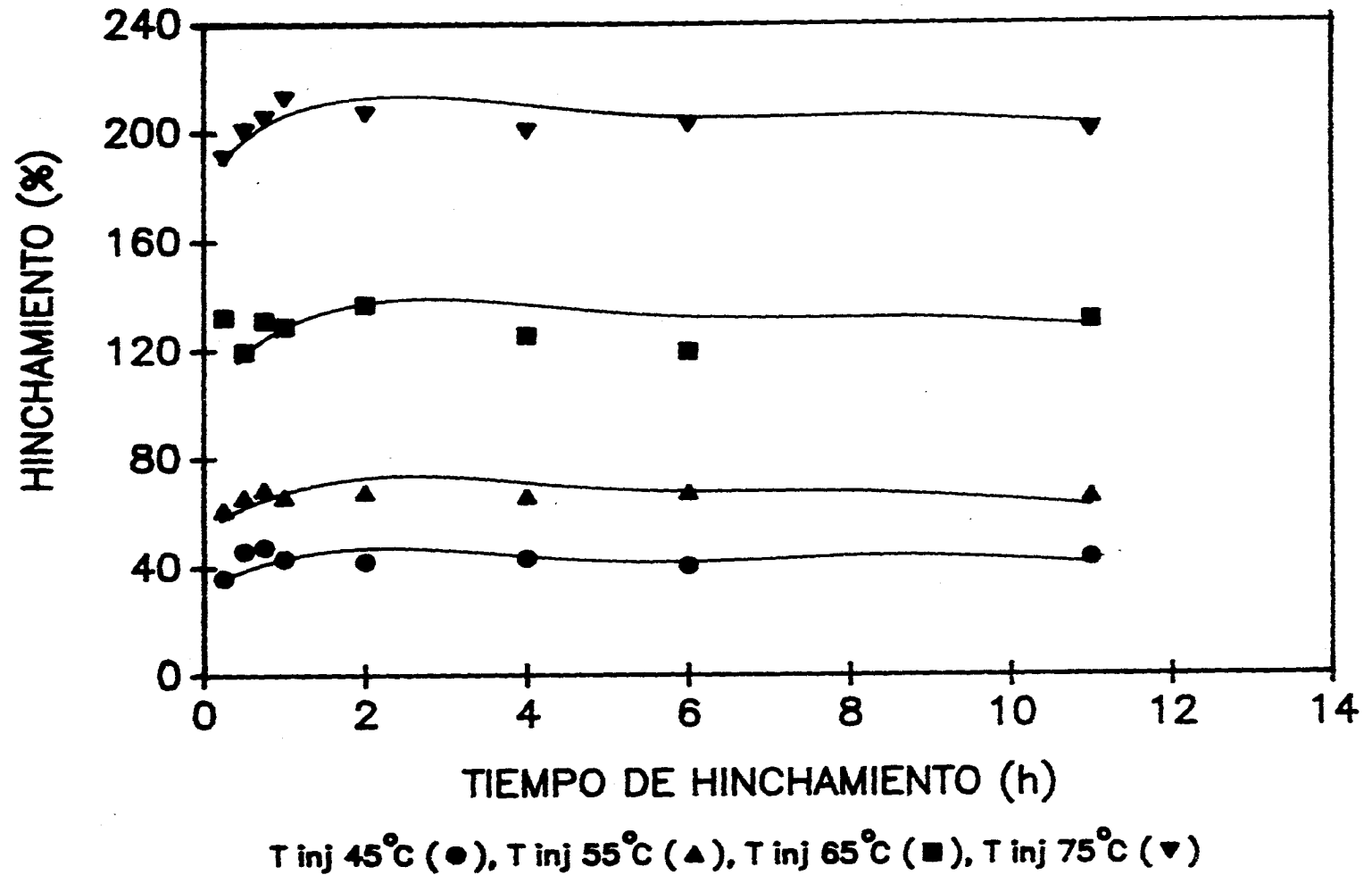


FIGURA 5.3.4 HINCHAMIENTO EN DICLOROMETANO A 35°C DEL INJERTO POLI(DIMETIL-AMINOETILMETACRILATO) EN POLIETILENO EN FUNCION DEL TIEMPO, I= 6.2 kGy/h. A DIFERENTES DOSIS DE PREIRRADIACION.

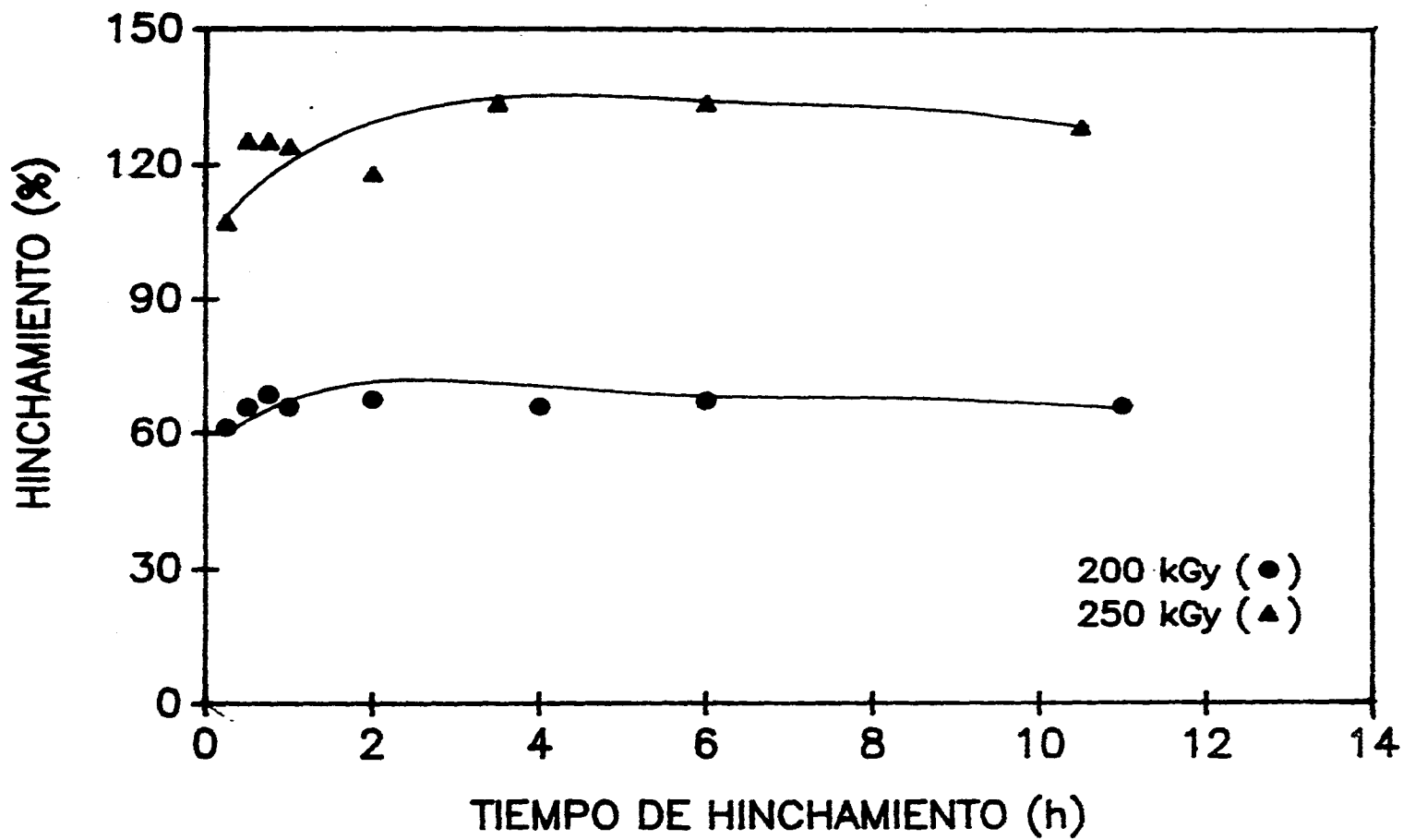


FIGURA 5.4.1 GRAFICA PARA EL CALCULO DE LA ENERGIA DE ACTIVACION DEL INJERTO POLI(ACRILATO DE 2-BROMOETILO) EN POLIETILENO, DOSIS DE PREIRRADIACION 248 kGy, I= 6.2 kGy/h, TIEMPO DE REACCION 14.5 horas.

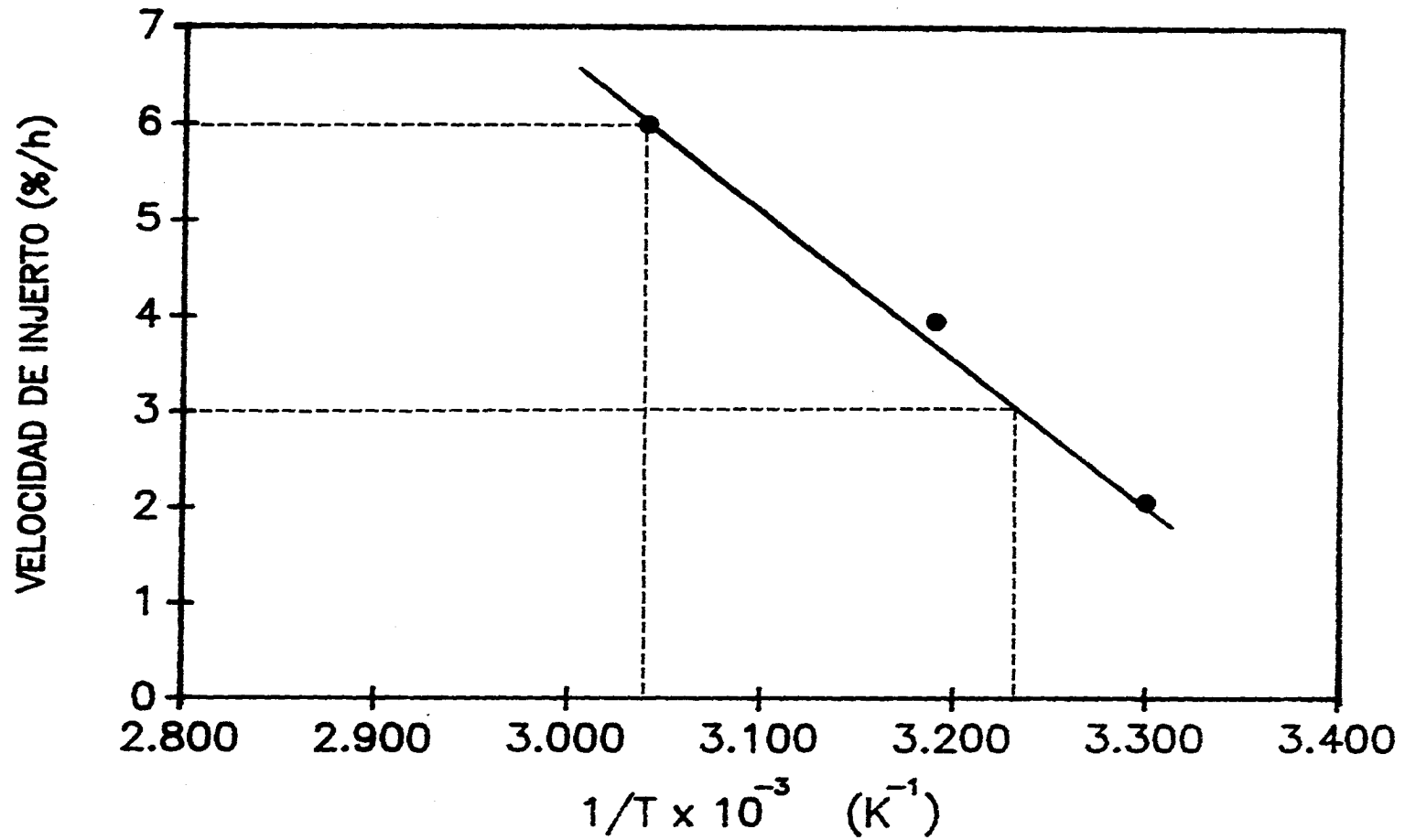


FIGURA 5.4.2 GRAFICA PARA EL CALCULO DE LA ENERGIA DE ACTIVACION DEL INJERTO DEL POLI (DIMETILAMINOETILMETACRILATO) EN POLIETILENO, DOSIS DE PREIRRADIACION 200 kGy, I= 6.2 kGy/h, TIEMPO DE REACCION DE 10 h.

