

194



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MODIFICACION DE PELICULAS DE POLIPROPILENO CON UN INJERTO BINARIO DE 4-VINILPIRIDINA Y N,N-DIMETILAMINOETILMETACRILATO

2001

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

JUAN CARLOS RUIZ BUCIO



MEXICO, D. F.

2001



Faint text at the bottom of the page



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).

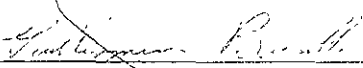
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO

Presidente	Profesor J. Manuel Navarrete Tejero
Vocal	Profesora S. Guillermina Burillo Amezcua
Secretario	Profesor Joaquín Palacios Alquisira
1er. Suplente	Profesora Trinidad Martínez Castillo
2do Suplente	Profesor Emilio Bucio Carrillo

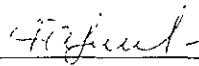
EL TRABAJO SE DESARROLLO EN EL LABORATORIO DE MACROMOLÉCULAS II,
DEL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES; UNAM.

ASESOR DEL TEMA




DRA. S. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

SUPERVISOR TÉCNICO



DR. ALIEV ROUSTAM

SUSTENTANTE



JUAN CARLOS RUIZ BUCIO

AGRADECIMIENTOS

A Dios

Por ser el principio de todo y por permitirme vivir en este tiempo y espacio con mis seres queridos

A mis padres Santos y Maria Eugenia

Por darme la vida y estar conmigo siempre. Por criarme y darme todo lo que he necesitado. Los quiero mucho, son lo más importante en mi vida. Gracias por todo.

A mis hermanas Dalia y Fabiola

Por estar conmigo y por el apoyo que me han dado, por ser junto con mis padres la razón de mi existencia.

A mis abuelos Antonio y Cipriana

Por quererme tanto como yo los quiero

A mis tías: Ines, Toña, Chuy, Esthela, Rosa y Enriqueta

Por estar siempre conmigo desde que nací, gracias por todo el cariño y apoyo.

A mis tíos

Por todo lo bueno que me han dado

A mi tío Emilio

Por apoyarme en el ICN y por enseñarme lo que es ser constante

A mi asesora la Dra. Burillo

Por ayudarme en la elaboración de esta tesis, por enseñarme a trabajar en el laboratorio y por ser una excelente persona en todos los aspectos

Al Dr. Aliev

Por el apoyo y asesoría de esta tesis

A Susy, Bertha, Sr. Ham, Francisco y Saul

Por su apoyo en el ICN

A mis amigos y amigas

Por estar conmigo en las buenas y en las malas

A la UNAM

Por prepararme desde de la preparatoria hasta la licenciatura y permitirme crecer como persona

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

INDICE

	Página
Capitulo I	
• INTRODUCCIÓN	4
Capitulo II	
• OBJETIVOS	7
Capitulo III	
➤ GENERALIDADES	9
• 3.1. <i>Macromoléculas</i>	9
3.1.1 Introducción	9
3.1.2. Copolímeros y sus tipos	11
• 3.2. <i>Injertos inducidos por radiación gamma</i>	14
3.2.1 Introducción	14
3.2.2 Irradiación directa	14
3.2.3. Irradiación directa en presencia de vapor	15
3.2.4. Preirradiación oxidativa	15
3.2.5 Preirradiación	16
• 3.3. <i>Mecanismo vía radicales para injertos inducidos por radiación y copolímeros.</i>	17
3.3.1 Mecanismo vía radicales para injertos por radiación	17
3.3.2 Mecanismo vía radicales para formación de copolímeros y su ecuación de composición	18
3.3.3. Método de Fineman y Ross	21
• 3.4. <i>Efecto de varios factores en polimerización</i>	22
3.4.1 Efecto de la intensidad de radiación	22
3.4.2 Efecto de la dosis	22
3.4.3 Efecto de la temperatura	22
3.4.4 Efecto de la concentración	23
3.4.5 Efecto del disolvente	23
3.4.6 Efecto del espesor	23
• 3.5 <i>Radiactividad</i>	24
3.5.1 Introducción	24
3.5.2 Tipos de radiaciones (ionizantes y no ionizantes)	25

3.5.3. Emisión de radiaciones (partículas α , β , γ y neutrones)	26
3.5.4. Interacción de la radiación γ con la materia	27
3.5.5. Fuente de radiación (Co^{60})	28

Capítulo IV

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
• 4.1. Preparación de los reactivos y materiales	31
4.1.1. Preparación de la ampollita	32
• 4.2. Formación del copolímero de injerto por el método de radiación directa	33
• 4.3. Composición del copolímero de injerto y del copolímero que no se injerto, por el método de radiación directa	36
• 4.4. Determinación de la relación de reactividad de los monómeros 4-VP y DMAEMA	38
• 4.5. Absorción de la solución monómeros-disolvente de la película sin injertar	38

Capítulo V

➤ RESULTADOS Y DISCUSIONES	41
• 5.1. Copolímero de injerto	41
• 5.2. Composición del copolímero de injerto y del copolímero que no se injerto	50
5.2.1. Análisis elemental	54
• 5.3. Composición del copolímero 4VP-co-DMAEMA, sin presencia de película	58
5.3.1 Análisis elemental	59
• 5.4. Absorción de la solución monómeros-disolvente de la película sin injertar	61
• 5.5. Determinación de r_{4-VP} y r_{DMAEMA}	63
• 5.6. Cálculo de las moles totales y parciales de 4-VP y DMAEMA	67
• 5.6. Discusión	69

Capítulo VI

➤ CONCLUSIONES	75
----------------	----

Capítulo VII

➤ BIBLIOGRAFÍA	78
----------------	----

CAPITULO I
INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) se han realizado numerosos trabajos sobre copolímeros de injerto. Se ha trabajado con injertos de 4-Vinilpiridina (4-VP) y N-N, Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA) en polipropileno (PP), pero no como un injerto binario en un solo paso (7)

Para modificar las propiedades físicas y químicas de un polímero existen varios métodos, entre los cuales se encuentran los copolímeros de injerto que pueden 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.

Aunque se han obtenido por separado copolímeros de injerto de 4-VP y DMAEMA en PP con ciertas características (10,11), se busca obtener un copolímero de 4-VP y DMAEMA en una matriz polimérica (PP) en forma binaria y en un solo paso

Hoy en día se ha trabajado muy poco sobre copolímeros de injerto en forma binaria (12, 13, 14, 15, 16).

No se trabaja en ningún momento con cristales líquidos, aunque el siguiente paso de esta investigación será la formación del cristal líquido, utilizando el copolímero de injerto obtenido.

Se desea formar el terpolímero, (4-VP-co-DMAEMA)-g-PP, para tener dos grupos funcionales en una matriz polimérica

Aquí se utiliza únicamente el método de radiación directa estudiando diferentes parámetros como: la dosis y la concentración de los monómeros, todo esto a temperatura ambiente (20°C); para efectuar injertos con ambos monómeros en forma conjunta. La concentración del disolvente siempre será la misma (el 50% en vol).

Se estudiará la relación de reactividad entre los monómeros (4-VP y DMAEMA) por medio de una copolimerización de los mismos. Se recurrirá al método de Fineman y Ross para calcular los parámetros de reactividad. Hasta el momento no hay reportes de la relación de reactividad entre 4-VP y DMAEMA, es la primera vez que se determinan

CAPITULO II

OBJETIVOS

OBJETIVOS

El objetivo es formar películas en las que se tengan 2 polímeros funcionales (4-Vinilpiridina y N-N, Dimetilaminoetilmetacrilato) en una película hidrofóbica y transparente (Polipropileno), con buenas propiedades mecánicas. Variando la relación en la concentración de los dos monómeros y manteniendo constante la concentración del disolvente

Otro objetivo es la formación del copolímero de 4-Vinilpiridina (4-VP) y N-N, Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA) y obtener su relación de reactividad, es decir, los parámetros r_{4-VP} y r_{DMAEMA} .

A partir de los parámetros de reactividad de 4-VP y DMAEMA, obtenidos por el método de Fineman y Ross, saber el arreglo del copolímero (4-VP-co-DMAEMA).

Para la caracterización del copolímero (4-VP-co-DMAEMA) y el copolímero de injerto ((4-VP-co-DMAEMA)-g-PP), se recurre al análisis elemental. Por tanto otro objetivo es realizar el cálculo de la contribución de los monómeros en el copolímero de injerto (4-VP, DMAEMA-g-PP) y en el copolímero (4-VP-co-DMAEMA).

CAPITULO III

GENERALIDADES

3. GENERALIDADES

3.1. MACROMOLÉCULAS

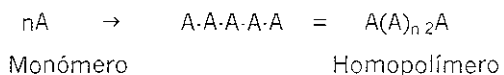
3.1.1. Introducción

La materia esta formada por moléculas que pueden ser de tamaño normal o moléculas gigantes con unidades repetitivas llamadas polímeros.

Antes de 1930 se creía que los polímeros eran agregados coloidales de muchas moléculas pequeñas. Sus propiedades se atribuían a diversas fuerzas atractivas que mantenían unidos los componentes. El trabajo pionero de Staudinger sentó las bases para nuestra comprensión moderna de los polímeros, demostrando que éstos son en realidad macromoléculas. Staudinger recibió el premio Nóbel de química en 1953 por sus trabajos, mientras que Flory recibió el mismo premio en 1974 por el desarrollo de métodos para el estudio de las propiedades de las macromoléculas (4) .

Los polímeros (del griego *poly*, muchos, *meros*, parte, segmento) se producen por la unión de enlaces covalentes de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas

Cuando todas las unidades de monómeros son idénticas, se forma un homopolímero (2, 3).



No todos los polímeros tienen la misma composición química y la misma estructura molecular. Hay ciertos polímeros naturales cuyas moléculas individuales tienen todas el mismo peso molecular y la misma estructura molecular, pero la gran mayoría de los polímeros sintéticos y naturales importantes son mezclas de componentes poliméricos homólogos. Existen polímeros naturales de gran significación comercial como el algodón, la celulosa, la seda, la lana, etc. Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas.

Propiedades físicas

Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero.

Las principales características de los polímeros son consecuencia de la naturaleza y ordenación covalente de las unidades de los monómeros. Como resultado de interacciones enlazantes y antienlazantes, se tienen polímeros con una variedad de características físicas.

Una clasificación de los polímeros se basa en su comportamiento al ser calentados. Los polímeros que se reblandecen o funden y que después solidifican, recuperando sus propiedades originales al enfriarse, son termoplásticos. Los polímeros que se reblandecen o funden al calentarlos, convirtiéndose en sólidos infusibles, son termoestables o termofijos. Éstos polímeros se vuelven rígidos al calentarse como consecuencia de la polimerización adicional o entrecruzamiento. Los grupos funcionales que permanecen después de una polimerización incompleta son la fuente de los centros reactivos requeridos para que exista el carácter termoestable.