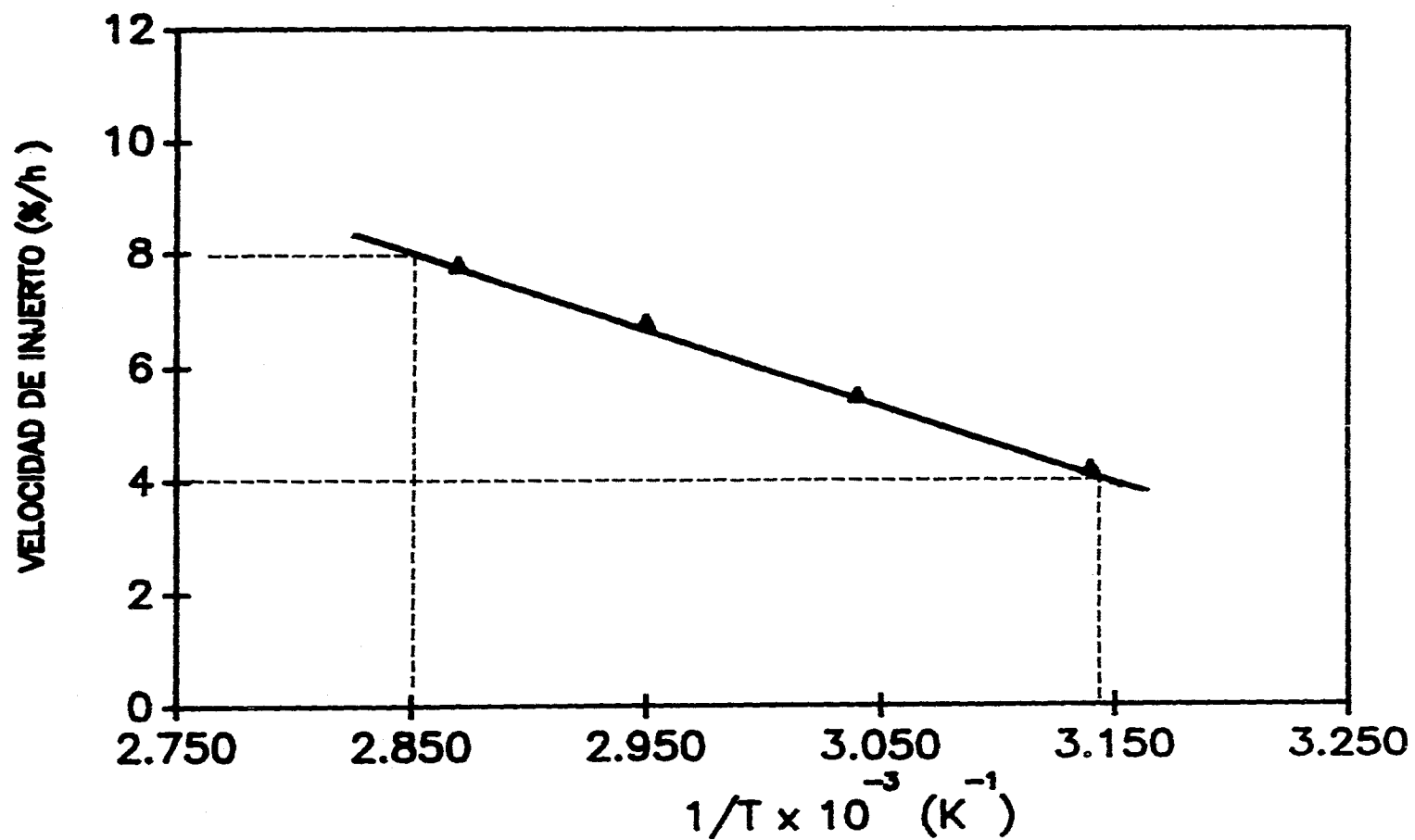


FIGURA 5.5.1 ESPECTRO DE INFRARROJO DE POLIETILENO

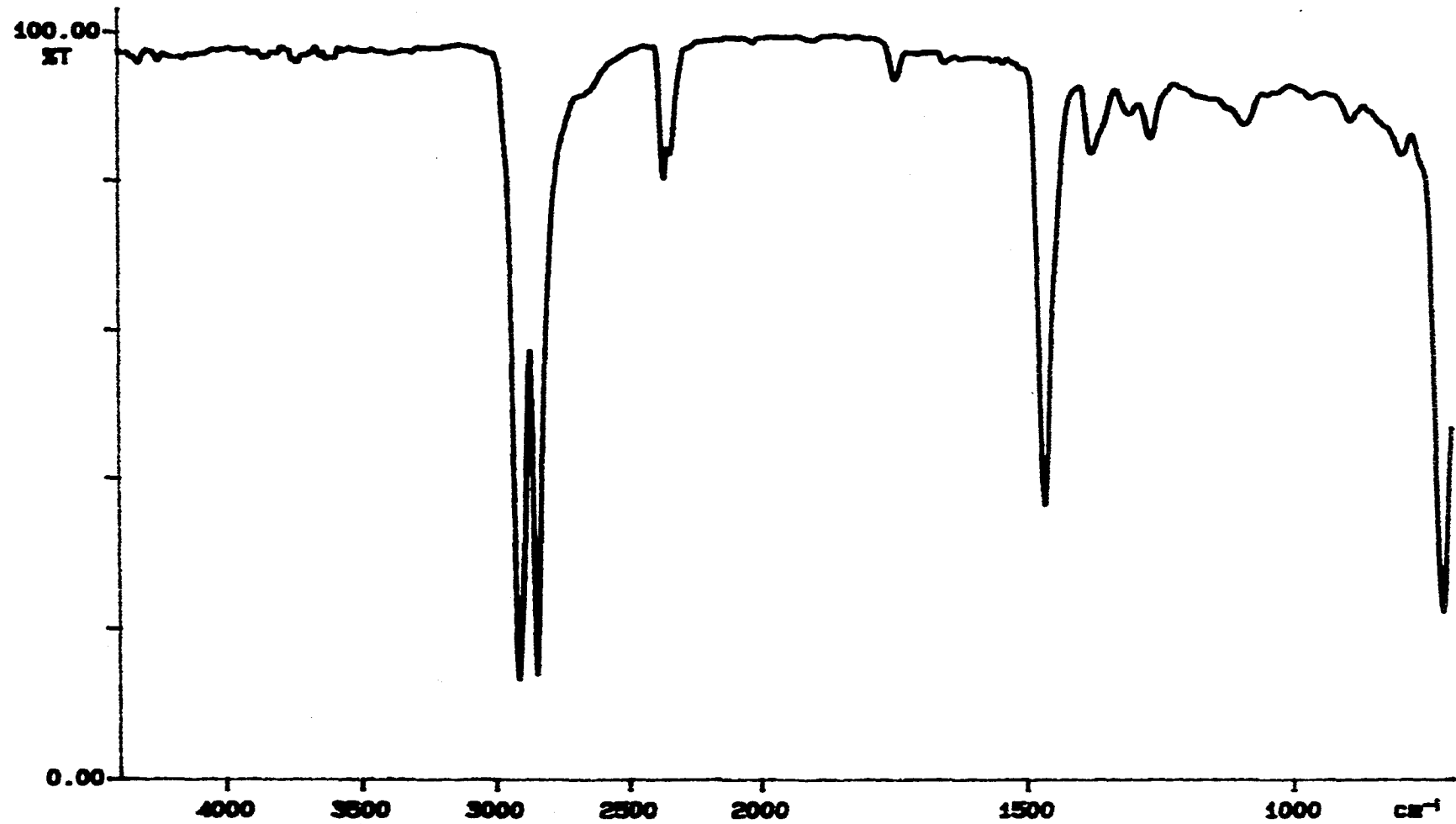


FIGURA 5.5.2 ESPECTRO DE INFRARROJO DEL ACRILATO DE 2-BROMOETILO

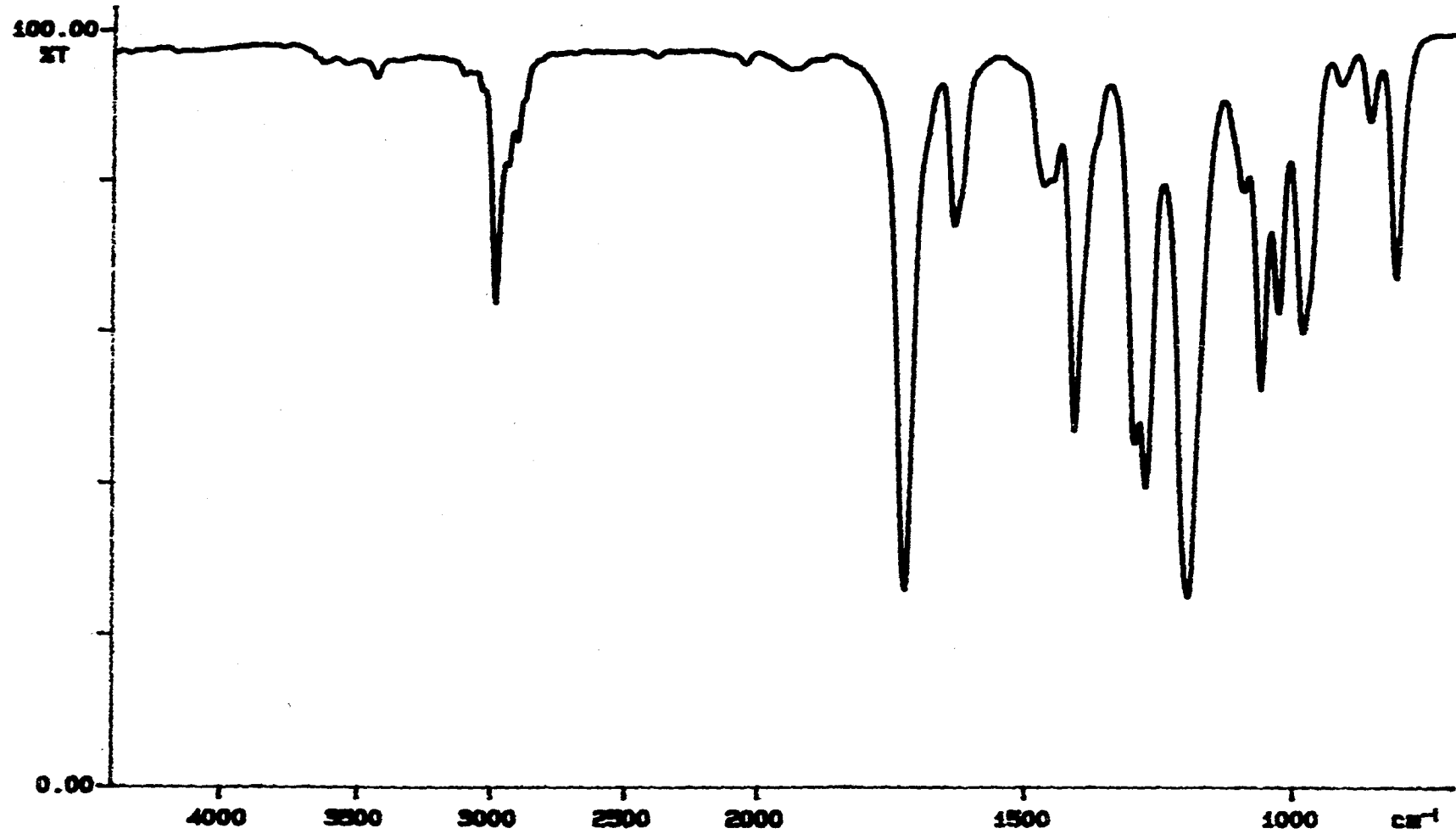


FIGURA 5.5.3 ESPECTRO DE INFRARROJO CON 16% DE INJERTO DE POLI (ACRILATO DE 2-BROMOETILO) EN POLIETILENO.

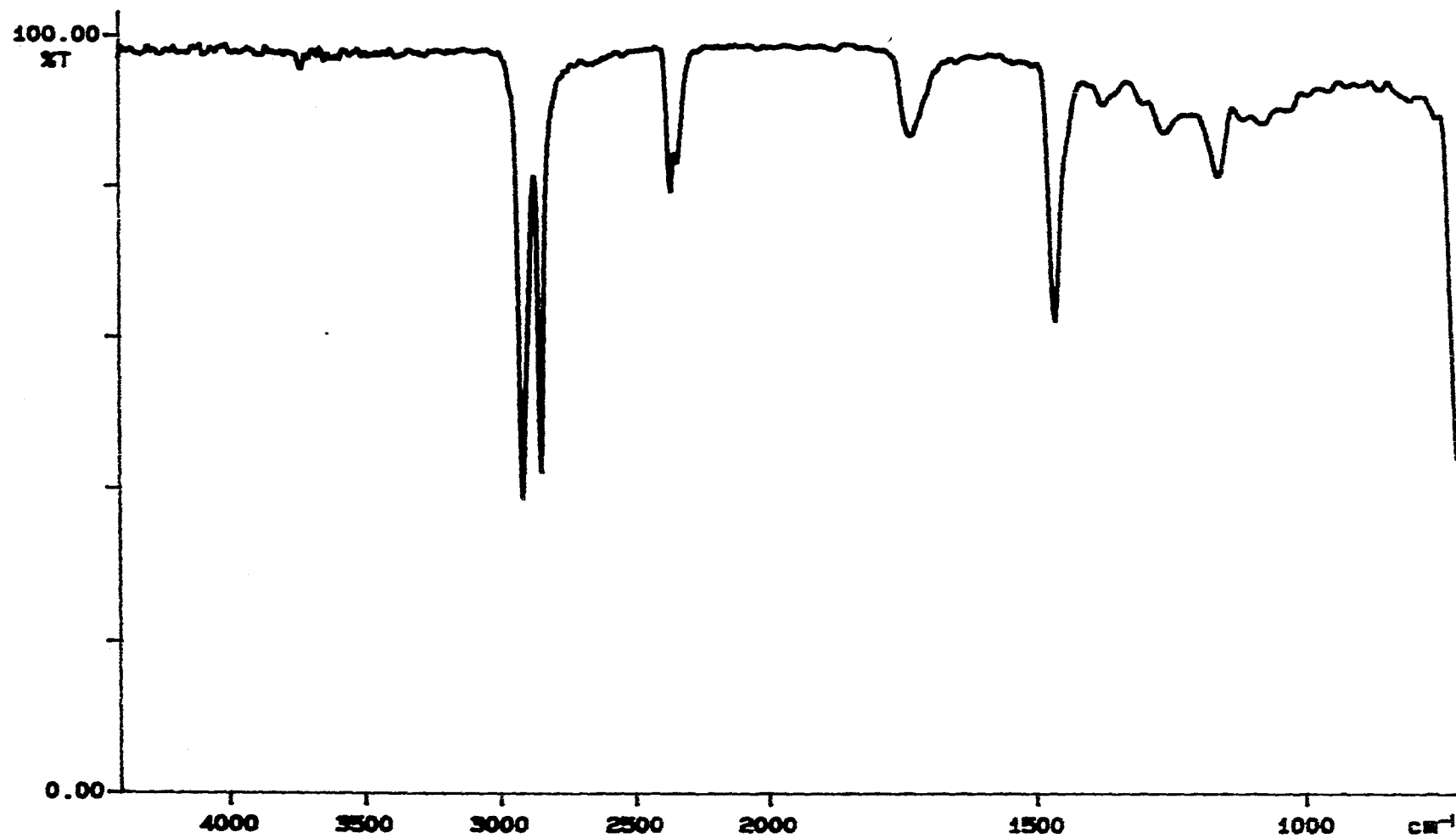


FIGURA 5.5.4 ESPECTRO DE INFRARROJO CON 77% DE INJERTO DE POLI(ACRILATO DE 2-BROMOETILO) EN POLIETILENO.

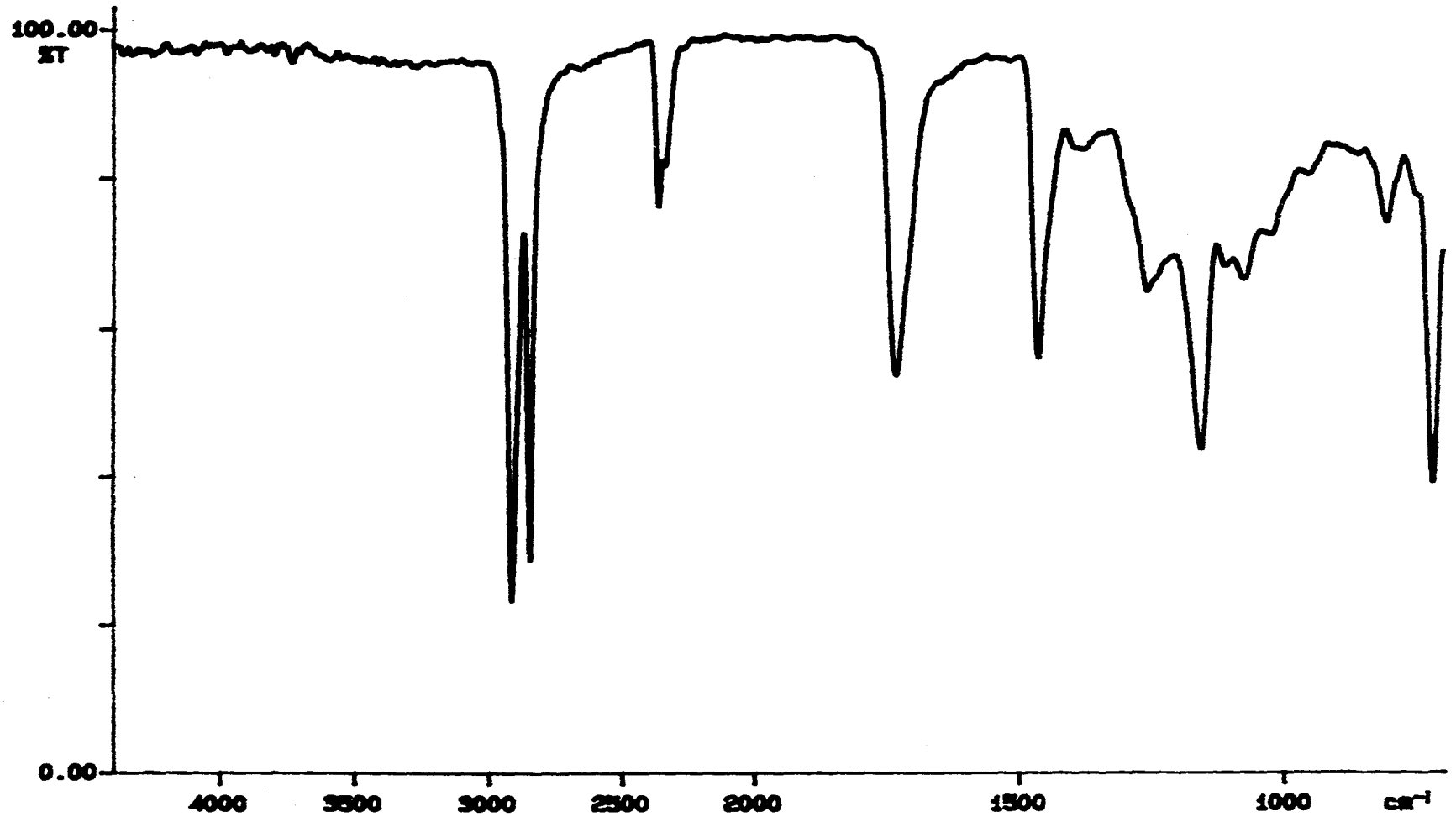


FIGURA 5.5.5 ESPECTRO DE INFRARROJO DEL DIMETILAMINOETILMETACRILATO

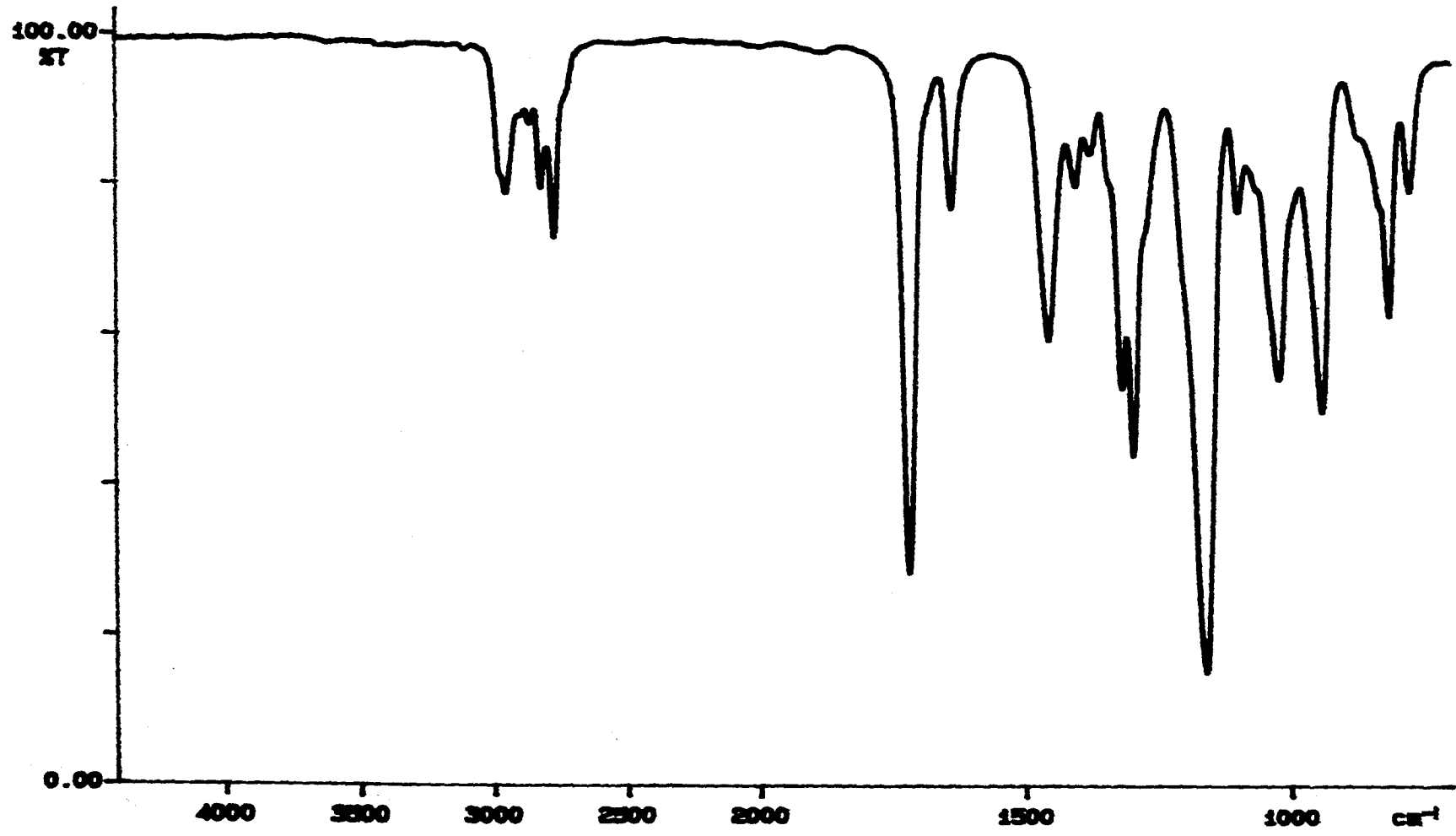


FIGURA 5.5.6 ESPECTRO DE INFRARROJO CON 7% DE INJERTO DE POLI(DIMETILAMINOETIL-
METACRILATO) EN POLIETILENO.

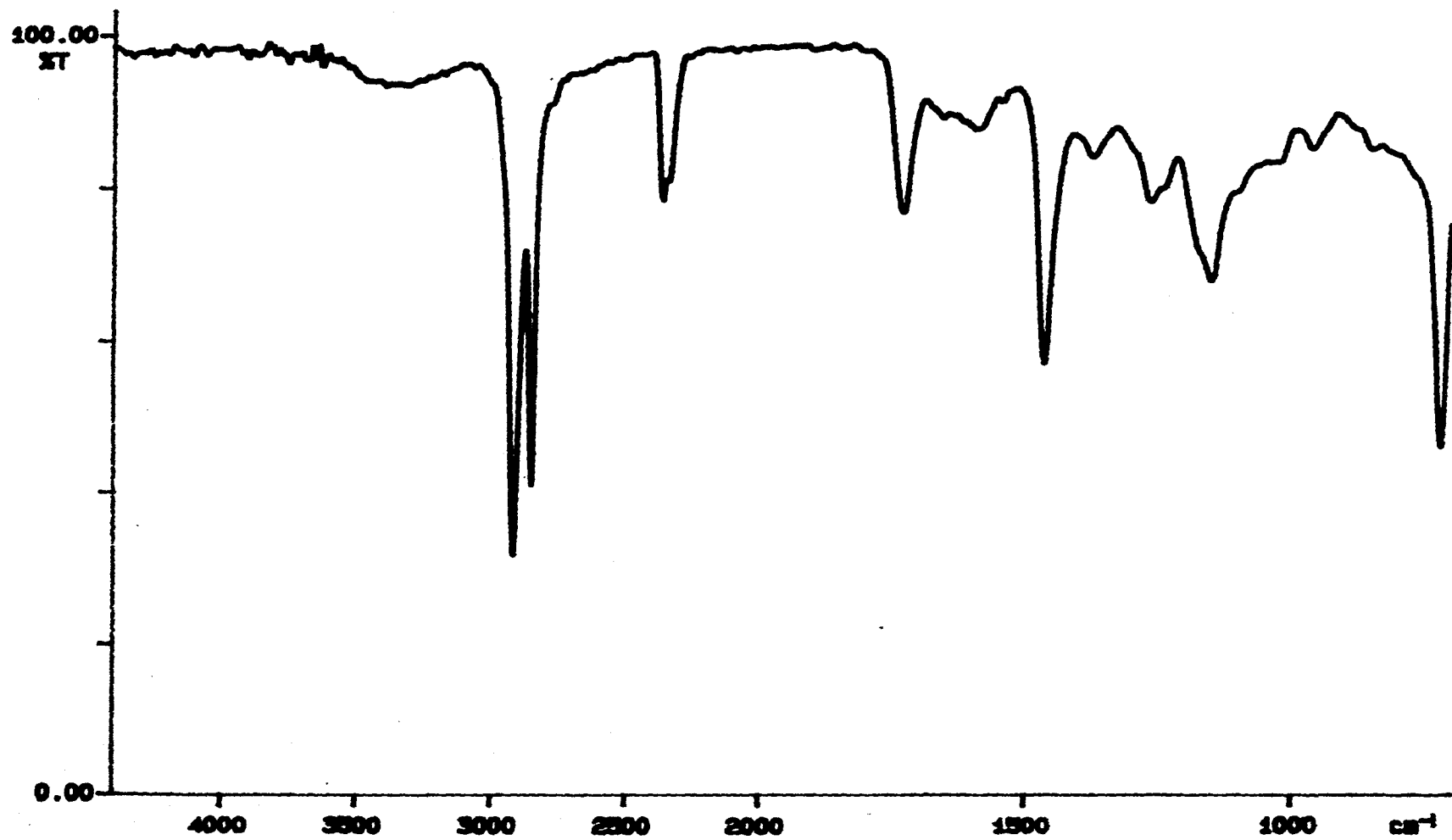


FIGURA 5.5.7 ESPECTRO DE INFRARROJO CON 88% DE INJERTO DE POLI(DIMETILAMINO-
ETILMETACRILAO) EN POLIETILENO.

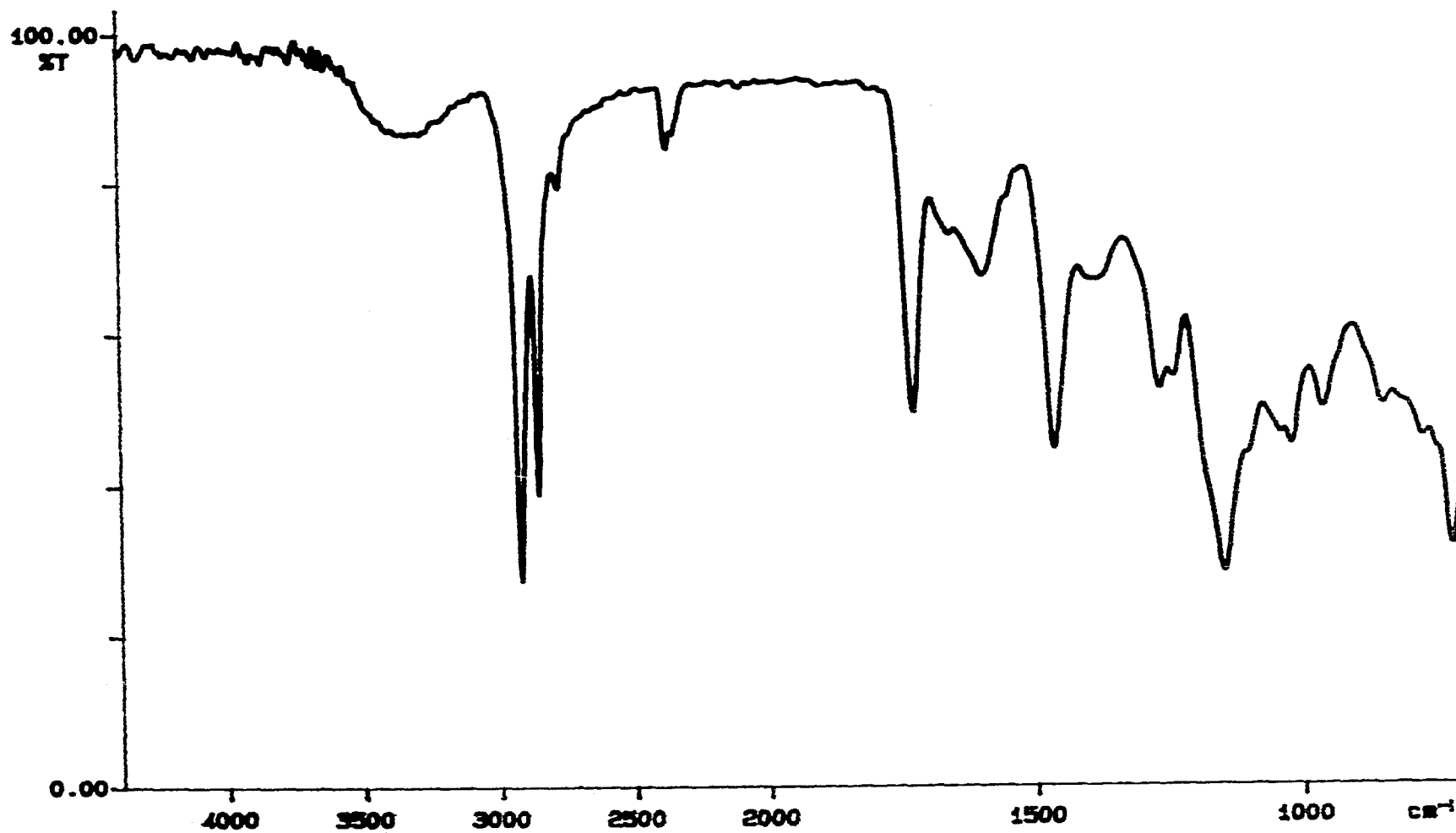


FIGURA 5.6.1 ESPECTRO DE DIFRACCION DE RAYOS-X PARA EL INJERTO DE POLI(ACRILATO DE 2-BROMOETILO) EN POLIETILENO.