La propiedad de fusión de un polímero es importante por lo que respecta a la utilización de dicho polímero en la fabricación de productos comerciales. Muchos plásticos moldeables son modelados mientras están fundidos, siendo entonces calentados adicionalmente para que se conviertan en sólidos rígidos de las formas deseadas.

Cristalinidad

Los polímeros son mezclas de macromoléculas con estructuras y pesos moleculares similares que exhiben algunas propiedades características promedio. Los polímeros no cristalizan exactamente del mismo modo que lo hacen los compuestos puros.

Algunos polímeros poseen muchas de las características físicas de los cristales y se dice que son cristalinos. Largos segmentos de cadenas poliméricas lineales se hallan orientados de manera regular unos respecto a otros. Tales regiones cristalinas de un polímero se denominan cristalitas.

Los polímeros que contienen grupos funcionales polares muestran una considerable tendencia a ser cristalinos. La orientación se ve ayudada por la alineación de los dipolos de las diferentes cadenas.

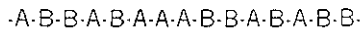
Los grupos polares no son prerequisite necesario para la cristalinidad. Pueden prepararse polietileno y polipropileno cristalinos. Las irregularidades tales como puntos de ramificación, unidades de co-monómero y entrecruzamiento conducen a polímeros amorfos.

3.1.2. Copolímeros y sus tipos (4)

La copolimerización tiene lugar cuando una mezcla de dos o más monómeros polimerizan de manera que cada clase de monómeros participa en la cadena polimérica.

Un copolímero puede presentar propiedades muy diferentes a las de una mezcla de los homopolímeros individuales. La estructura fundamental resultante de la copolimerización depende de la naturaleza de los monómeros y de las velocidades relativas de las reacciones de los monómeros con la cadena polimérica en crecimiento. La copolimerización se lleva a cabo de tal forma que a los copolímeros se les puede clasificar en cuatro grupos principales

1. En los copolímeros al **azar** las unidades monoméricas A y B se distribuyen fortuitamente a lo largo de la cadena. Así, la estructura de un copolímero al azar se puede representar como:



2. En los copolímeros **alternantes** los monómeros A y B se disponen de modo alternado a lo largo de la cadena de la estructura del copolímero:

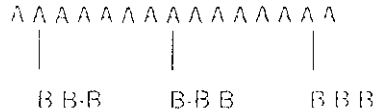


3. Los copolímeros de **bloque** son el resultado de la unión de los radicales terminales de dos macromoléculas distintas sometidas a irradiación, por lo cual se obtiene un tipo de copolímero de la forma siguiente:



4. Los copolímeros **de injerto** son macromoléculas que se componen de dos o más partes poliméricas diferentes.

De acuerdo a esta definición, pareciera que los copolímeros de injerto se pueden considerar como resultado de la combinación química de dos macromoléculas químicamente diferentes y se representan como:



El hecho de que los copolímeros de injerto contengan secuencias largas de dos diferentes unidades monoméricas les confiere propiedades únicas. Así, los copolímeros de injerto combinan propiedades características de ambos polímeros, en cambio, los copolímeros al azar generalmente exhiben propiedades intermedias de los dos homopolímeros básicos.

Dado que la combinación de las dos partes poliméricas puede conducir a una estructura deseada, esto nos lleva por principio a la obtención de ciertos polímeros con propiedades altamente específicas, las cuales se pueden ajustar para optimizar su aplicación.

Un principio de la copolimerización por injertos consiste en polimerizar un monómero B en presencia de un polímero A, de manera tal que los centros iniciadores de las reacciones de la segunda polimerización estén situados todos en el polímero original. Se ha trabajado con radiación de injertos mediante el empleo de fuentes de radiación penetrante (aparato de Van de Graaff, acelerador lineal, Co^{60} y Cs^{137}) y luz ultravioleta que es capaz de producir enlaces transversales e injertos en presencia de sensibilizadores. En muchos casos se ha reducido substancialmente la degradación indeseable del polímero A producida por la acción de la radiación y penetrante.

3.2. INJERTOS INDUCIDOS POR RADIACIÓN GAMMA

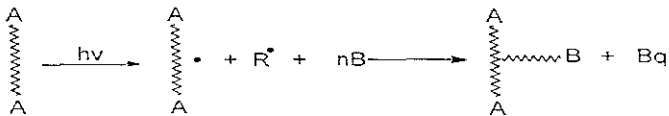
3.2.1. Introducción

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 nos conduce, a numerosos procesos de química de radiaciones en macromoléculas, dando como resultado copolímeros de injerto.

El injerto inducido por radiación es un método bien conocido, los cuales han sido reportados desde la década de los 60 (1) . Estos se pueden obtener en sustratos tales como fibras o películas, con monómero en fase líquida, vapor o solución. El primer método empleado para obtener injertos es el de preirradiación, actualmente existen cuatro métodos para obtener injertos. preirradiación, preirradiación oxidativa, irradiación directa e irradiación directa en fase vapor.

3.2.2. Irradiación directa

En este método se pone en contacto la película que se desee injertar y un monómero diluido en un disolvente que no presente efectos secundarios con la radiación, se elimina el oxígeno presente en el sistema y se irradia el sistema película-monómero-disolvente para obtener un copolímero de injerto. Hay ocasiones en las que el porcentaje de injerto es menor con respecto al homopolímero formado, lo cual se puede contrarrestar adicionando un inhibidor. En este método se puede variar la dosis de irradiación y concentración de monómero (1)

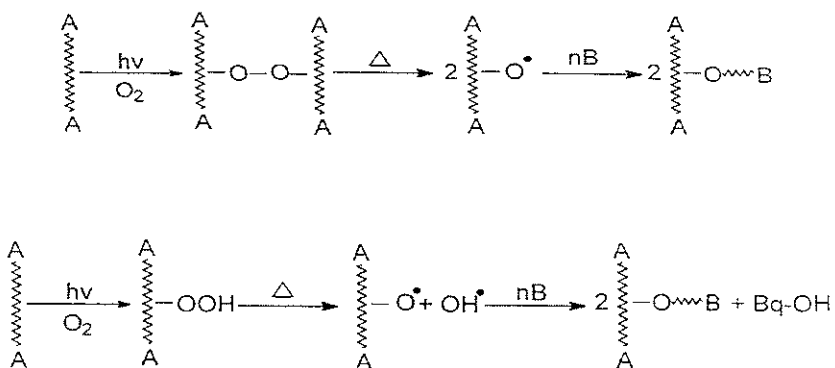


3.2.3. Irradiación directa en presencia de vapor

En este método se emplea una ampollita diseñada de tal forma que el monómero no este en contacto con la película que se desea injertar, se elimina el oxígeno presente en el sistema; en un dispositivo de plomo se coloca la ampollita cubriendo (blindando) únicamente el monómero, permitiendo que la radiación ionizante incida sobre la película, la cual estará en contacto con los vapores del monómero e iniciará el injerto. El mecanismo de injerto es igual al del método irradiación directa.

3.2.4. Preirradiación oxidativa

Como su nombre lo dice; primero se irradia la película a injertar para la formación de peróxido y/o hidroperóxidos en ella, se pone en contacto con una solución monómero-solvente, posteriormente se somete a calentamiento durante un tiempo de reacción que puede variar de 1 a 24 horas para formar los radicales libres de los peróxidos correspondientes, iniciar la polimerización del monómero y obtener el copolímero de injerto. En este método se pueden variar algunos parámetros como: temperatura de injerto, tiempo de reacción, concentración de monómero, dosis de preirradiación, etc (1).



3.2.5. Preirradiación

Se irradia la película a vacío en una atmósfera inerte, a continuación se pone en contacto un monómero o solución de monómeros sin perder el vacío o la atmósfera inerte y se somete a calentamiento al igual que en el método anterior. El mecanismo de reacción es similar al método directo, sólo que se evita la formación de homopolímero (1)

Los rendimientos de injerto en este método son menores debido a que los radicales formados se recombinan entre sí.

3.3. MECANISMO VÍA RADICALES PARA INJERTOS INDUCIDOS POR RADIACIÓN Y COPOLÍMEROS.

3.3.1. Mecanismo vía radicales para injertos por radiación (7).

Los injertos inducidos por radiación se pueden producir por mecanismos vía radicales libres, iónico y mezcla de ambos.

El injerto dependerá de la difusión del monómero en el polímero, de la cinética y de la polimerización del monómero, principalmente

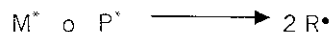
La irradiación de monómeros o polímeros da como resultado la ionización de moléculas:



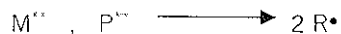
El electrón es capturado por un ión M^+ o P^+ produciendo moléculas excitadas



La molécula con energía de excitación de 8 a 15 eV se descompone en radicales:



Análogamente las moléculas pueden quedar excitadas inicialmente formando M^{**} o P^{**} cuando la energía de irradiación es pequeña para su ionización



En la irradiación de polímeros se pueden formar varios radicales. Los macro radicales formados en una matriz polimérica con sitios activos que promueven la iniciación del injerto

Entonces las reacciones se llevan a cabo de la siguiente manera

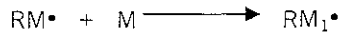
Radicales en la matriz polimérica



Iniciación



Propagación



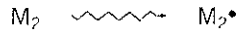
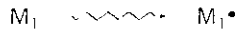
Terminación



3.3.2. Mecanismo vía radicales para formación de copolímeros y su ecuación de composición (4)

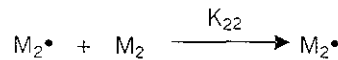
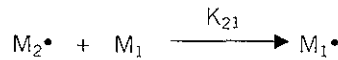
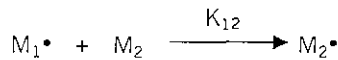
En la década de los treinta Wall, Dostal, Lewis, Alfrey, Simha y Mayo fueron los investigadores que dedujeron una ecuación capaz de darnos la composición del copolímero, pues se quería saber en que proporción entra determinado monómero a la composición del copolímero y cuál es su estructura.

iniciación



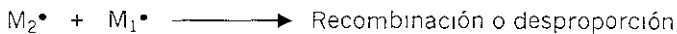
Los monómeros M_1 y M_2 son los dos monómeros presentes al comienzo de la copolimerización y $M_1 \cdot$ y $M_2 \cdot$ son los radicales polímeros que poseen las unidades estructurales M_1 y M_2 , respectivamente, en el extremo del radical

Propagación



Los subíndices en las constantes de velocidad se refieren el primero al radical y el segundo al monómero

Terminación



Entonces la relación de reactividad de los monómeros, que expresa la reactividad relativa de cada tipo de radical con su propio monómero respecto al otro, es la siguientes.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Entonces la ecuación de Lewis-Mayo expresada en fracción molar y r_1 y r_2 es la siguiente

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

$$F_1 + F_2 = 1$$

$$f_1 + f_2 = 1$$

En donde:

F_1 fracción molar del componente 1 en el polímero

F_2 fracción molar del componente 2 en el polímero

f_1 fracción molar del componente 1 en el monómero

f_2 fracción molar del componente 2 en el monómero

Dependiendo de la relación y los valores de r_1 y r_2 , se puede saber como reaccionan los monómeros y la clase de copolímero formado

Si r_1 es mayor que la unidad quiere decir que el radical M_1^\bullet reacciona más rápidamente con el monómero de su propia estructura que con el otro monómero, mientras que si r_1 es menor que la unidad, entonces reacciona más velozmente con el monómero de distinta estructura que con su propio monómero.