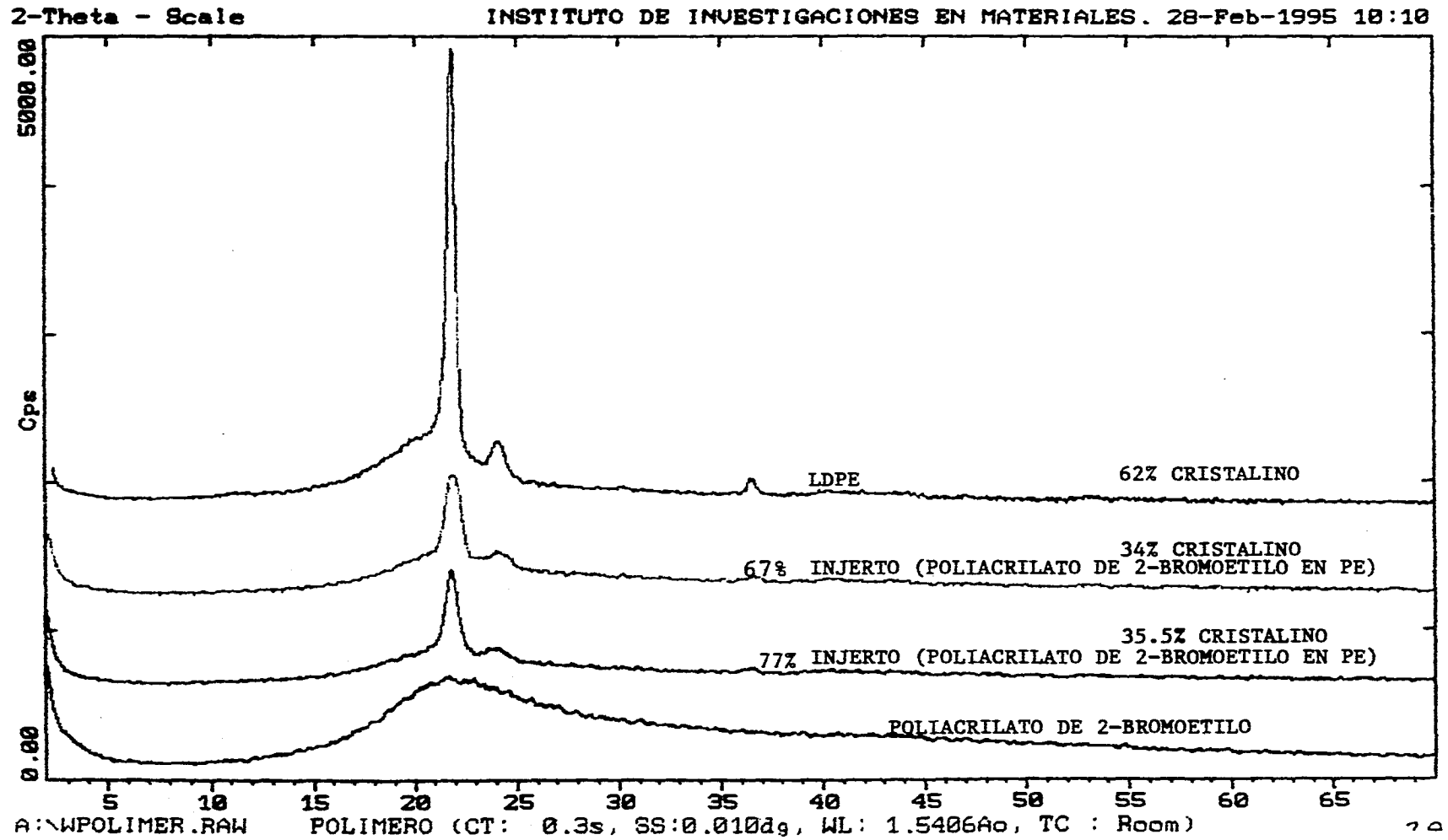


FIGURA 5.6.2 ESPECTRO DE DIFRACCION DE RAYOS-X PARA EL INJERTO DE POLI(DIMETIL-AMINOETILMETACRILATO) EN POLIETILENO.

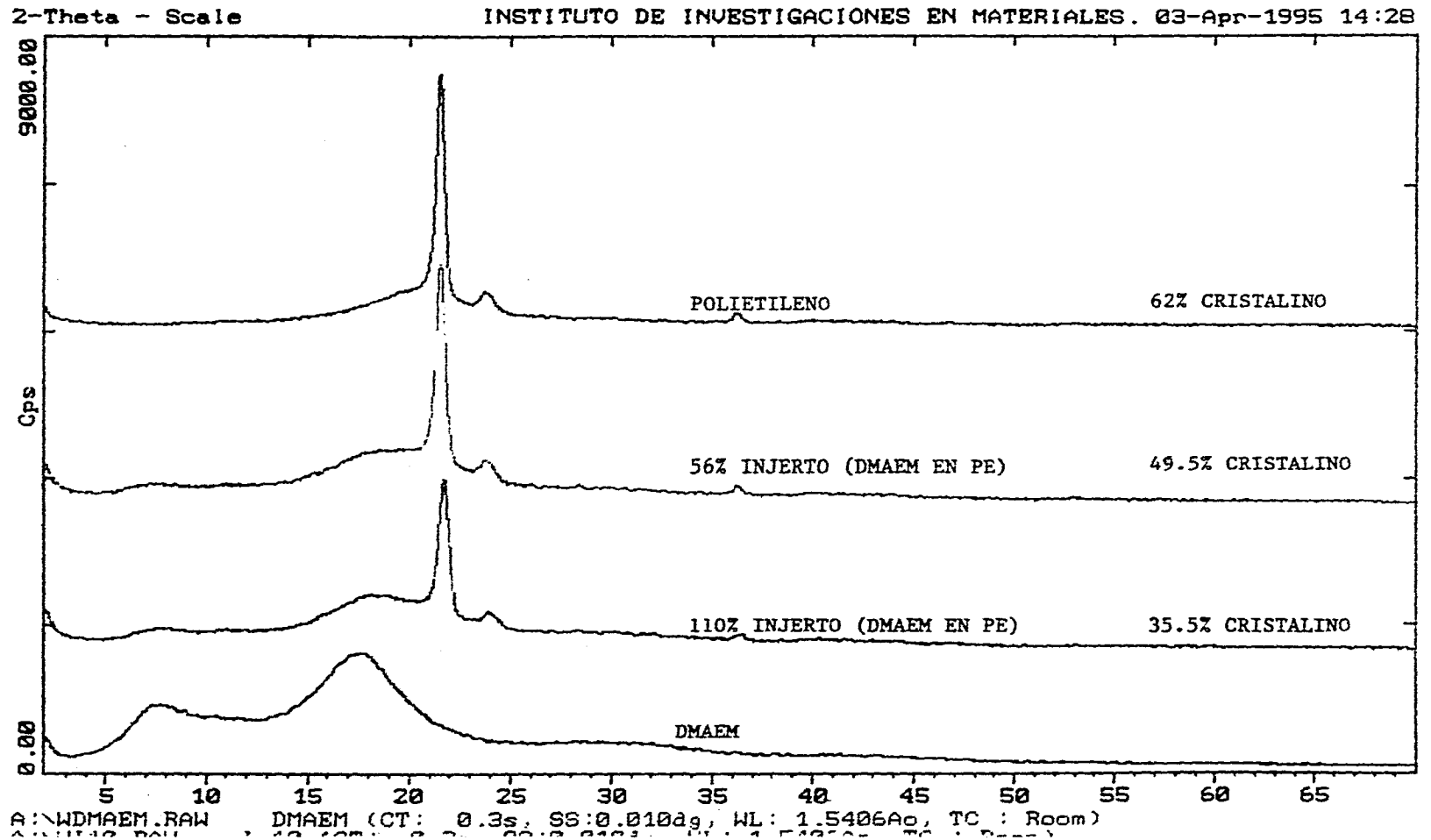


FIGURA 5.7.1 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DEL POLIETILENO

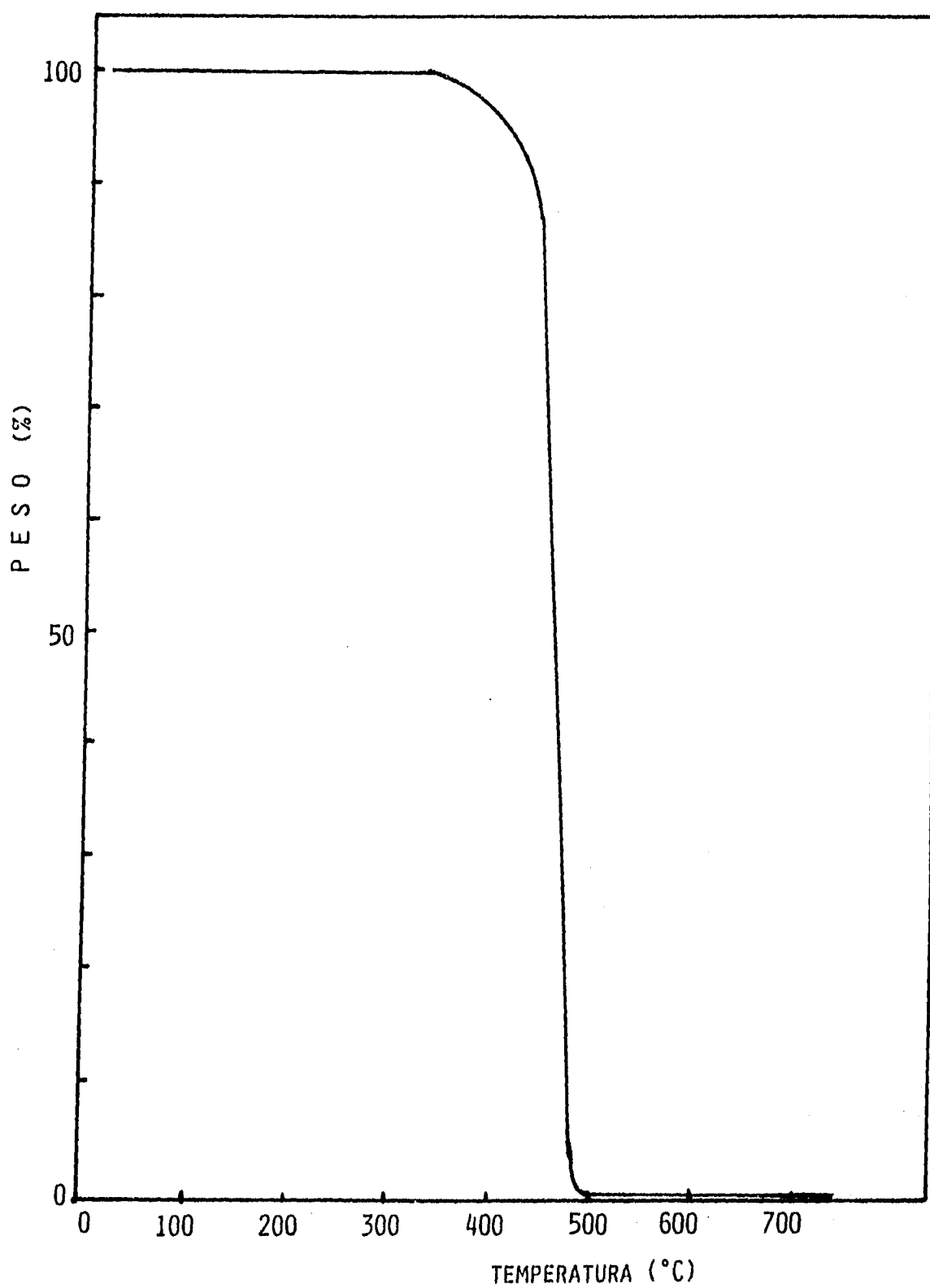


FIGURA 5.7.2 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DEL POLI(ACRILATO DE 2-BROMOETILO).

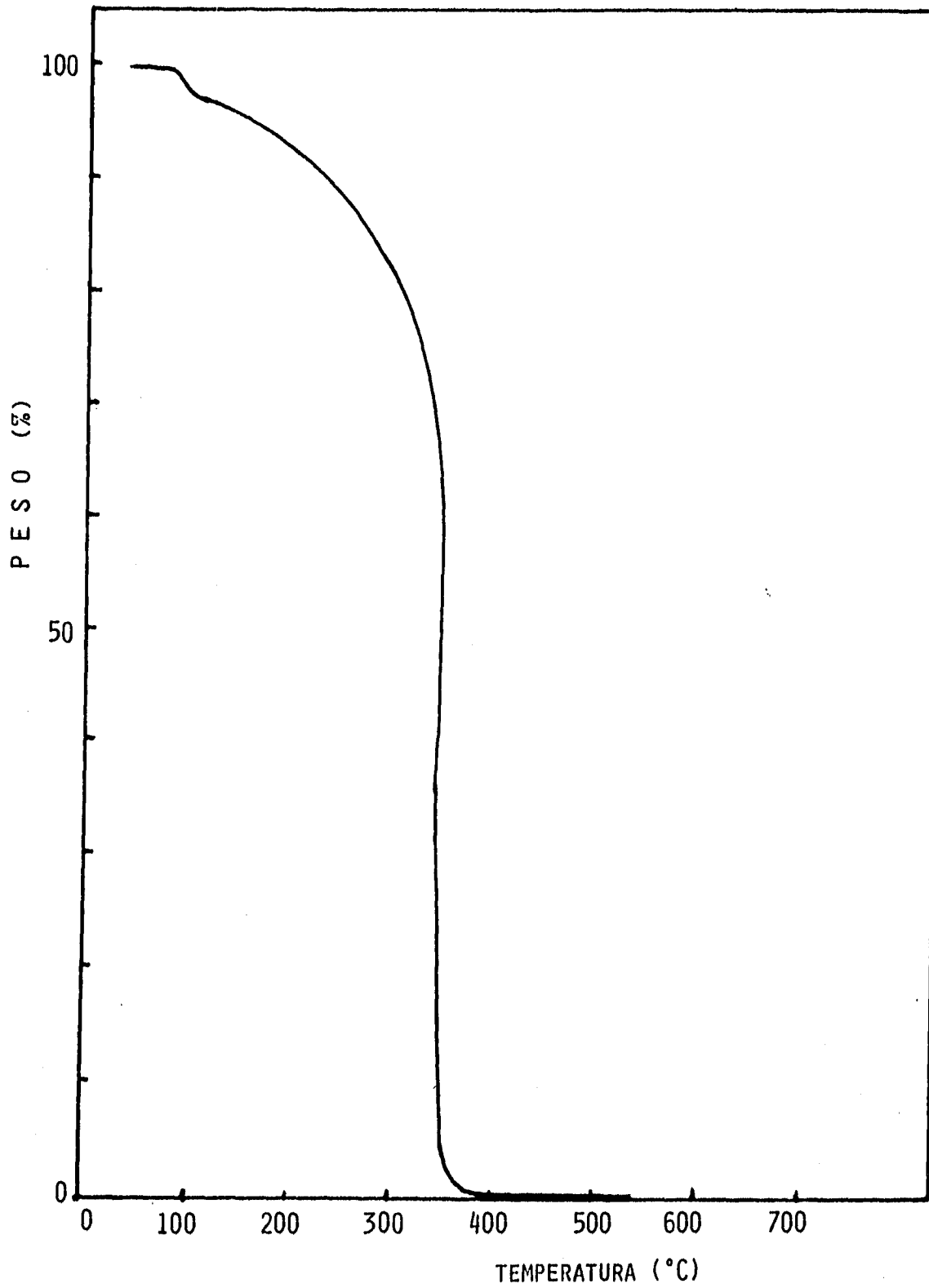


FIGURA 5.7.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO CON 17.5% DE INJERTO DE POLI (ACRILATO DE 2-BROMOETILO) EN POLIETILENO