En la tabla 1 se agrupan los casos que aparecen en la copolimerización de dos monómeros por radicales libres

Clasificación y/o arreglo	Condición	Características
Ideal <i>Al azar</i>	$r_1 = r_2 = 1$	Es el tipo más sencillo, pero el más excepcional. Aquí las reactividades relativas de ambos radicales muestran la misma preferencia por un tipo de monómero respecto del otro.
Alternante	$r_1 = r_2 = 0$	Aquí cada radical prefiere reaccionar exclusivamente con el monómero de tipo opuesto. No suelen formar homopolímeros
Especial	$r_1 > 1$ y $r_2 < 1$	En este caso las reacciones 11 y 21 son preferidas a las 12 y 22, lo que significa que el monómero M_1 entra preferentemente a formar parte del copolímero. En estas circunstancias se obtiene un copolímero polidisperso en composición y en pesos moleculares.
Especial	$r_1 < 1$ y $r_2 > 1$	Aquí se obtiene el resultado opuesto al anterior
Normal <i>Al azar</i>	$0 < r_1 \times r_2 < 1$	Es el tipo intermedio entre los dos anteriores. La tendencia alternante se ve parcialmente compensada por la disposición al azar
Especial <i>Bloque</i>	$r_1 > 1$ y $r_2 > 1$	Cada radical prefiere reaccionar con su propia estructura. Existen muy pocos casos.

Tabla 1

3.3.3. Método de Fineman y Ross (4)

Para calcular los parámetros r_1 y r_2 Fineman y Ross propusieron un método para su cálculo. La ecuación es la siguiente:

$$\frac{f_1 (1 - 2 F_1)}{F_1 (1 - f_1)} = r_1 \left[\frac{f_1^2 (F_1 - 1)}{F_1 (1 - f_1)^2} \right] + r_2$$

Representando para cada experiencia $f_1 (1 - 2 F_1) / F_1 (1 - f_1)$ en función de $f_1^2 (F_1 - 1) / [F_1 (1 - f_1)^2]$, se obtiene una recta de cuya ordenada al origen se calcula el valor de r_2 y de la pendiente el de r_1

3.4. EFECTO DE VARIOS FACTORES EN POLIMERIZACIÓN

Hasta el momento no hay ninguna regla que nos indique cuales son las variables o condiciones adecuadas para obtener un copolímero de injerto con el rendimiento deseado o con las mejores propiedades mecánicas (1).

3.4.1. Efecto de la intensidad de radiación (1)

A altas intensidades (razones de dosis) la polimerización vía radicales decrece. Debido a la recombinación de los radicales producidos.

3.4.2. Efecto de la dosis

A altas dosis de radiación la velocidad de polimerización se incrementa debido a un proceso de auto aceleración (6) lo cual depende de la naturaleza del monómero y de la intensidad de radiación. La auto-aceleración causada por un incremento de viscosidad en el sistema, puede ocasionar un posible incremento de la velocidad de terminación del proceso de polimerización, pero no afecta la velocidad de propagación de la cadena (efecto gel, es decir el monómero pasa de un estado líquido a un estado viscoso). La formación de nuevos radicales no sólo en el monómero, también en polímeros en formación. Los radicales poliméricos pueden iniciar una polimerización auto-catálisis (1)

3.4.3. Efecto de la temperatura

La velocidad de polimerización o de injerto se incrementa con la temperatura; en este caso también dependerá de la naturaleza del monómero ya que al llegar a una cierta temperatura combinada con factores como la difusión, concentración, dosis etc., puede haber una homopolimerización. A mayor temperatura se incremento el por ciento de injerto hasta llegar a una temperatura óptima que no disuelva al copolímero de injerto o a la matriz a injertar (1).

3.4.4. Efecto de la concentración

De esta variable, la concentración de monómero dependerá de la velocidad del injerto. También la concentración de monómero utilizada dependerá del método empleado (preirradiación o directo). Por ejemplo, si utilizamos el método directo no es conveniente manejar concentraciones de monómero superior a 80% porque hay una mayor tendencia a formar homopolímero que a injertar, y por el contrario si se utiliza el método de preirradiación se debe utilizar concentración de monómero superior al 50%, ya que a concentraciones más pequeñas el injerto será muy pobre porque hay menor cantidad de radicales que copolimerizarán la matriz polimérica (1)

3.4.5. Efecto del disolvente

En el caso de la irradiación del sistema: polímero-monómero-disolvente (método directo), es importante que la estructura química del monómero y el disolvente sea similar. En el caso del método de preirradiación también debe ser compatible el monómero con el disolvente. En ambos casos es muy importante tomar en cuenta que el disolvente empleado debe disolver al monómero, pero no disolver a la matriz polimérica a injertar así como al copolímero de injerto. Dicho disolvente debe ser capaz de hinchar el polímero a injertar (1).

3.4.6. Efecto del espesor

En el proceso de injerto de polímeros el incremento depende de la difusión del monómero en la película. El efecto de la difusión del monómero trae como resultado una reducción de la velocidad de injerto de películas gruesas comparadas con películas delgadas

3.5. RADIATIVIDAD

3.5.1. Introducción (9)

La radiactividad es el fenómeno que presentan ciertos átomos, consistente en la emisión espontánea de partículas o radiaciones, debido a la desintegración del núcleo atómico, para alcanzar una configuración más estable energéticamente

El núcleo atómico está compuesto esencialmente por protones y neutrones. Los protones poseen carga positiva y los neutrones carga nula. Al ser el átomo eléctricamente neutro, el número de protones, que recibe el nombre de número atómico = Z , determina el número de electrones que rodea al núcleo. Estos, son los responsables de las propiedades químicas del átomo. El número de neutrones (N) más el número de protones (Z) determinan el número másico ($A = N + Z$). Para un determinado número de protones, el número de neutrones puede ser variable. Es decir, se tienen núcleos con igual Z pero distinto A . Estos núcleos reciben el nombre de isótopos.

Decaimiento radioactivo

Cada decaimiento radioactivo, el cual sucede de manera espontánea y sin que se pueda impedir, va acompañado de al menos una radiación, dicha energía es perdida por el núcleo siendo la fuerza nuclear el origen de tal energía, la cual da a las radiaciones sus dos características más útiles: poder penetrar la materia y poder depositar su energía en ella. El decaimiento nuclear es causado por un excedente de masa-energía en el núcleo, la emisión entonces es la que auxilia para lograr una mayor estabilidad o equilibrio en el átomo

3.5.2. Tipos de radiaciones (Ionizantes y no ionizantes)

El espectro electromagnético se divide, según su frecuencia y energía en Radiación Ionizante y Radiación no Ionizante

Radiaciones Ionizantes

Se extienden desde los 3×10^{15} hz. hasta por encima de 10^{27} Hz. Sus características principales son:

- Sus niveles de energía se incrementan con sus altas frecuencias
- Longitud de ondas pequeñas
- Tienen capacidad para "ionizar" medios.

Tipos de radiación ionizante: Ondas Electromagnéticas, denominadas rayos γ y rayos X.

El empleo de la radiación ionizante juega un papel importante en el desarrollo del presente trabajo, ya que ésta es la clave para el desarrollo de las reacciones, pues hace el papel de iniciador.

Radiación no ionizante

Se extienden desde 0 hz. hasta aproximadamente 3×10^{15} Hz. Sus características principales son

- Sus niveles de energía decrecen con sus bajas frecuencias
- Longitudes de onda grandes
- Las radiaciones no ionizantes, aun cuando sean de alta intensidad no pueden causar ionización
- Las Radiaciones no ionizantes son Ondas Electromagnéticas.

3.5.3. Emisión de radiaciones (partículas α , β , γ y neutrones)

Las radiaciones emitidas por el núcleo son 4 principalmente (5).

1. **Partículas α** , consisten en 2 neutrones asociados con 2 protones. Pueden ser consideradas como núcleos de átomos de helio. Tienen una masa de 4 u m a. (unidad de masa atómica) y 2 cargas positivas.

2 **Partículas β** , son partículas de masa despreciable (su masa es la del electrón, es decir, aproximadamente 1/1832 de aquella del protón y 1/1834 de aquella del neutrón) y presentan carga negativa o positiva. La partícula β^- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo y 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

3. Los **neutrones** son partículas sin carga teniendo una masa de aproximadamente 1 u.m.a. Por tanto, los núcleos perdiendo neutrones no cambian su número atómico pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido.

4. Los **rayos γ** son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucho mayor 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 producidas por la transición entre niveles de energía del átomo, pero mientras los rayos γ son emitidos por el núcleo, los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales. Los rayos γ son a menudo llamados fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radioactivo al decaer. No tienen carga ni masa

3.5.4. Interacción de la radiación γ con la materia

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

Los principales mecanismos de interacción son:

Efecto fotoeléctrico: Ocurre cuando un fotón transfiere toda su energía a un electrón atómico de una capa interna. Si la energía suministrada es superior a la energía de ligadura del electrón al átomo, aquél es expulsado. Si el lugar vacante es ocupado por un electrón externo, se puede liberar la energía sobrante en forma de un rayo X (fenómeno de fluorescencia) o expulsando un electrón periférico (efecto Auger).

Efecto Compton. Ocurre cuando el fotón incidente, cede parte de su energía a un electrón periférico. El resultado es un fotón de menor energía y un electrón desviado de su órbita.

Creación de pares: Consiste en la transformación de un rayo γ con energía superior a 1.02 MeV. en un par electrón-positrón, por la interacción del fotón con el campo magnético del núcleo. Para que se produzca debe haber un núcleo o electrón cerca, para que se cumplan los principios de conservación de la energía y el impulso.

3.5.5. Fuente de radiación (Co^{60})

El Cobalto 60 es un radioisótopo que se caracteriza por emitir energía en forma de rayos γ Se lo obtiene a partir del Cobalto en su estado natural, llamado Cobalto 59, cuando es expuesto a un flujo de neutrones térmicos, por medio de la reacción $^{59}\text{Co} (n, \gamma) \text{Co}^{60}$. La representación gráfica de la desintegración radiactiva de cada núclido se representa en un esquema de decaimiento. En la figura 1 se muestra el del isótopo cobalto 60, ya que es la fuente de radiación usada en este trabajo.

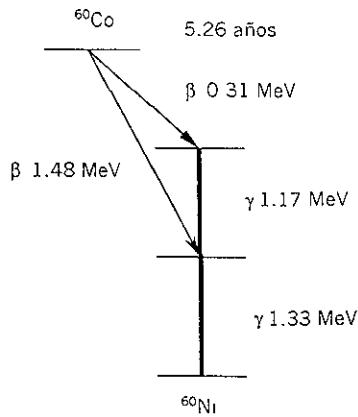


Figura 1

La unidad más conveniente para medir la energía de las radiaciones nucleares es el mega electrón voltio (MeV), que se define como un millón de veces la energía adquirida por un electrón cuando es acelerado por una diferencia de potencial de 1 voltio. Un mega electrón voltio es equivalente a 1.6×10^{-6} ergios y a 3.827×10^{14} calorías.

Dosis absorbida: Es la energía depositada por unidad de masa independientemente del material del que se trate, se denomina Gray (Gy).

$$1\text{Gy} [=] 1 \text{ J/Kg} [=] 100 \text{ rad}$$

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta tesis se trabajó con el método de radiación directa para la obtención de copolímeros de injerto y del copolímero. La temperatura a la que se trabajó fue la temperatura ambiente.

Los reactivos utilizados fueron los siguientes monómeros: 4-Vinilpiridina (4-VP) y N, N-Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA), de la marca Aldrich. El polipropileno (PP) con el que se trabajó es de aproximadamente 0.07 mm de espesor, 71% de área cristalina determinada por el método de difracción de Rayos-X.

Además de la preparación de los reactivos, materiales y ampollitas, se siguieron tres desarrollos experimentales.

El *primero* se realizó para obtener el copolímero de injerto de los monómeros de 4-VP y DMAEMA en PP [(4-VP-co-DMAEMA)-g-PP]. Para esto se prepararon soluciones monómeros-disolvente (4-VP, DMAEMA-Tolueno) a diferentes relaciones de los monómeros y manteniendo constante la concentración del disolvente (50%). Para una concentración determinada de la solución monómeros-disolvente, se varió la dosis (entre 5 y 35 kGy); es decir, para cada dosis una ampollita y cada ampollita a una misma concentración. Y así mismo para otras concentraciones de solución monómero disolvente.

El *segundo* se realizó para cuantificar la 4-VP y DMAEMA presentes en el copolímero de injerto (en el PP) y en el copolímero que no se injerto. Para esto, se mantuvo constante la dosis (15 kGy) y se varió la relación de los monómeros en la solución monómeros-disolvente. Al igual que en el anterior, la concentración del disolvente fue constante (50% vol).

Y el *tercero* para saber las reactividades de la 4-VP y DMAEMA. Aquí se mantuvo constante la dosis (15 kGy).

Para irradiar las muestras, se utiliza una fuente de rayos gamma de ^{60}Co Gammabeam 651PI con una actividad de 43, 856 Ci (marzo 2001) ubicada en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. La intensidad (I) fue de 6 kGy/hr.

4.1. PREPARACIÓN DE LOS REACTIVOS Y MATERIALES

Los reactivos se purifican a través de una destilación a vacío, con el objetivo de eliminar las impurezas y el inhibidor. En la siguiente figura se muestra como se llevó a cabo:

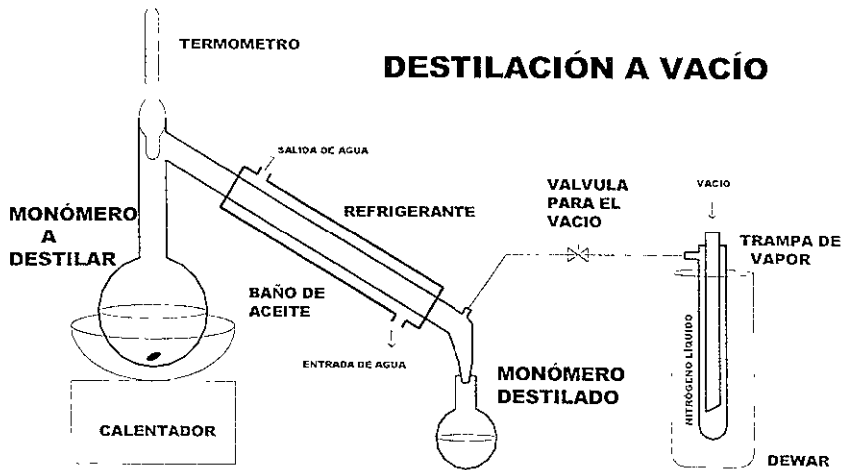


Figura 1

Una vez destilados cada una de los monómeros, estos se conservan en un frasco oscuro y bien sellado para que no entren en contacto con el medio ambiente, manteniéndose en refrigeración (0°C) hasta su utilización. El periodo de uso de los monómeros después de destilar es aproximadamente para 4-VP dos semanas y para DMAEMA un mes; ya que sin el inhibidor los monómeros se polimerizan.

Las películas de PP fueron de 1 cm de ancho por 5 cm de largo. Estas se lavaron con metanol durante 2 horas y después se secaron a vacío para garantizar que estén libres de humedad y disolvente.

4.1.1. PREPARACIÓN DE LA AMPOLLETA

Para hacer la ampolleta se utiliza un tubo de ensaye y tubo de aproximadamente la misma longitud que el de ensaye, ambos de la marca Pyrex USA. Los cuales se unirán a través de una técnica de soplado de vidrio, adquirida con la experiencia. Después se verifica que esté libre de fugas, utilizando un generador "Tesla".

Dependiendo del experimento a realizar, se coloca o no la película de polipropileno en la ampolleta. Si se coloca una película de polipropileno en la ampolleta, esta se debe pesar antes de unir los tubos. La ampolleta se muestra en la figura 2.

AMPOLLETA DE TUBO PYREX

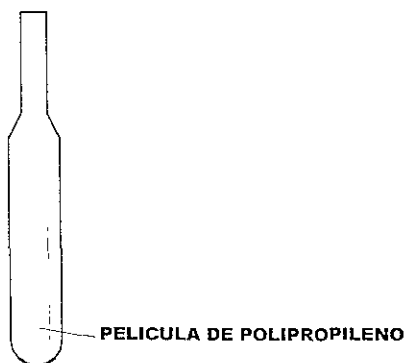


Figura 2

4.2. FORMACIÓN DEL COPOLÍMERO DE INJERTO POR EL MÉTODO DE RADIACIÓN DIRECTA.

Una vez hecha la ampollita con la película de polipropileno dentro, previamente pesada en una balanza analítica, se procede de la siguiente manera:

1. Se agrega la solución monómeros-disolvente de concentración conocida en la misma ampollita. El volumen empleado debe cubrir en su totalidad la película que se desee injertar (8 ml). El disolvente es tolueno y los monómeros son: 4-VP y DMAEMA.
2. Se coloca la ampollita en una línea de vacío .
3. Se congela la solución con nitrógeno líquido para evitar que se vaya durante la aplicación del vacío, aproximadamente 5 min.
4. Se aplica el vacío a la ampollita, con el objetivo de eliminar el aire. Aproximadamente 15 min.
5. Se cierra el vacío y se procede al calentamiento de la solución con agua a temperatura ambiente, hasta que pase al estado líquido.
6. Con el objetivo de eliminar todo el aire de la ampollita, se repiten los pasos 3, 4 y 5 hasta que la solución al calentarse deje de burbujear, pues ahí queda atrapado aire. Esta repetición se hace aproximadamente 6 veces, aunque se presume que la desgasificación esta hecha cuando ya no aparezcan burbujas
7. Una vez desgasificada la ampollita, se sella a vacío.

8. Se irradia la ampollita a la dosis deseada, a una intensidad constante. La dosis varío de 5 kGy a 35 kGy, con una intensidad de 6 kGy/hr
9. Se abre la ampollita, se separa el copolímero de injerto del homopolímero y copolímero formado y de los monómeros residuales por medio de agitación durante 24 horas con dimetilformamida. Después la película injertada se coloca en metanol, aproximadamente 2 horas, para eliminar la dimetilformamida
10. La película injertada se seca a vacío aproximadamente 24 horas y se pesa; por diferencia de pesos se establece el porcentaje de injerto

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

Donde:

W= Peso final, W_0 = Peso inicial y % Injerto [=] % peso

En la figura 3 se muestra la línea de vacío en los pasos 2,3,4 y 5.

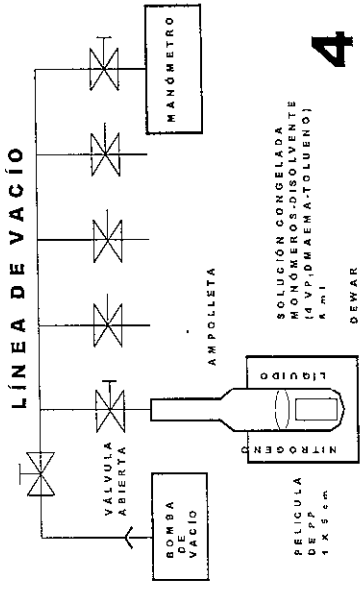
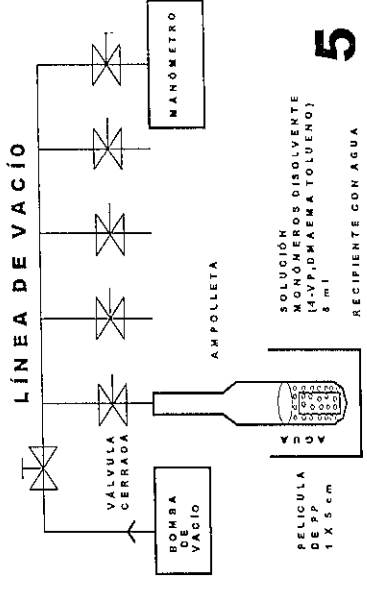
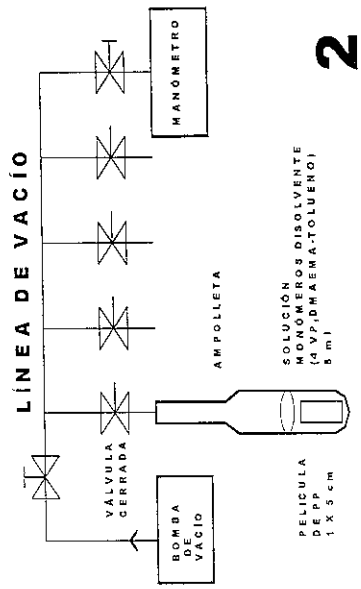
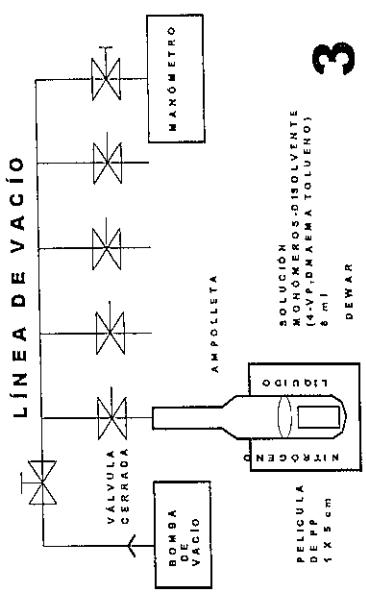