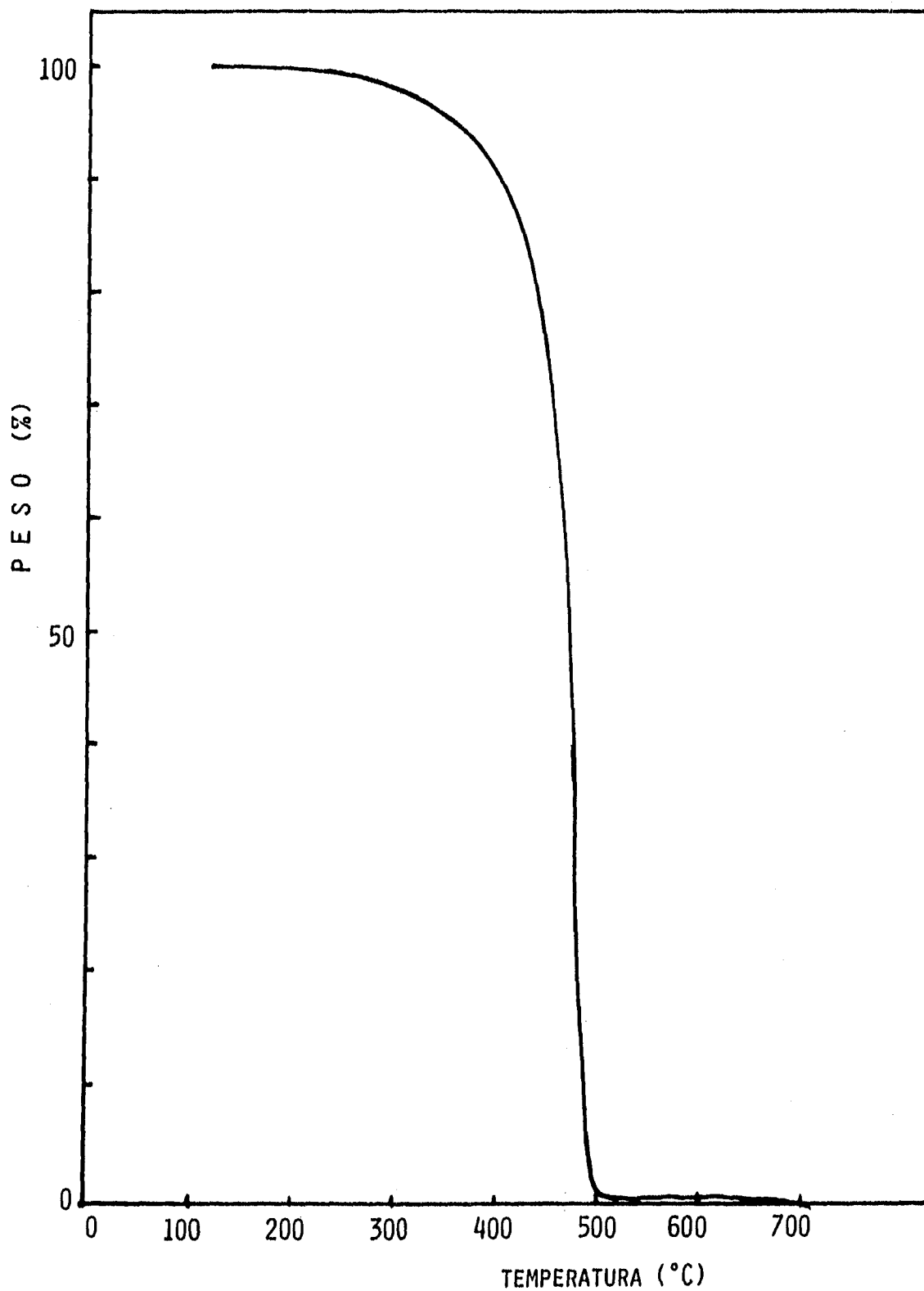


FIGURA 5.7.4 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO CON 63.5% DE INJERTO DE POLI (ACRILATO DE 2-BROMOETILO) EN POLIETILENO

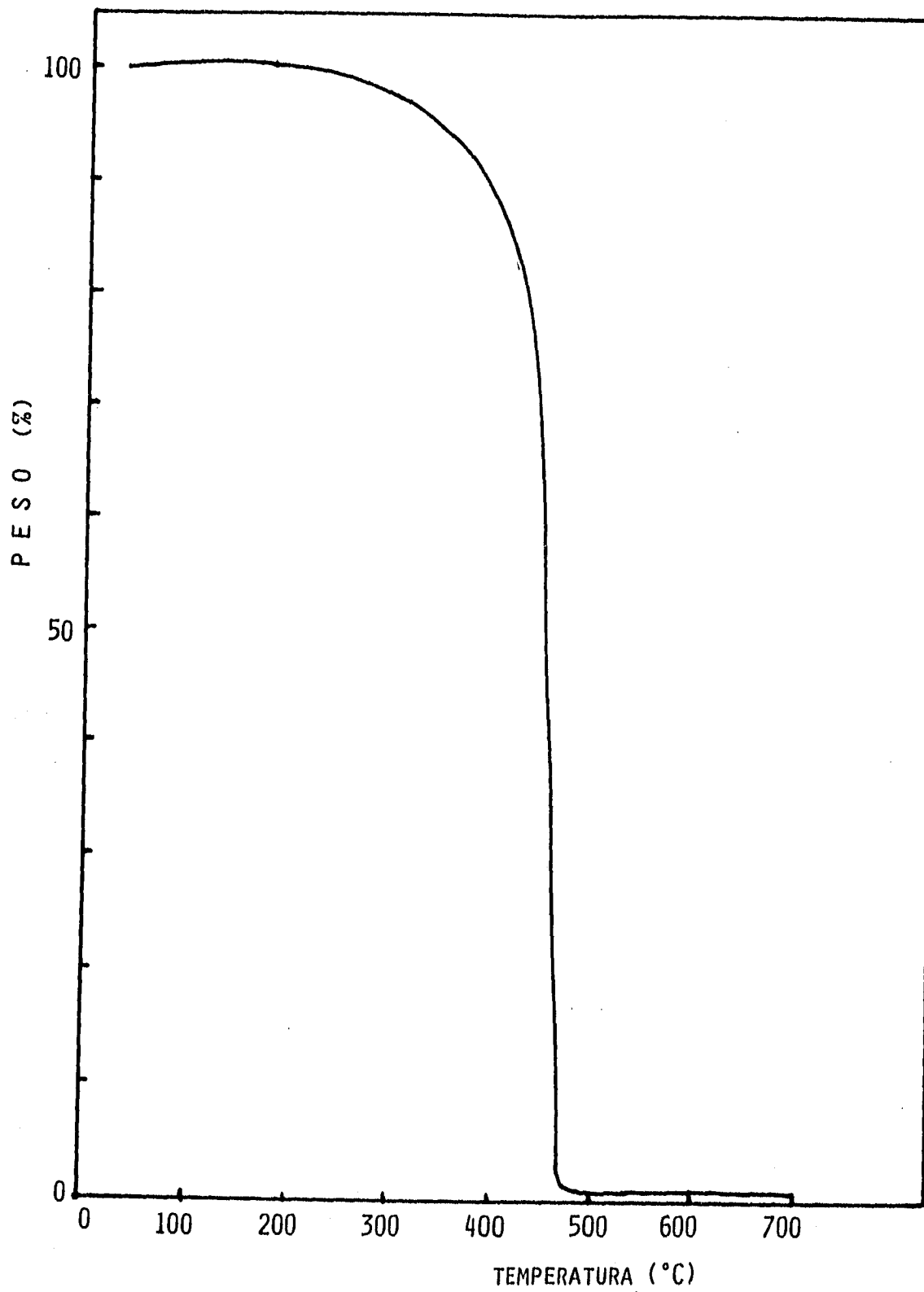


FIGURA 5.7.5 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DEL POLI(DIMETIL AMINOETILMETACRILATO)

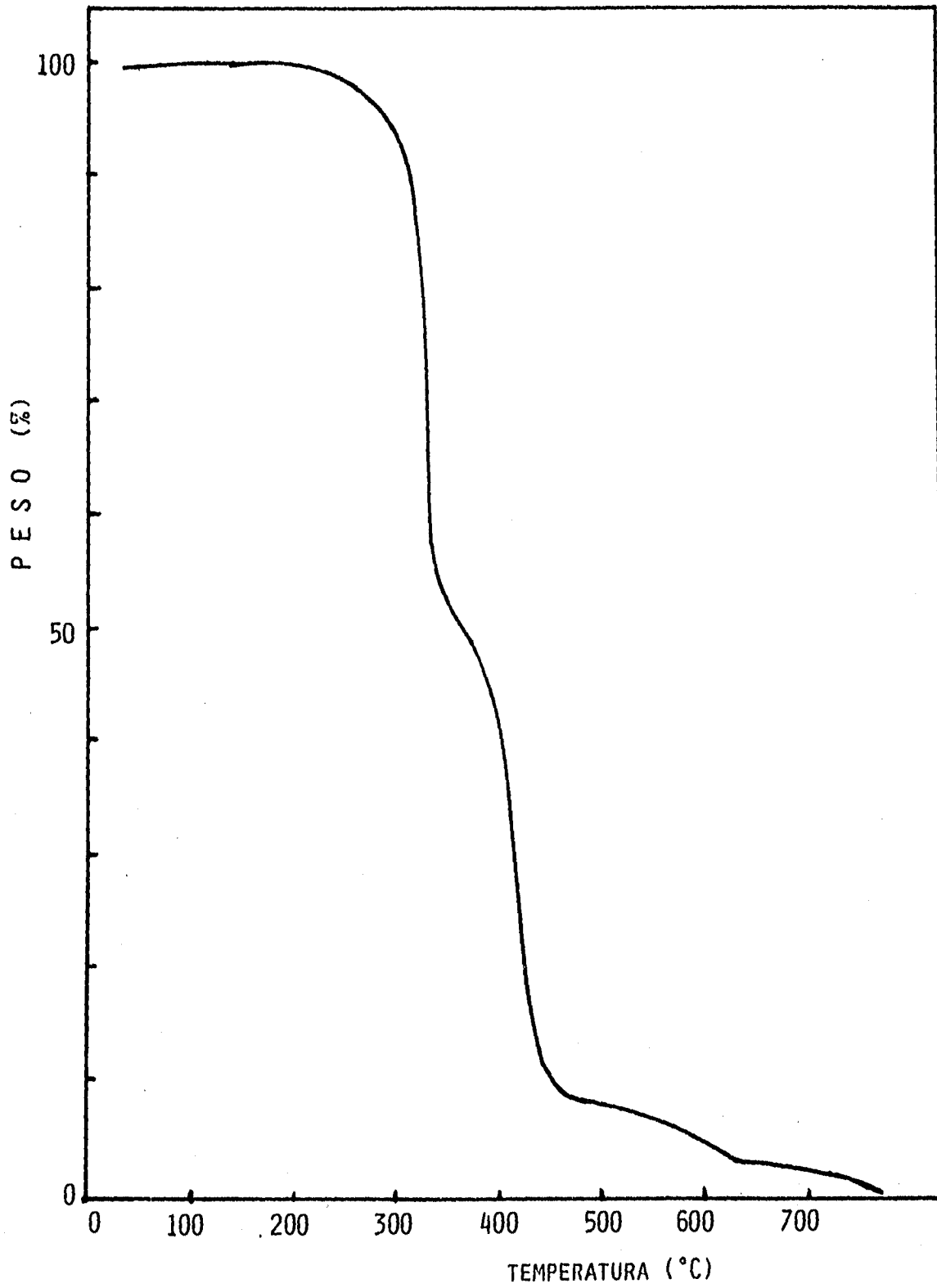


FIGURA 5.7.6 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO CON 23% DE INJERTO DEL POLI(DIMETILAMINOETILMETACRILATO) EN POLIETILENO

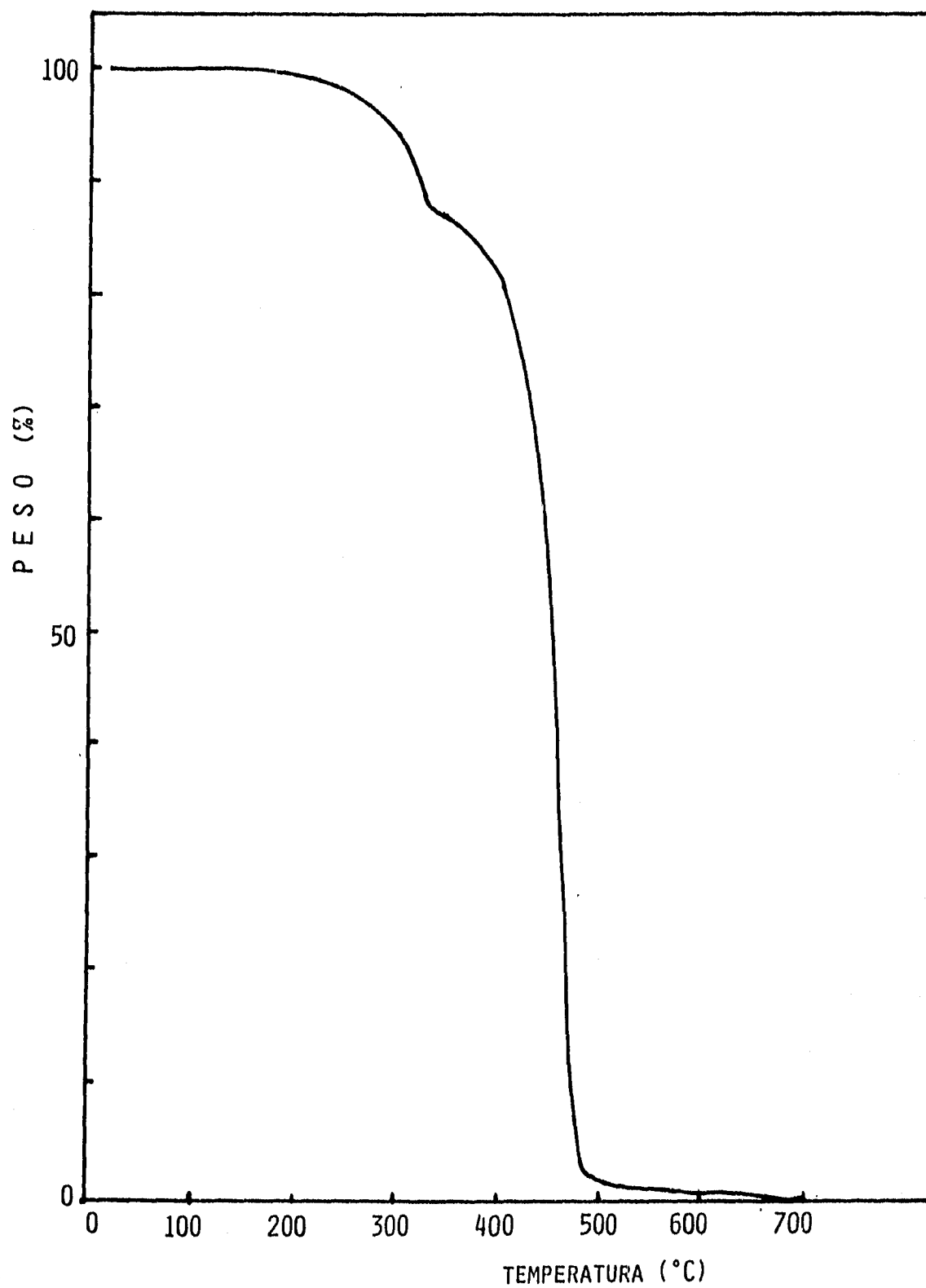


FIGURA 5.7.7 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO CON 87% DE INJERTO DEL POLI(DIMETILAMINOETILMETACRILATO) EN POLIETILENO

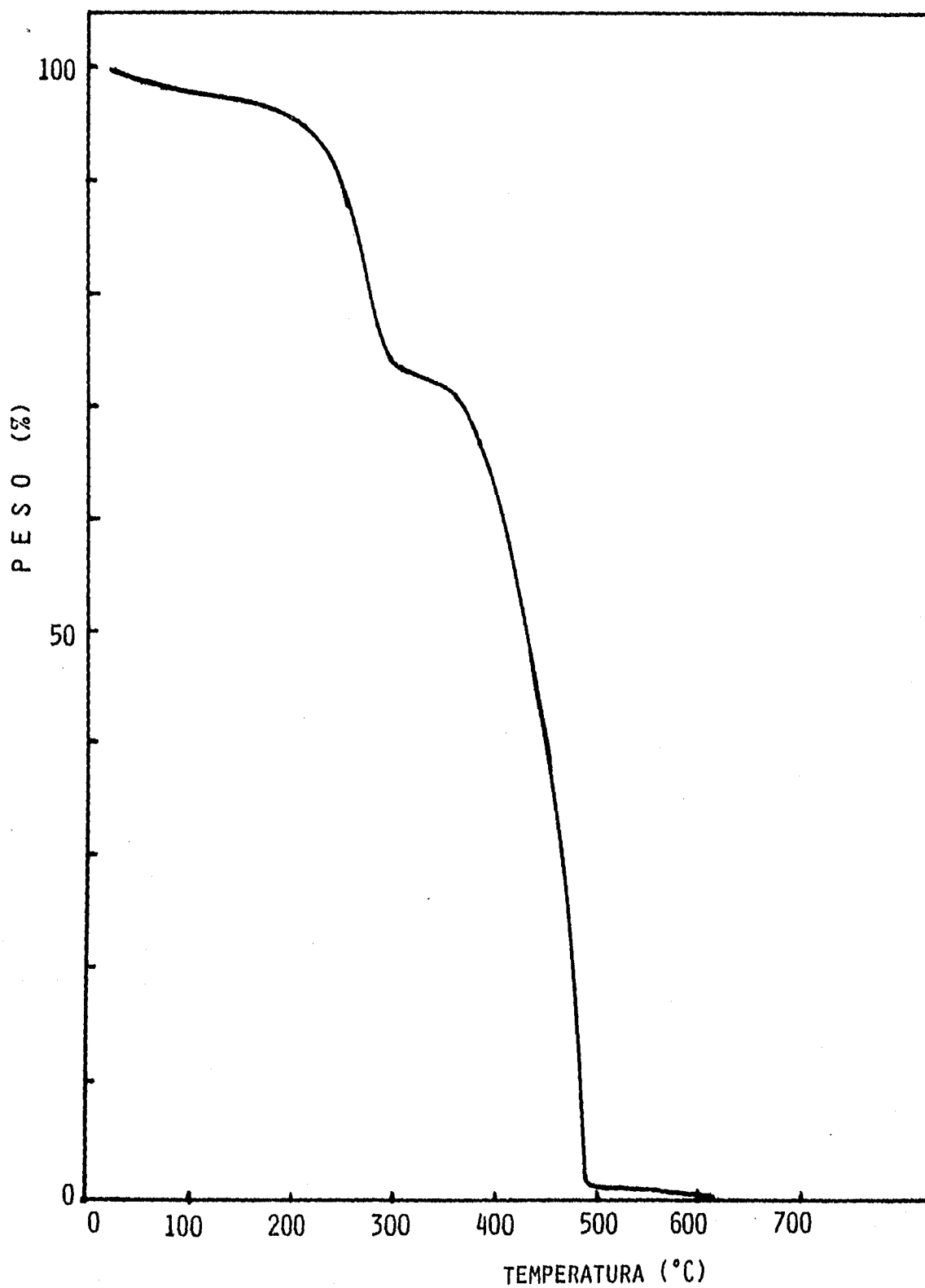


FIGURA 5.8.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO DEL POLIETILENO

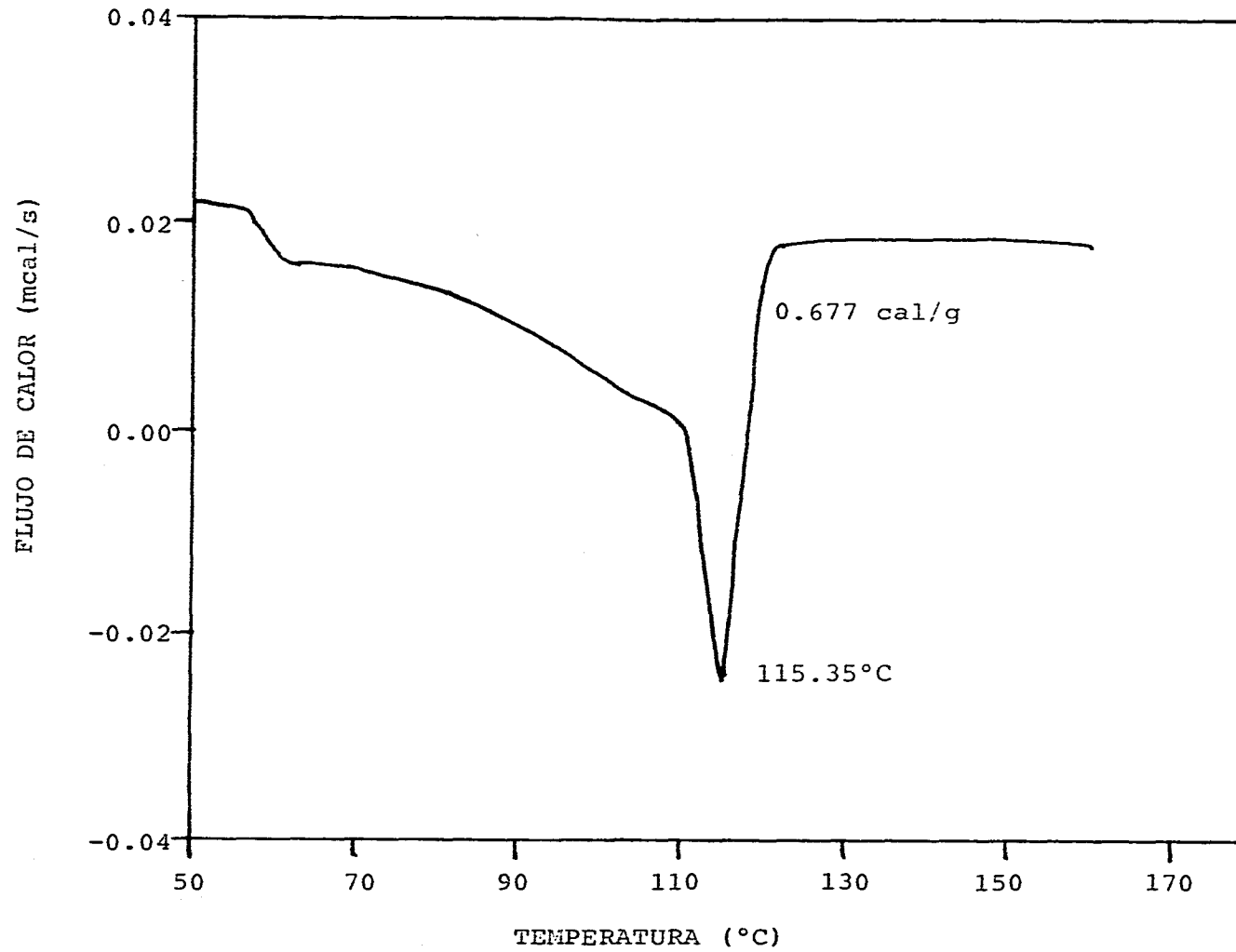


FIGURA 5.8.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO
ACRILATO DE 2-BROMOETILO

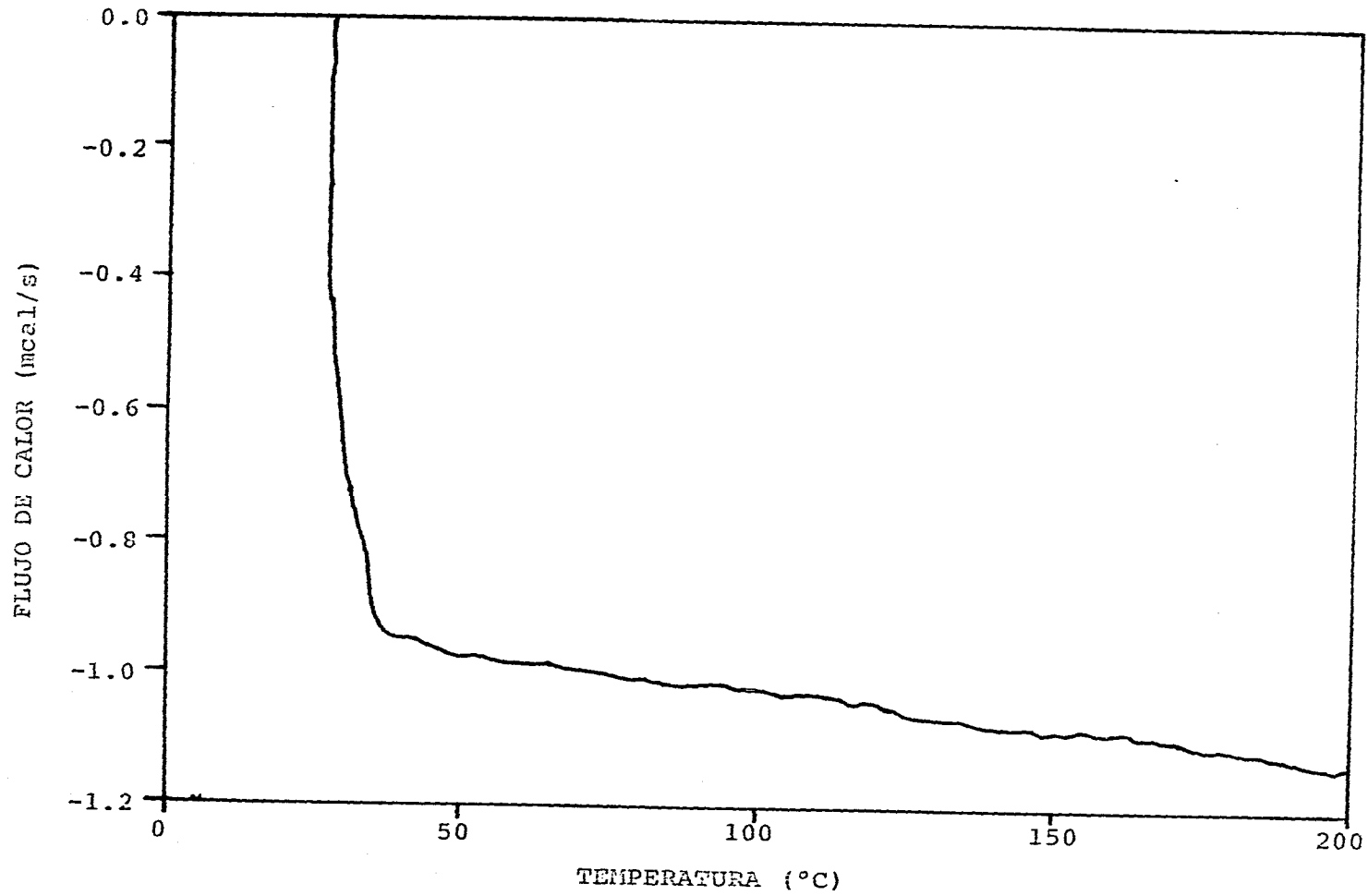


FIGURA 5.8.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO
INJERTO DE ACRILATO DE 2-BROMOETILO (17%)

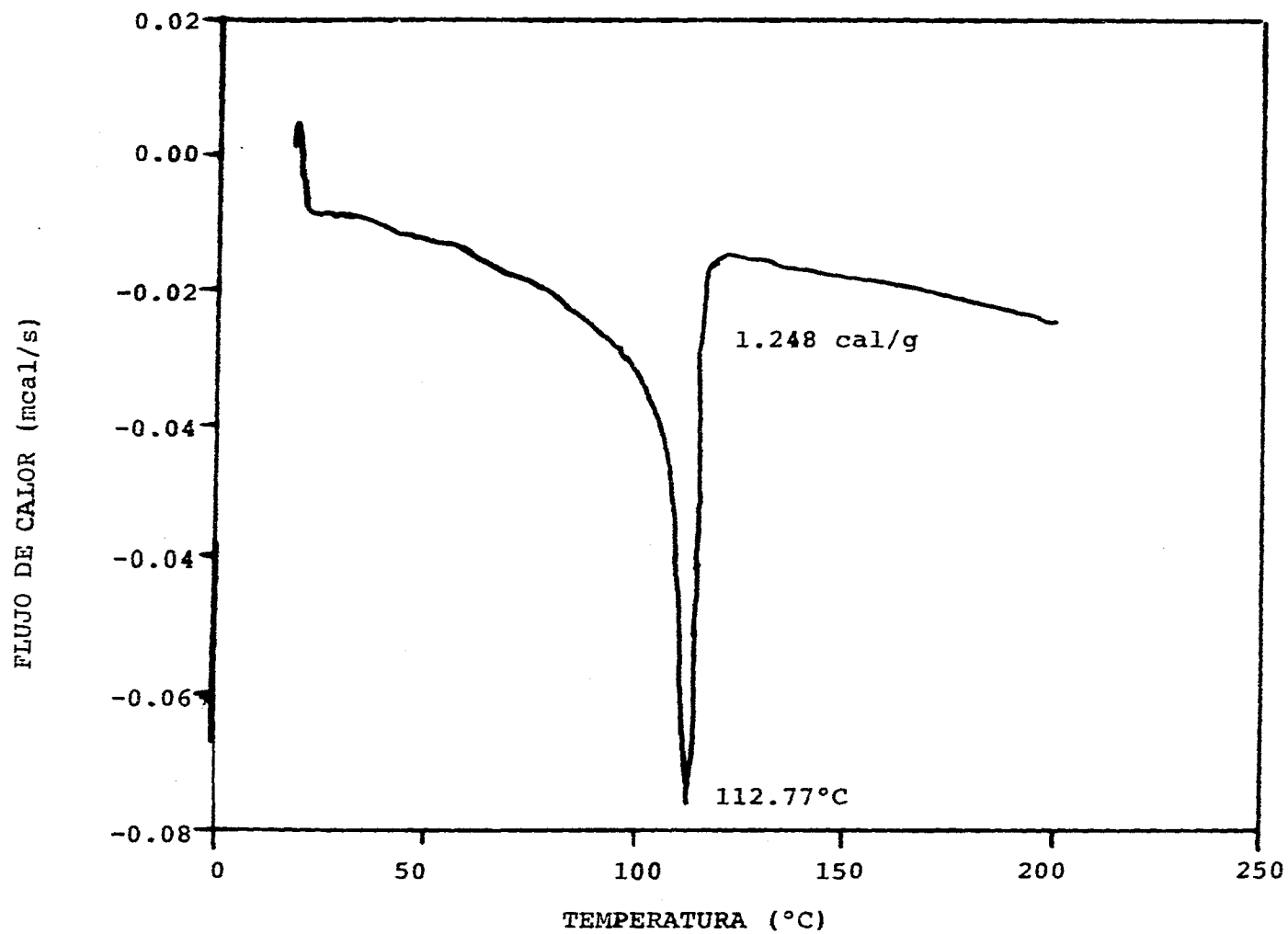


FIGURA 5.8.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO
INJERTO DE ACRILATO DE 2-BROMOETILO (65%)