Figura 3

4.3. COMPOSICIÓN DEL COPOLÍMERO DE INJERTO Y DEL COPOLÍMERO QUE NO SE INJERTO, POR EL MÉTODO DE RADIACIÓN DIRECTA.

En el desarrollo experimental anterior, sólo tomamos en cuenta el copolímero de injerto formado. Ahora nos interesa conocer la composición del copolímero formado y del copolímero que no se injerta. Se trabaja a cierta dosis para obtener un por ciento de copolimerización no mayor al 10 %. Una vez hecha la ampollita con la película de polipropileno dentro, previamente pesada en una balanza analítica, se procede de la siguiente manera:

1. Se agrega la solución monómeros-disolvente de concentración conocida en la misma ampollita. El volumen empleado debe cubrir en su totalidad la película que se desee injertar (8 ml). El disolvente es tolueno y los monómeros son. 4-VP y DMAEMA.
2. Se coloca la ampollita en una línea de vacío.
3. Se congela la solución con nitrógeno líquido para evitar que se vaya durante la aplicación del vacío, aproximadamente 5 min.
4. Se aplica el vacío a la ampollita, con el objetivo de eliminar el aire. Aproximadamente 15 min.
5. Se cierra el vacío y se procede al calentamiento de la solución con agua a temperatura ambiente, hasta que pase al estado líquido.
6. Con el objetivo de eliminar todo el aire de la ampollita, se repiten los pasos 3, 4 y 5 hasta que la solución al calentarse deje de burbujear, pues ahí

queda atrapado aire. Esta repetición se hace aproximadamente 6 veces, aunque se presume que la desgasificación está hecha cuando ya no aparezcan burbujas.

7. Una vez desgasificada la ampollita, se sella a vacío.
8. Se irradia la ampollita a una dosis de 15 kGy, a una intensidad de 6 kGy/hr.
9. Se abre la ampollita, se separa el copolímero de injerto del homopolímero y copolímero formado y de los monómeros residuales por medio de agitación durante 24 horas con dimetilformamida. Después la película injertada se coloca en metanol, aproximadamente 2 horas, para eliminar la dimetilformamida.
10. La película injertada se seca a vacío aproximadamente 24 horas y se pesa; por diferencia de pesos se establece el porcentaje de injerto.

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

Donde:

W= Peso final, W_0 = Peso inicial y % injerto [=] % peso

9. Las películas injertadas se caracterizan, mediante análisis elemental.
10. Se precipita el copolímero disuelto en la solución con 500 ml de hexano.

11. Se filtra el copolímero y después se seca en la estufa de vacío. Para filtrar se utiliza un shoot, previamente pesado y seco. Con diferencia de peso entre el shoot con copolímero y sin él, se obtienen los gramos de copolímero.
12. Finalmente se caracteriza el copolímero con análisis elemental.

4.4. DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN DE REACTIVIDAD DE LOS MONÓMEROS 4-VP Y DMAEMA.

Ahora en esta parte nos interesa saber la relación de reactividad entre 4-VP y DMAEMA, sin la presencia de la película de PP y la relación de los monómeros en el mismo. Para lo cual se siguen los mismos pasos del desarrollo anterior, pero excluyendo la parte concerniente al PP. Es el mismo proceso de desgasificación pero sin película de PP.

Todo esto se realiza para determinar la relación de reactividad entre 4-VP y DMAEMA, utilizando el método de Fineman y Ross.

4.5. ABSORCIÓN DE LA SOLUCIÓN MONÓMEROS-DISOLVENTE DE LA PELÍCULA SIN INJERTAR

Con el propósito de saber que tanta solución monómero-disolvente absorbe la película de polipropileno, se realizan los siguientes pasos:

1. Se pesa la película de polipropileno en una balanza analítica.

2. Se prepara la solución monómeros disolvente, se introduce la película y se deja en solución durante dos horas
3. Después de este tiempo, se saca la película y se pesa.
4. Se obtiene el por ciento en peso de absorción de la solución

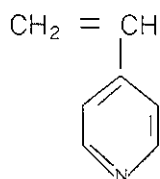
$$\% \text{ Absorción} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. COPOLÍMERO DE INJERTO

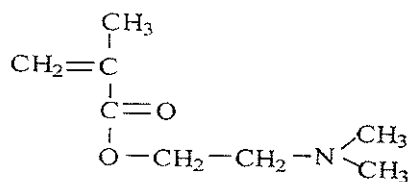
Las estructuras de la 4-VP, DMAEMA y del PP se ven a continuación.

4-Vinilpiridina



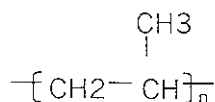
Peso molecular = 105

Dimetilaminoetilmetacrilato:



Peso molecular = 157

Polipropileno:



En esta parte de la experimentación, se modificaron las películas de PP con diferentes concentraciones de los monómeros 4 VP y DMAEMA, manteniendo constante la concentración de Tolueno (50% en volumen). También se varió la dosis para diferentes concentraciones de la solución monómeros-disolvente. La intensidad de radiación se mantuvo constante en todos los experimentos, ésta fue de 6 kGy/hr.

En la tabla 1 se observan las variaciones en la concentración y en la dosis, así como el número de muestras.

NÚMERO (MUESTRAS)	CONCENTRACION (%vol)			DOSIS (kGy)
	4-VP	DMAEMA	TOLUENO	
1. (5)	10%	40%	50%	5,15,20,25 Y 35
2. (5)	20%	30%	50%	5, 10, 15 Y 20
3. (4)	25%	25%	50%	5, 10, 20 Y 30
4. (4)	30%	20%	50%	5,10 Y 20
5. (5)	40%	10%	50%	5, 15, 20 25 Y 35

Tabla 1

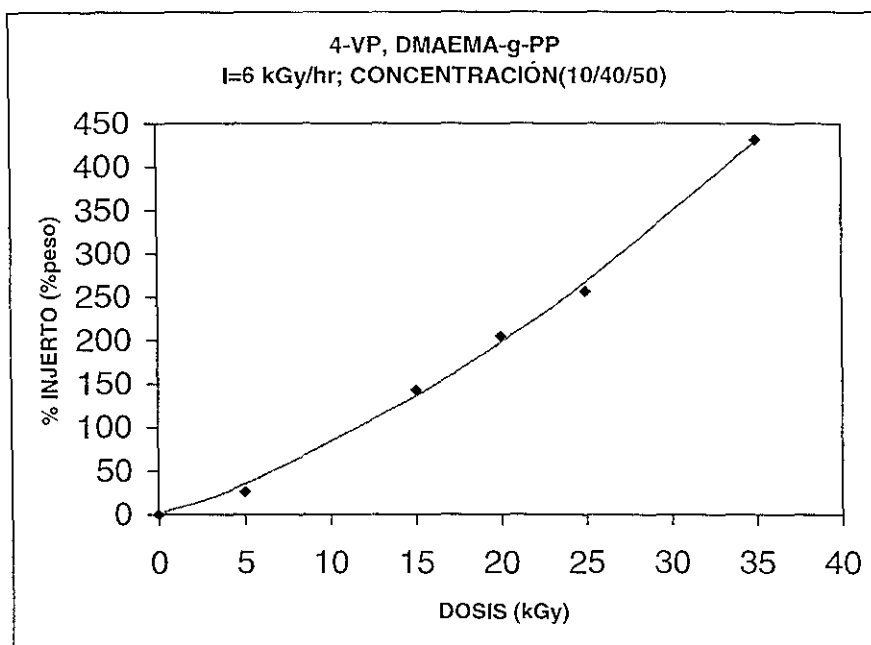
En la tabla 1 se ve que para la primera parte, se mantuvo constante la concentración (10%/40%/50%) y se hicieron 5 muestras, es decir 5 ampollitas y en cada una se puso la misma concentración. Cada una a determinada dosis: 5, 15, 20, 25 y 35. Y así mismo, se observa como se varió la concentración y dosis para las siguientes 4 partes.

El método utilizado en esta sección y para toda la tesis fue el de radiación directa.

En las siguientes tablas y gráficas se verán los resultados experimentales. En ellas observaremos las variaciones expresadas en la tabla 1, así como el peso inicial (W_0), peso final (W) y % de injerto de las películas de PP.

CONCENTRACIÓN (%vol)			DOSIS kGy	W ₀ g	W g	% INJERTO %peso
4-VP	DMAEMA	TOLUENO				
10%	40%	50%	5	0.0273	0.0344	26%
10%	40%	50%	15	0.0278	0.0674	143%
10%	40%	50%	20	0.0265	0.0809	205%
10%	40%	50%	25	0.0279	0.0992	256%
10%	40%	50%	35	0.0265	0.1406	431%

Tabla 2

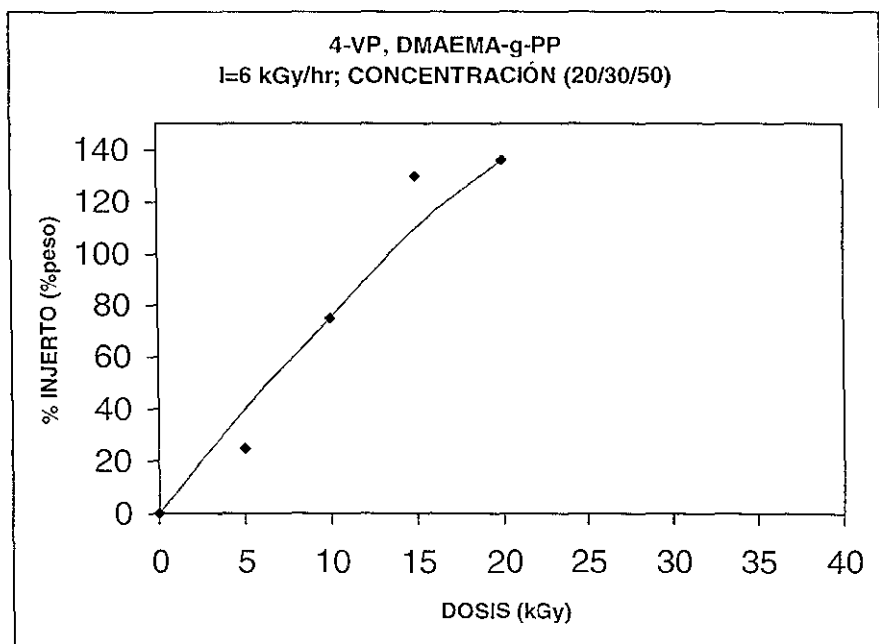


Gráfica 1

Observaciones de la ampollita inmediatamente después de irradiar. En la solución no se ve precipitado.