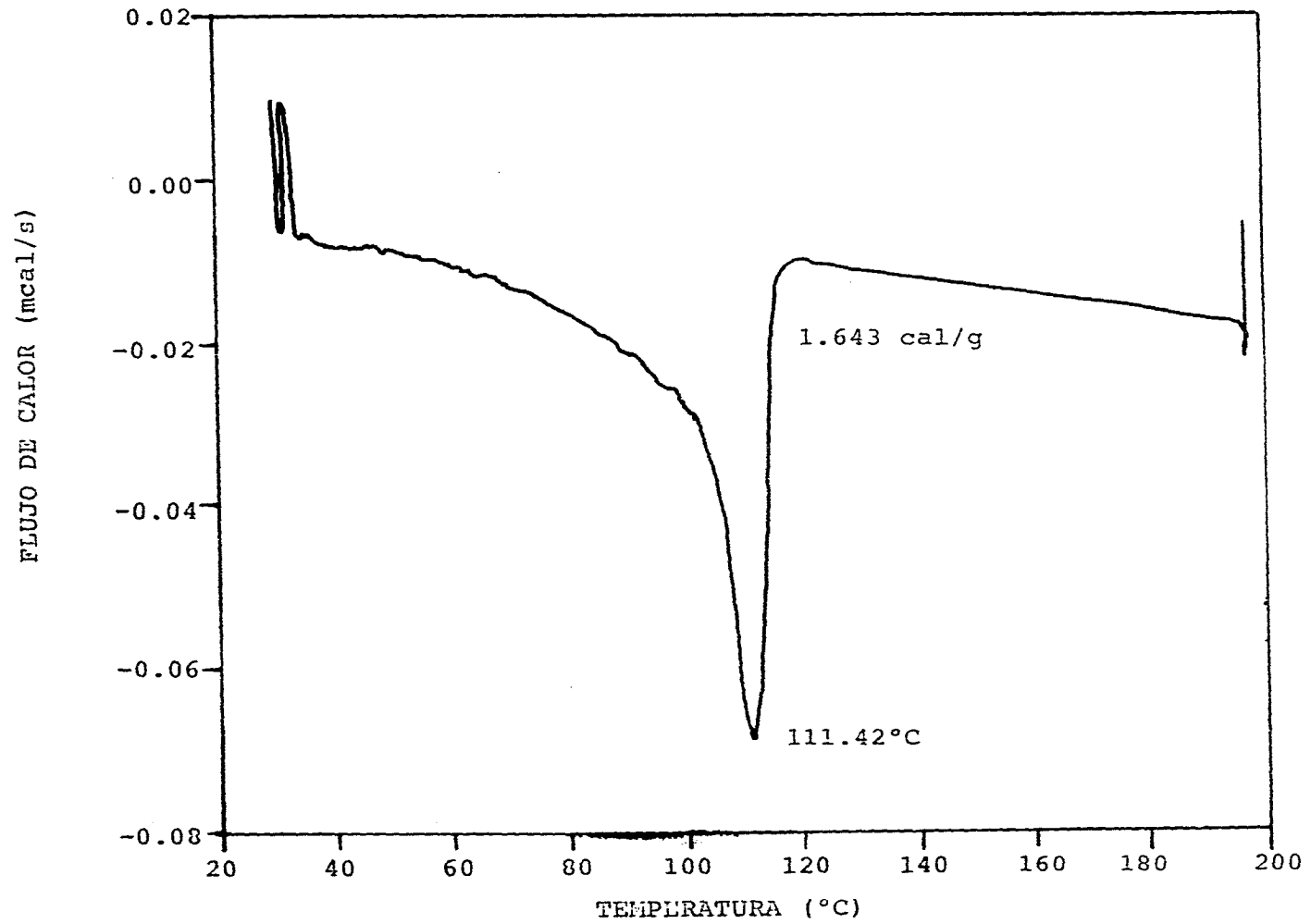
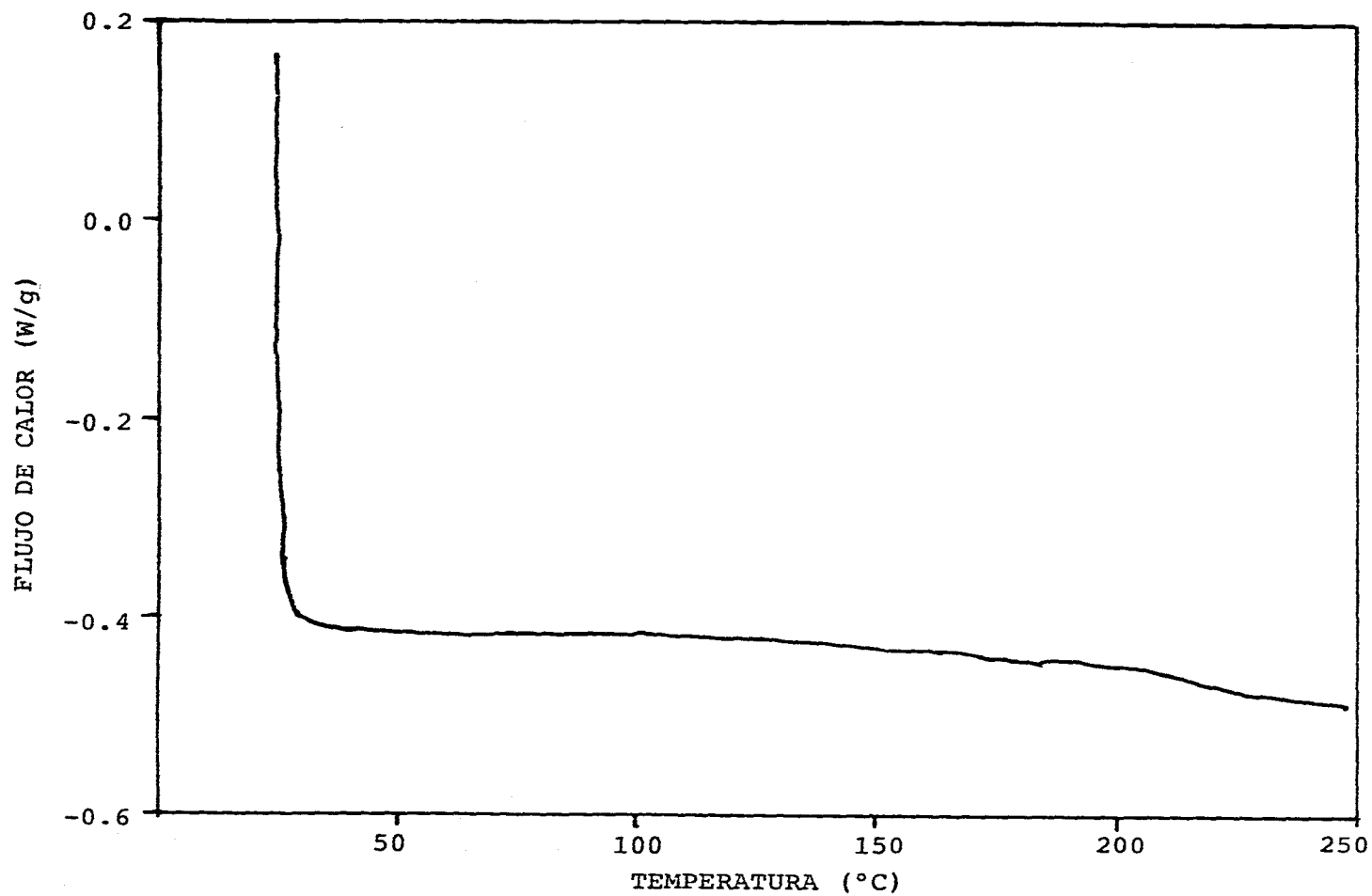


FIGURA 5.8.5

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO
DIMETILAMINOETILMETACRILATO



ESTO NO DEBE
SER USADO
PARA LA
REPRODUCCION

FIGURA 5.8.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO
INJERTO DE DMAEM EN POLIETILENO (23%)

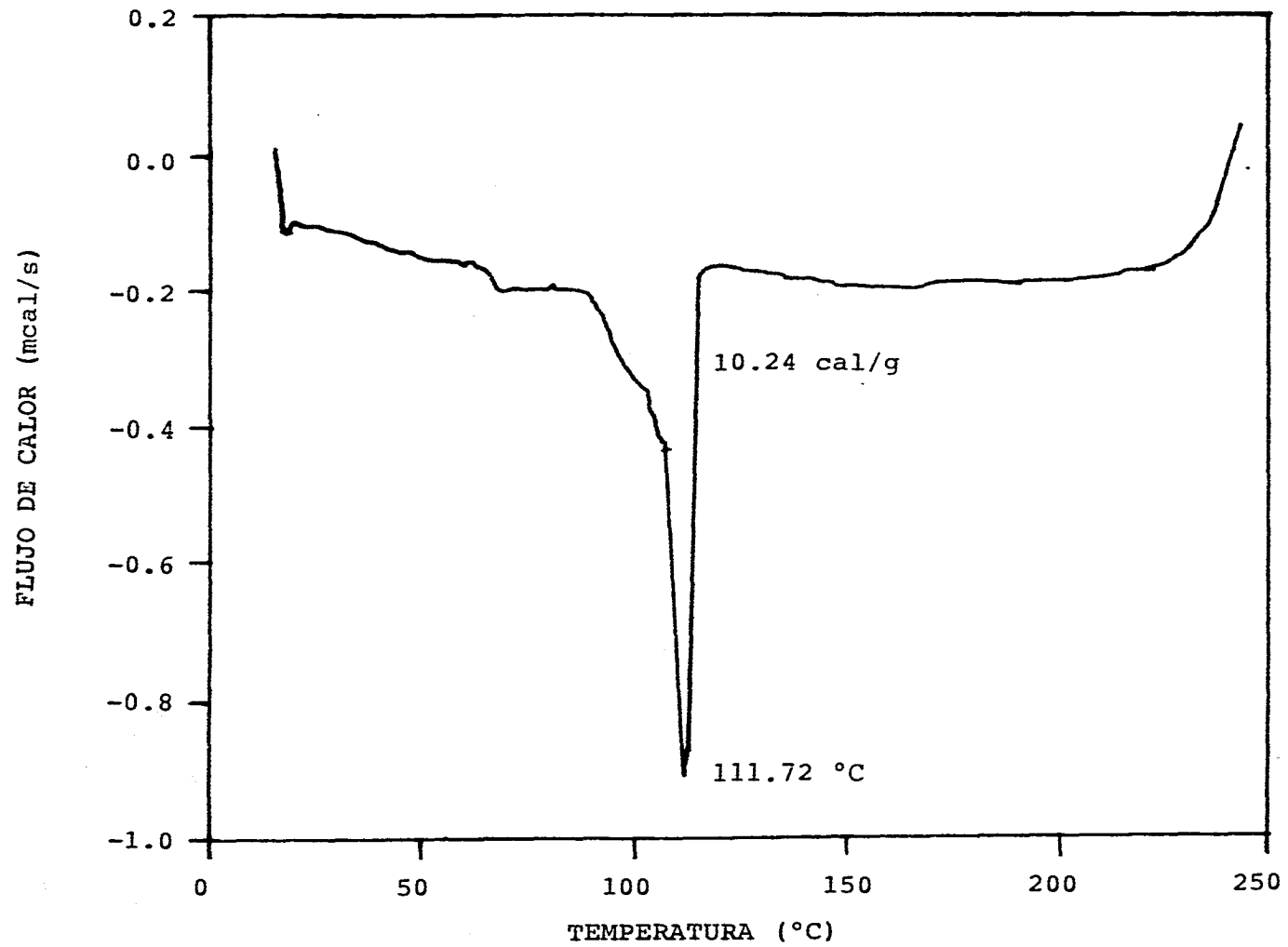


FIGURA 5.8.7 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO
INJERTO DE DMAEM EN POLIETILENO (87%)

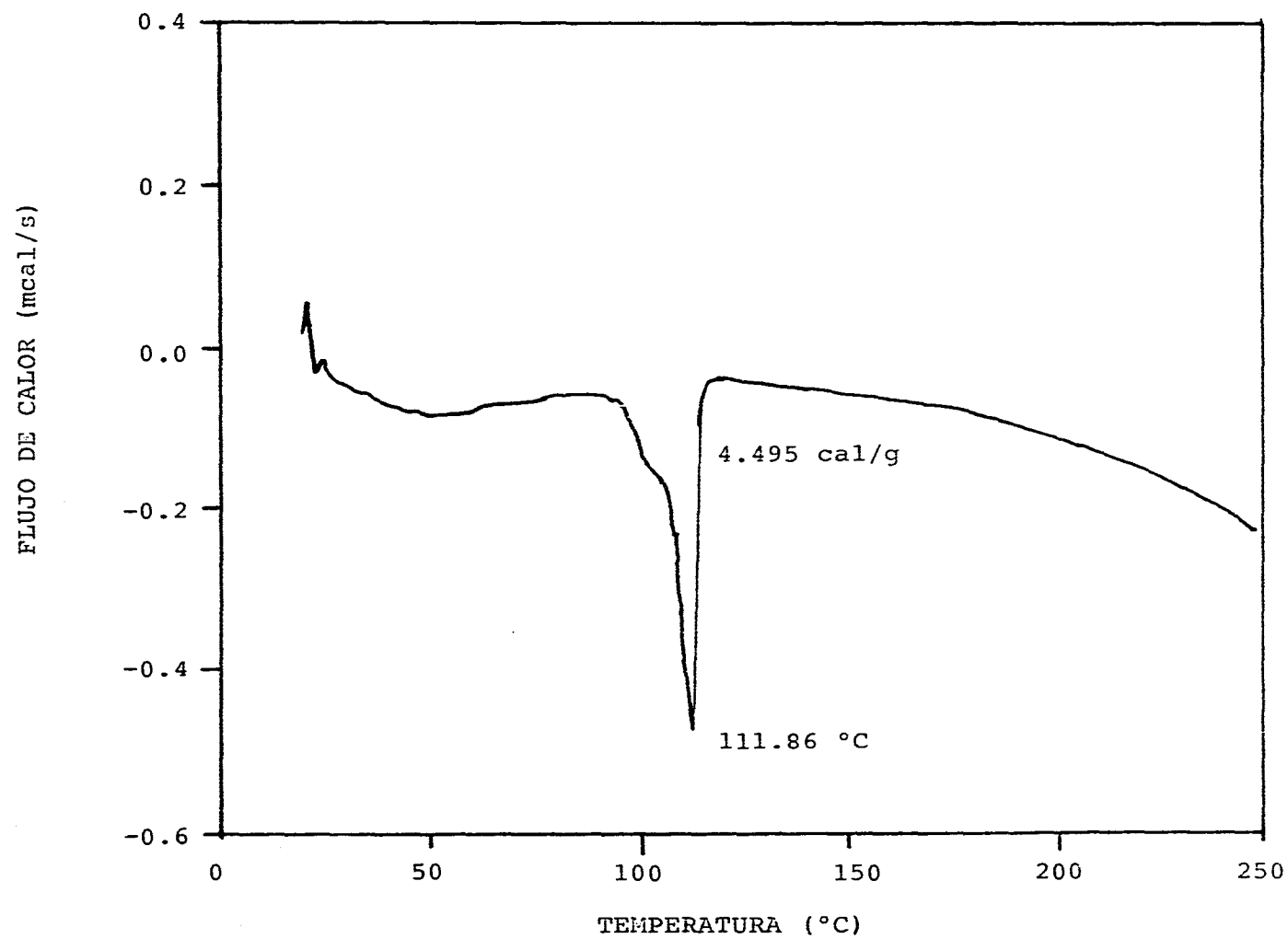


FIGURA 5.9.1 FOTOGRAFÍAS AL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO DEL INJERTO DE POLI (ACRILATO DE 2-BROMOETILO) EN POLIETILENO.

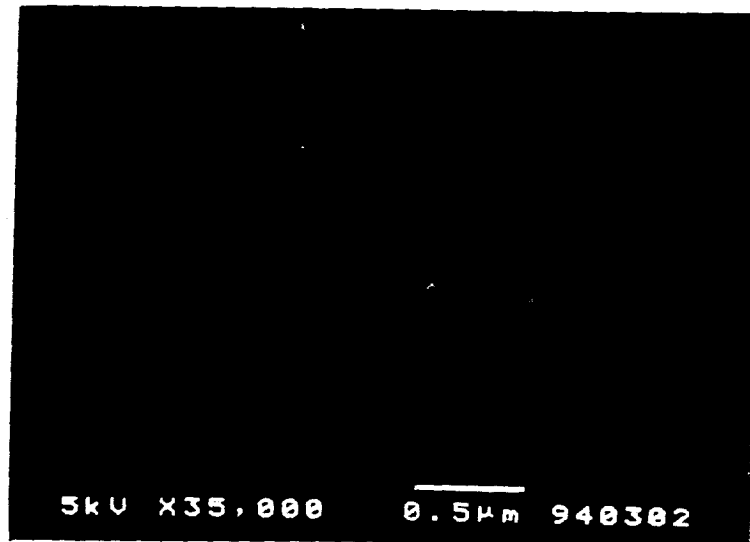


INJERTO DEL DMAEM EN PE; $T_{inj}=45^{\circ}C$
D=20 Mrad 48% DE INJERTO

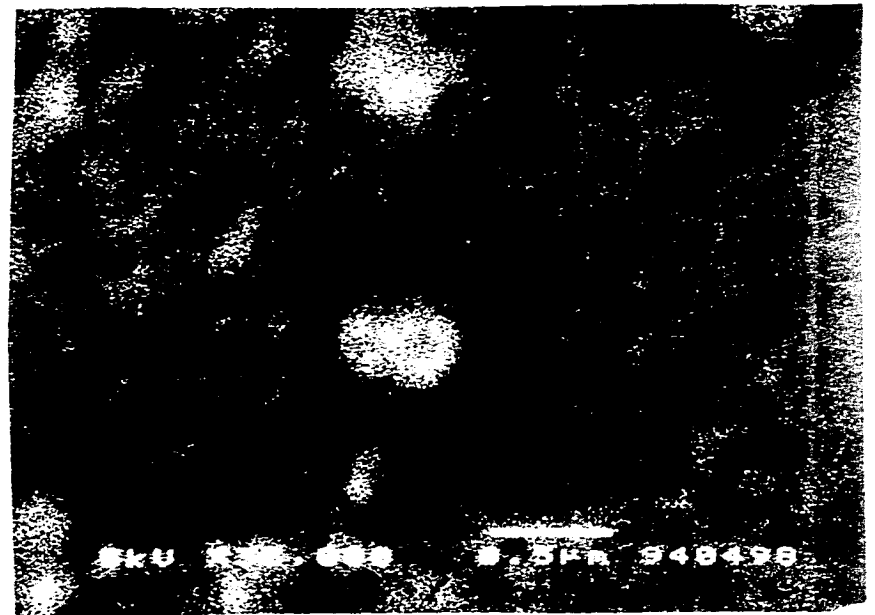


INJERTO DEL DMAEM EN PE; $T_{inj}=55^{\circ}C$
D=25 Mrad 110% DE INJERTO

FIGURA 5.9.2 FOTOGRAFÍAS AL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO DEL INJERTO DE POLI (DIMETILAMINOETILMETACRILATO) EN POLIETILENO



INJERTO DE POLI(ACRILATO DE 2-BROMOETILO)
57%, D=248 kGy, T injerto = 40 °C



INJERTO DE POLI(ACRILATO DE 2-BROMOETILO)
87%, D=248 kGy, T injerto = 55 °C

CAPITULO VI
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se cumplió con los objetivos de esta tesis, ya que se encontraron las condiciones óptimas para realizar los copolímeros de injerto.

Se concluye en ambos casos que el método más adecuado para la formación de los injertos es el de preirradiación oxidativa.

En el caso del acrilato de 2-bromoetilo injertado en polietileno se encontró que variables proporcionan mejor porcentaje de injerto: dosis de preirradiación de 248 kGy, temperatura de injerto de 55 °C, tiempo de reacción de 1 a 14 horas.

Para el copolímero de injerto del dimetilaminoetimetacrilato en polietileno se encontró que las condiciones óptimas son: una concentración de 60% de monómero, dosis de 250 kGy, temperatura de injerto de 75 °C y tiempo de reacción inferior a 15 horas.

Por difracción de Rayos-X se encontró que a medida que se incrementa el porcentaje de injerto disminuye la cristalinidad de la película injertada.

El Análisis Termogravimétrico indica que para los copolímeros de injerto de acrilato de 2-bromoetilo en PE se tiene una temperatura de descomposición similar a la del polietileno independientemente del porcentaje de injerto obtenido y para el copolímero de injerto de dimetilaminoetil-metacrilato en PE se observa que disminuye la temperatura de descomposición quedando en una temperatura intermedia entre el PE y el metacrilato solos.

Por Calorimetría Diferencial de Barrido se observa que los copolímeros de injerto disminuyen su punto de fusión en 4 °C con respecto al polietileno solo.

El Microscopio Electrónico de Barrido muestra que ambos sistemas estudiados son prácticamente homogéneos.

Ambos sistemas estudiados corresponden a procesos con E_a baja, lo cual indica un mecanismo fácil de llevar a cabo.

El estudio realizado en esta tesis nos proporciona información sobre diferentes porcentos de injerto, a los cuales se les realizó pruebas de hinchamiento; lo que se observó es que a mayor porcentaje de injerto es mayor el porcentaje de hinchamiento independientemente de la temperatura o concentración del monómero lo que significa que la cadena injertada crece proporcionalmente con la dosis y que no hay reacciones de transferencia al solvente importantes. Los copolímeros que proporcionan mayor hinchamiento tienen cadenas injertadas más largas y por lo tanto son el mejor medio para realizar sales en películas injertadas.

La formación de sales poliméricas entre los copolímeros de injerto y los grupos funcionales (ácidos benzóicos y/o aminas) que presenten propiedades de cristal líquido se encuentran en desarrollo (no forman parte de esta tesis).

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. E. Buclo. (1993). Preparación del poli(acrilato de 2-bromoetil) y su sal con N,N-dimetilaminoetil-p-etoxibenzamida. Tesis de licenciatura Facultad de Química UNAM.
2. Memorias del XXXI Congreso Mexicano de Química; División Química de Polímeros Vol. II (1995). Pag. 22 Mazatlán Sinaloa .
3. Molyneux Phillip (1990). Water-Soluble Synthetic polymers: Properties and behavior. Vol. I. 6a edición. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
4. Emillo Buclo and Guillermina Burillo. (1996). Radiation-grafting of 2-bromoethyl-acrylate onto polyethylene film by preirradiation method. Aceptado para publicarse en *Radiat. Phys. Chem.*
5. G. Burillo and A. Chapiro.(1986). Greffage Radiochimique de la N-Vinylpyrrolidone dans des films de polytetrafluoroethylene; *Eur. Polym. J.*; 22, No. 8, 653.
6. D. Campbell and A. Charlesby; (1972), Mechanism for enhanced crosslinking of polyethylene by incorporation of acrylic acid; *Chem. Zvesti*; 26, 250.
7. A. Chapiro (1962). *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience, New York.
8. Chapiro and Z. Mankowsky; (1967), Grafting of methylmetacrylate and acrylonitrile onto pre-irradiated poly(vinyl chloride) films; *Proceedings of the second Tihany symposium on radiation chemistry*, Budapest.
9. Charlesby and P.J. Fydeler. (1972), Preliminary observations a new class of sensitizers for crosslinking polyolefins, *Radiat. Phys Chem.*, 4, 107.

10. G. Ellinghorst, A. Niemoller, Vierkotten; (1983) Radiation Initiated grafting of polymer films, *Radiat. Phys. Chem.*; 22, No. 3-5, 635.
11. B. D. Gupta and A. Chapiro; (1989). Preparation of ion exchange membranes by grafting into polyethylene; *Eur. Polym. J.*, 25, No. 11, 1137.
12. A. S. Hoffnan, W. R. Gombotz, S. Venoyama, L. C. Dong and G. Schmer; (1986), Immobilization of enzymes and antibodies to radiation grafted polymers for therapeutic and diagnostic application; *Radiat. Phys Chem.*, Vol. 27, No. 4, 265.
13. G. Hsiue and W. Huang; (1985), Preirradiation Grafting of Acrylic and Methacrylic Acid onto Polyethylene films: Preirradiation and Properties; *J. of Appl. Polym. Sci.*, 30, 1023.
14. Ishigaki, T. Sugo, K. Senoo, T. Okada, J. Okamoto and S. Machi; (1982a) Graft polymerization of acrylic acid onto polyethylene film by preirradiation Method. Part I.; *J. of Appl. Polym. Sci.*, 27, 1033.
15. I. Ishigaki, T. Sugo, K. Senoo, T. Okada, J. Okamoto and S. Machi; (1982b) Grafted polymerization of acrylic acid onto polyethylene film by preirradiation Method. Part II.; *J. of Appl. Polym. Sci.*, 27, *ibid* pag. 1043.
16. K. Kaji; (1986), Distribution of grafted Poly(acrylic Acid) in polyethylene film; *Journal of Appl. Polym. Sci.*; 32, 4405.
17. C. Geraldine Bazuin and Amir Tork (1995). Generation of Liquid Crystalline Polymeric Materials from Non Liquid Crystalline Components via Ionic Complexation; *Macromolecules*, Vol. 28, No. 26.
18. Frank A. Brandys and C. Geraldine Bazuin (1996). Mixtures of an Acid-Functionalized Mesogen with Poly(4-vinylpyridine); *Chem. Mater.*, Vol. 8, No. 1.
19. J. P. Lawler and A. Charlesby (1980), Grafting of acrylic acid onto polyethylene using irradiation as Initiator; *Radiat. Phys. Chem.*, 15, 595.

20. M. A. Lopez, G. Burillo and A. Charlesby (1994), *Studies on the memory effect in polyethylene*; *Radiat. Phys. Chem.*, 43, No. 3, 227.
21. J. March; (1992), *Advanced Organic Chemistry, 4th Ed.*, Wiley-Interscience.
22. L. P. Sidorova, A. D. Aliev, V. B. Zlobin, R. E. Aliev, A. E. Chalykh and V. Ya Kabanov (1986), *Modification of polyethylene by radiation-induced graft polymerization of acrylic acid*; *Radiat. Phys. Chem.*, 28, No. 4, 407.
23. W. E. Truce and P. S. Bailey; (1969), *The mechanism of alcoholysis of carboxylic acid halides in the presence of triethylamine*; *J. Org. Chem.*; 34, 1341.
24. G. Zeppenfeld and L. Wuckel; (1965), *Graft copolymerization on PVC*; *Plaste und Kautschuk* 12, 140.
25. X. Zhili, G. Harfeng, Q. Mengping, Y. Ye, W. Guoxiong and Ch. Baokang, (1993); *Preparation of Bipolar Membranes Via Radiation Peroxidation Grafting*; *Radiat. Phys. Chem.* 42, No. 4-6, 963.
26. Jose Bellido (1986); *Macromoléculas*. Universidad Nacional Autónoma de México.
27. López Rafael (1995); *Estudios de la Microestructura de Películas de Polietileno Modificadas con Acido Acrílico y Metacrílico por Espectroscopía por Aniquilación del Positrón*. Tesis de doctorado Facultad de Química UNAM.
28. Aguirre Ma. Eugenia (1993); *Síntesis de Ácidos 4,4-Alquiltolan Carboxílicos y Estudios de sus Comportamientos Térmicos dentro del Polí(metacrilado de N,N-dimetilaminoetil)*. Tesis de maestría Facultad de Ciencias UNAM.
29. Katime Issa (1994); *Química Física Macromolecular*. Bilbao España.
30. Jenkins; *An introduction to X-ray powder diffractometry*. Philips (Eindhoven - Holland).

31. *McNaughton (1975); Calorimetría Diferencial de Barrido. Perkin-Elmer Londres.*
32. *Morcillo Jesús (1981); Espectroscopia Infrarroja. Madrid España.*
33. *Navarrete y Cabrera (1993); Introducción al Estudio de los Radionúclidos Facultad de Química Edif. B. México.*