CONCENTRACION (%vol)			DOSIS kGy	W ₀ g	W g	% INJERTO (%peso)
4-VP	DMAEMA	TOLUENO				
20%	30%	50%	5	0.0272	0.0341	25%
20%	30%	50%	100	0.0271	0.0474	75%
20%	30%	50%	15	0.0272	0.0626	130%
20%	30%	50%	20	0.0279	0.0658	136%

Tabla 3

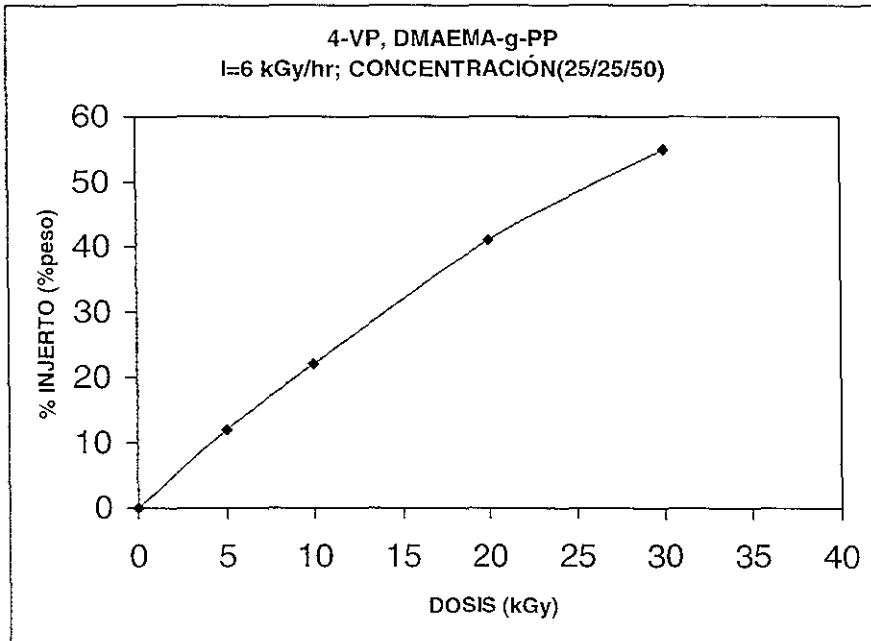


Gráfica 2

Observaciones de la ampollita inmediatamente después de irradiar: En la solución se ve muy poco precipitado

CONCENTRACIÓN (%vol)			DOSIS kGy	W ₀ g	W g	% INJERTO (%peso)
4-VP	DMAEMA	TOLUENO				
25%	25%	50%	5	0.0272	0.0304	12%
25%	25%	50%	10	0.0273	0.0334	22%
25%	25%	50%	20	0.0257	0.0363	41%
25%	25%	50%	30	0.0261	0.0404	55%

Tabla 4

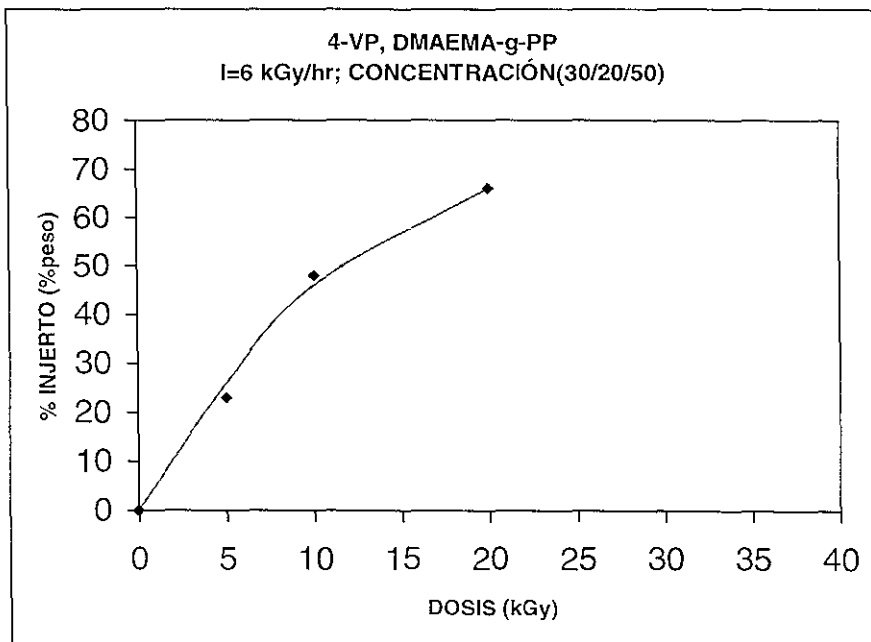


Gráfica 3

Observaciones de la ampollita inmediatamente después de irradiar: En la solución se ve precipitado.

CONCENTRACIÓN (%vol)			DOSIS kGy	W ₀ g	W g	% INJERTO (%peso)
4-VP	DMAEMA	TOLUENO				
30%	20%	50%	5	0.0288	0.0353	23%
30%	20%	50%	10	0.0283	0.0420	48%
30%	20%	50%	20	0.0278	0.0460	66%

Tabla 5

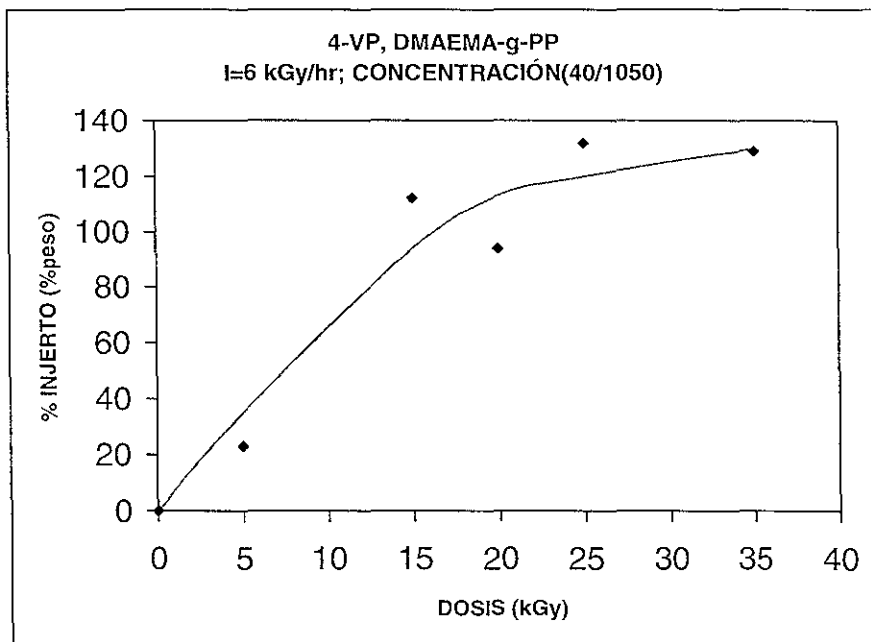


Gráfica 4

Observaciones de la ampollita inmediatamente después de irradiar: En la solución se ve precipitado.

CONCENTRACIÓN (%vol)			DOSIS kGy	W ₀ g	W g	% INJERTO % peso
4-VP	DMAEMA	TOLUENO				
40%	10%	50%	5	0.0273	0.0335	23
40%	10%	50%	15	0.0270	0.0573	112
40%	10%	50%	20	0.0274	0.0532	94
40%	10%	50%	25	0.0263	0.0611	132
40%	10%	50%	35	0.0273	0.0625	129

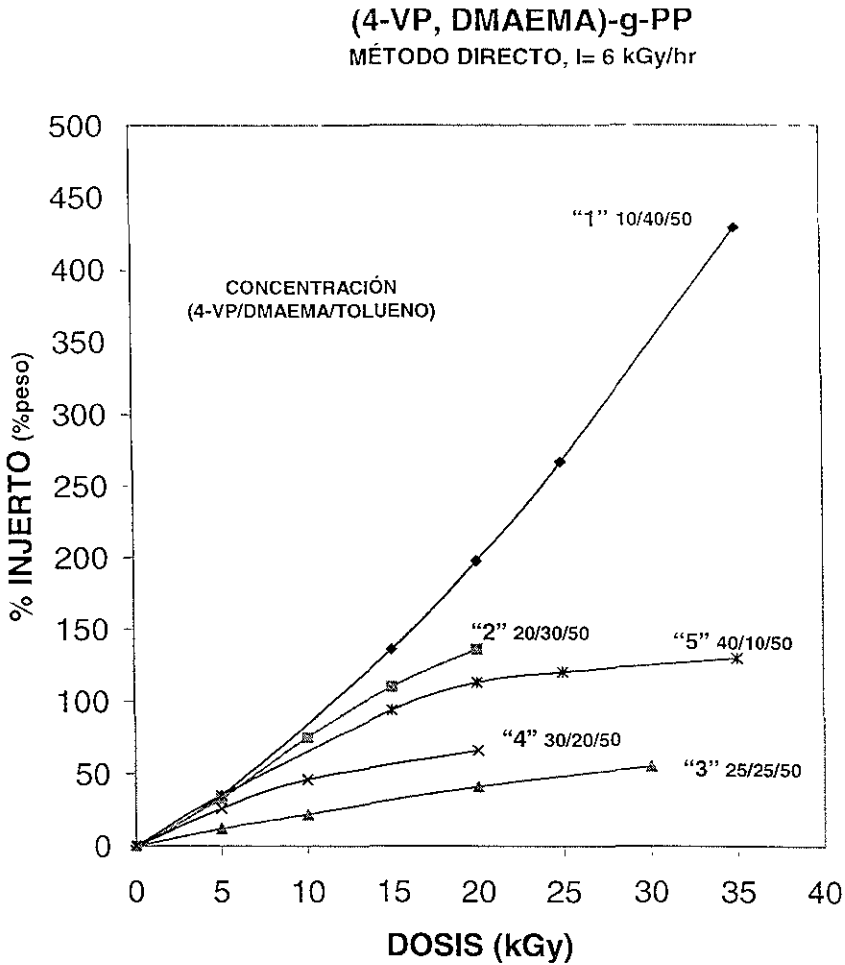
Tabla 6



Gráfica 5

Observaciones de la ampollita inmediatamente después de irradiar: En la solución se ve precipitado y turbia.

La grafica 6 agrupa todas las variables anteriores.



Gráfica 6

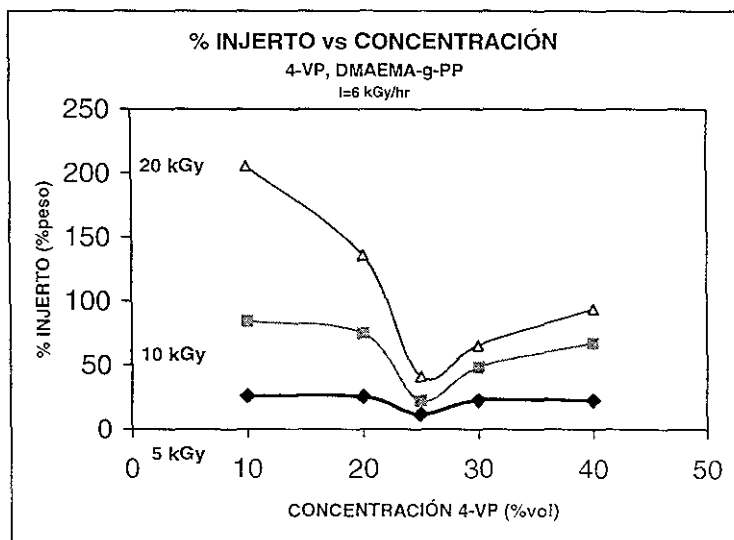
Se esperaba que las líneas siguieran un cierto orden: "1", "2", "3", "4" y "5"; sin embargo, no es así. El seguimiento de las líneas fue: "1", "2", "5", "4" y "3". Podemos observar que a medida que aumenta la dosis, el % injerto aumenta.

Se puede ver en la grafica 6 que "1" presenta un comportamiento de auto-aceleración. En "5" el % de injerto ya no aumenta a una dosis de 20 kGy, esto debido a que hay formación de homopolimero. Las demás curvas siguen el mismo comportamiento que "5", pues se empieza a formar homopolimero.

La tabla 7 y gráfica 7 se hicieron para saber como varia el % injerto con la concentración de los monómeros a dosis de 5, 10 y 20 kGy. Los datos presentados provienen de la gráfica 6.

CONCENTRACIÓN (% vol)			5 kGy	10 kGy	20 kGy
4-VP	DEMAEMA	TOLUENO	% DE INJERTO	% DE INJERTO	% DE INJERTO
10	40	50	26%	84%	205%
20	30	50	25%	75%	136%
25	25	50	12%	22%	41%
30	20	50	23%	48%	66%
40	10	50	23%	68%	94%

Tabla 7



Gráfica 7

En la gráfica 7 se observa un mismo comportamiento entre el % injerto respecto a la concentración de los monómeros para una dosis dada. Se puede ver que el % injerto presenta un mínimo alrededor del 25% de 4-VP.

5.2. COMPOSICIÓN DEL COPOLÍMERO DE INJERTO Y DEL COPOLÍMERO QUE NO SE INJERTO.

En esta segunda parte de nuestra experimentación, se modificaron las películas de PP con diferentes concentraciones de los monómeros 4-VP y DMAEMA, manteniendo constante la concentración de Tolueno (50% en volumen) y la dosis, que fue de 15 kGy. El método utilizado fue el directo.

Se desea saber como varia la composición del copolímero de injerto en PP y del copolímero que no se injerto.

Se desea construir una gráfica de moles en el polímero vs moles en la mezcla de los monómeros. Para hacer el cálculo de la relación de los ml, se utilizó la siguiente fórmula:

Para una base de 100g:

$$A = \frac{(N_A) (M_A) \times 100}{(N_A) (M_B) + (N_B) (M_B)}$$

Donde:

A son los gramos del monómero A;

N_A es la fracción mol del monómero A

M_A es el peso molecular de A

N_B es la fracción mol de B

M_B es el peso molecular de B

$$B = 100 - A$$

B son los gramos del monómero B

Para saber los ml, se divide A entre la densidad del monómero A, y así para B.

A es 4-VP y B es DMAEMA. La densidad de la 4-VP es 0.975 g/ml y del DMAEMA es 0.933 g/ml.

En la tabla 8 se ve como se prepararon las mezclas de los monómeros

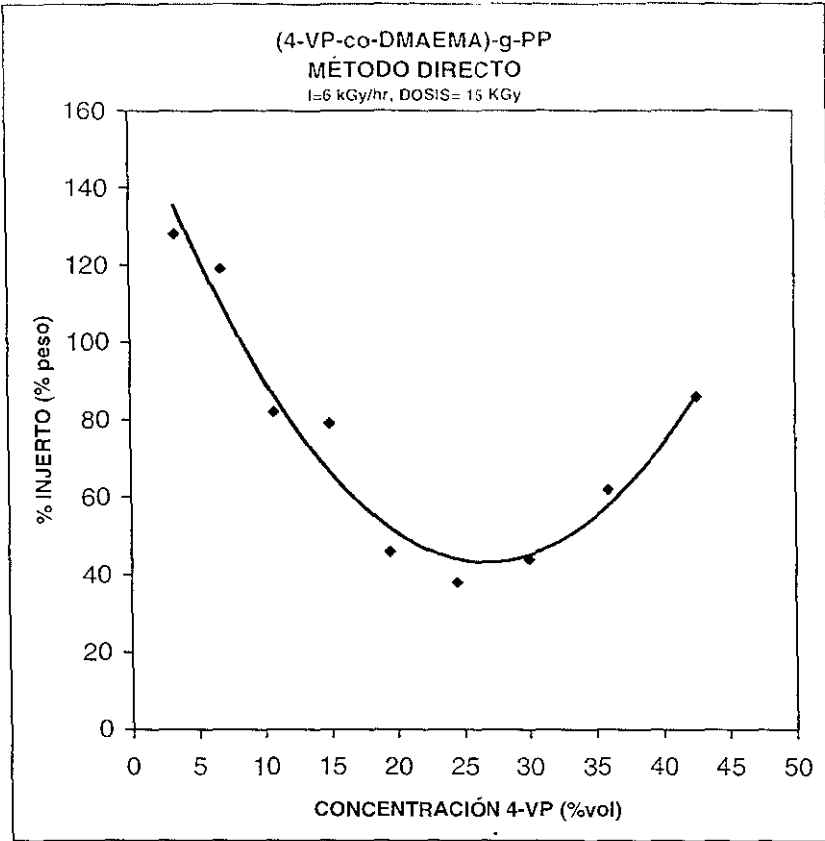
N _{4-VP}	N _{DMAEMA}	CONCENTRACIÓN (%vol)		ml en la ampolleta		
		4-VP	DMAEMA	4-VP	DMAEMA	TOLUENO
0.1	0.9	3.4%	46.6%	0.27	3.73	4
0.2	0.8	6.9%	43.1%	0.55	3.45	4
0.3	0.7	10.8%	39.2%	0.86	3.14	4
0.4	0.6	15.0%	35.0%	1.20	2.80	4
0.5	0.5	19.5%	30.5%	1.56	2.44	4
0.6	0.4	24.5%	25.5%	1.96	2.04	4
0.7	0.3	30.0%	20.0%	2.40	1.60	4
0.8	0.2	36.0%	14.0%	2.88	1.12	4
0.9	0.1	42.6%	7.4%	3.41	0.59	4

Tabla 8

En la tabla 9 se ven los resultados obtenidos para las películas de PP injertadas con el copolímero 4-VP-co-DMAEMA.

DOSIS = 15 kGy						
N _{4-VP}	N _{DMAEMA}	Monómeros		W ₀ g	W g	% INJERTO % peso
		4-VP	DMAEMA			
		g	g			
0.1	0.9	0.2636	3.4801	0.0283	0.0644	128%
0.2	0.8	0.5363	3.2189	0.0274	0.0601	119%
0.3	0.7	0.8385	2.9296	0.0271	0.0493	82%
0.4	0.6	1.1700	2.6124	0.0274	0.0491	79%
0.5	0.5	1.5210	2.2765	0.0273	0.0398	46%
0.6	0.4	1.9110	1.9033	0.0274	0.0377	38%
0.7	0.3	2.3400	1.4928	0.0282	0.0405	44%
0.8	0.2	2.8080	1.0449	0.0276	0.0448	62%
0.9	0.1	3.3248	0.5505	0.0271	0.0504	86%

Tabla 9



Gráfica 8

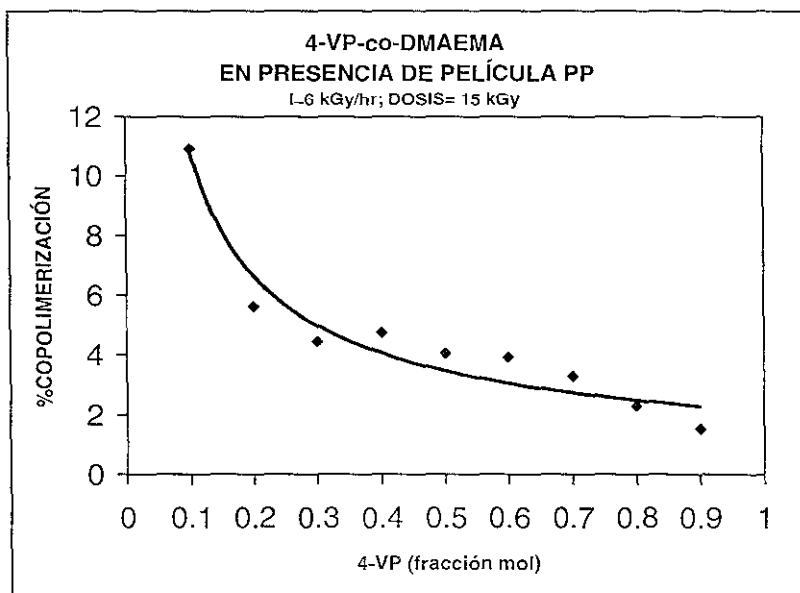
Con la gráfica 8 se confirma una vez más la tendencia de la curva del % injerto en función de la concentración de 4-VP en monómeros. Se observa un mínimo alrededor del 25%. El % de injerto baja a medida que aumenta la concentración de 4-VP, pero llega un momento en que se encuentra un mínimo y entonces el % de injerto aumenta con forme sigue aumentando la concentración de la 4-VP.

Se trabajó a una dosis de 15 kGy, porque a esta dosis el % de copolimerización no es mayor del 12%. Para cada punto de la gráfica anterior, se recupero el copolímero no injertado 4VP-co-DMAEMA.

En la tabla 10 aparecen los gramos de copolimero no injertado y su % de copolimerización

DOSIS = 15 kGy						
N _{4-VP}	N _{DMAEMA}	CONC. (%vol)		TOTAL MONOMEROS g	COPOLIMERO NO INJERTADO g	% COPOL.
		4-VP	DMAEMA			
0.1	0.9	3.4%	46.6%	3.74334	0.4087	10.92%
0.2	0.8	6.9%	43.1%	3.7551	0.2111	5.62%
0.3	0.7	10.8%	39.2%	3.76812	0.1679	4.46%
0.4	0.6	15.0%	35.0%	3.7824	0.1797	4.75%
0.5	0.5	19.5%	30.5%	3.7975	0.1541	4.06%
0.6	0.4	24.5%	25.5%	3.8143	0.1500	3.93%
0.7	0.3	30.0%	20.0%	3.8328	0.1264	3.29%
0.8	0.2	36.0%	14.0%	3.8530	0.0884	2.29%
0.9	0.1	42.6%	7.4%	3.8752	0.0598	1.54%

Tabla 10



Gráfica 9

A medida que disminuye la fracción mol de la 4-VP, el 4-VP-co-DMAEMA que no se injerto va de una consistencia chiclosa hasta polvo

5.2.1. ANÁLISIS ELEMENTAL

Algunas muestras fueron enviadas a análisis elemental. Este se realizó en "Desert Analytics", analysis for chemical elements en Tucson, Arizona

Para el copolímero de injerto injerto (4-VP-co-DMAEMA)-g-PP se pidió el %C, %H y %O y para el copolímero no injertado 4-VP-co DMAEMA sólo el %C y %H. Para determinar la relación entre 4-VP y DMAEMA se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$O = \frac{Y(\text{No. O} \times 16)_{\text{DMAEMA}}}{X(\text{P.M. PP}) + Y(\text{P.M. 4-VP}) + Z(\text{P.M. DMAEMA})}$$

Ecuación 1

Este O se refiere al Oxígeno total presente en el copolímero de injerto (4-VP-co-DMAEMA)-g-PP, presente en cada molécula de DMAEMA

$$N = \frac{Y(\text{No. N} \times 14)_{4\text{VP}} + Z(\text{No. N} \times 14)_{\text{DMAEMA}}}{X(\text{P.M. PP}) + Y(\text{P.M. 4-VP}) + Z(\text{P.M. DMAEMA})}$$

Ecuación 2

Este N se refiere al Nitrógeno total presente en el copolímero de injerto (4-VP-co-DMAEMA)-g-PP, presente en las moléculas de 4-VP y DMAEMA.

$$C = \frac{Y(\text{No. C} \times 12)_{4\text{VP}} + Z(\text{No. C} \times 12)_{\text{DMAEMA}}}{Y(\text{P.M. 4-VP}) + Z(\text{P.M. DMAEMA})}$$

Ecuación 3

Este C se refiere al Carbono total presente en el copolímero 4-VP-co-DMAEMA, presente en las moléculas de 4-VP y DMAEMA

Donde

C es el %C entre 100

O es el %O entre 100

N es el %N entre 100

X son los moles de PP

Y son los moles de 4-VP

Z son los moles de DMAEMA

No. C es el número de C en determinada molécula

No. O es el número de O en la molécula de DMAEMA

No. N es el número de N en determinada molécula

P.M. es el peso molecular

Combinando las ecuaciones 1 y 2, se llega a la siguiente ecuación:

$$Y = [(32/O)(N/14) - 1]Z$$

Para resolverla, se propone Z=1 y se calcula Y, sabiendo N y O del análisis elemental. La fracción mol se calcula de la siguiente manera:

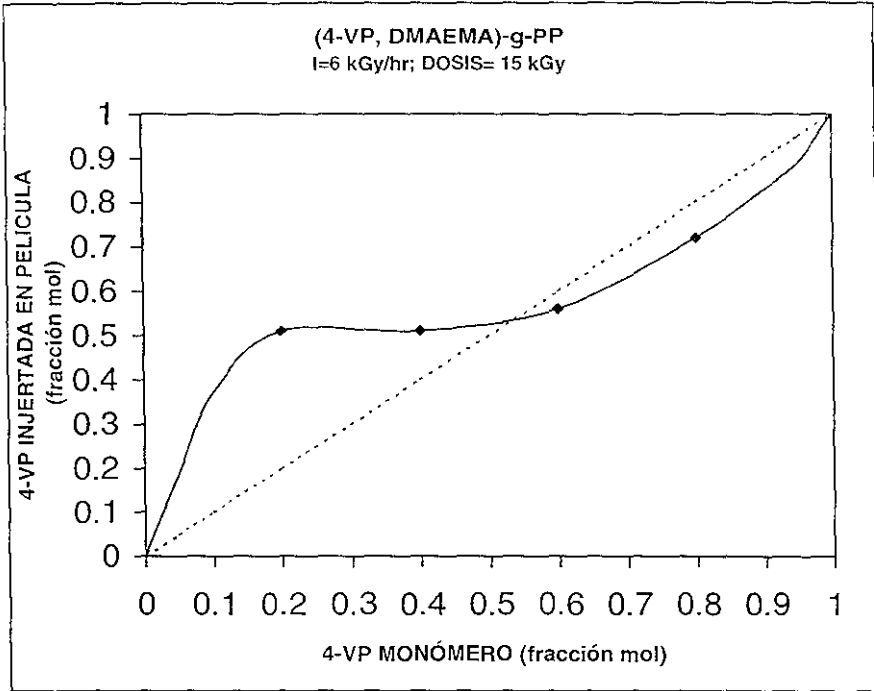
Fracción mol de **4-VP**= $Y / (Z + Y)$ y Fracción mol de **DMAEMA**= $Z / (Z + Y)$

En la tabla 11 se agrupan los resultados del análisis elemental para el copolímero de injerto, así como la fracción mol de algunas muestras. Y Utilizando las ecuaciones de O y N, se obtiene de la siguiente ecuación.

DOSIS = 15 kGy, COPOLÍMERO DE INJERTO, (4-VP-co-DMAEMA)-g-PP										
N _{4-VP}	N _{DMAEMA}	%C	%H	%O	%N	Z	Y	4-VP	DMAEMA	% INJERTO
								Fracción mol	Fracción mol	
0.2	0.8	75.76	11.75	6.60	5.89	1	1.039	0.51	0.49	119%
0.4	0.6	78.95	11.99	4.80	4.26	1	1.029	0.51	0.49	79%
0.6	0.4	81.98	12.99	2.53	2.5	1	1.259	0.56	0.44	38%
0.8	0.2	80.71	11.96	2.83	4.5	1	2.635	0.72	0.28	62%

Tabla 11

En la gráfica 10 se ve la fracción mol de 4 VP en película, es decir en el copolímero de injerto (4 VP-co-DMAEMA) g PP, en función de la fracción mol de 4 VP como monómero. Se tienen 4 puntos experimentales, sin embargo se intentó poner la tendencia, sabiendo que una gráfica experimental necesita más puntos. La curva se comporta como una copolimerización normal.



Gráfica 10

Para el copolímero que no se injerto, 4-VP-co-DMAEMA, se procede de la siguiente manera:

De la ecuación 3. se llega a la siguiente ecuación:

$$Y = \frac{\left[\frac{96}{C} \cdot 157 \right]}{\left[105 \cdot \frac{84}{C} \right]} Z$$

Para resolverla, se propone $Z = 1$ y se calcula Y , sabiendo C del análisis elemental. La fracción mol se calcula de la siguiente manera:

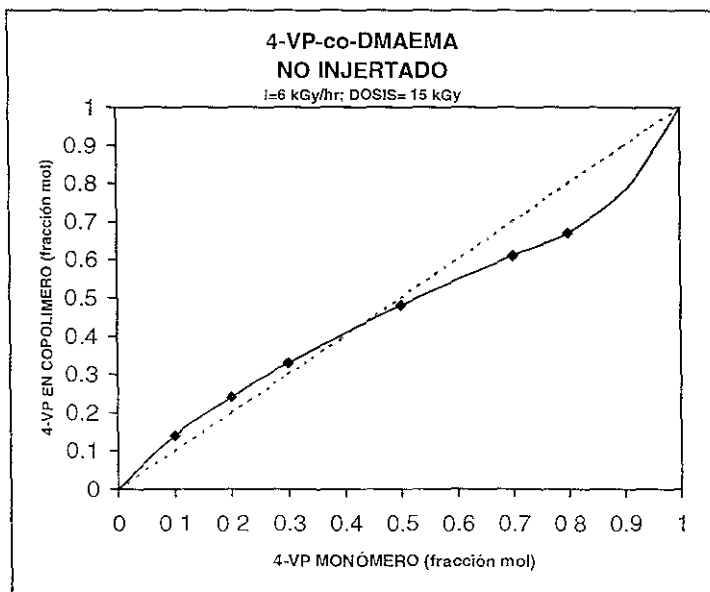
$$\text{Fracción mol de 4-VP} = Y / (Z + Y) \text{ y Fracción mol de DMAEMA} = Z / (Z + Y)$$

En la tabla 12 se agrupan los resultados del análisis elemental para el copolímero no injertado, así como la fracción mol de algunas muestras.

DOSIS = 15 kGy, COPOLÍMERO NO INJERTADO, 4-VP-co-DMAEMA							
N _{4-VP}	N _{DMAEMA}	%C	%H	Z	Y	4-VP	DMAEMA
						fracción mol	Fracción mol
0.1	0.9	63.04	9.45	1	0.17	0.14	0.86
0.2	0.8	64.49	9.12	1	0.32	0.24	0.76
0.3	0.7	65.86	8.18	1	0.50	0.33	0.67
0.5	0.5	68.42	8.37	1	0.94	0.48	0.52
0.7	0.8	70.86	7.76	1	1.59	0.61	0.39
0.8	0.2	72.01	7.24	1	2.03	0.67	0.33

Tabla 12

En la gráfica 11 se ve la fracción mol de 4-VP en el copolímero no injertado vs fracción mol de 4-VP como monómero. Se ve una copolimerización normal.



Gráfica 11

5.3. COMPOSICIÓN DEL COPOLÍMERO 4-VP-co-DMAEMA, SIN PRESENCIA DE PELÍCULA.

En esta última parte del experimento, se realizaron dos series de 9 ampollitas. Aquí sólo se colocaron los dos monómeros en la ampollita siguiendo la misma relación que en la parte anterior, no hay presencia de película. Los resultados se ven en las tablas 13 y 14.

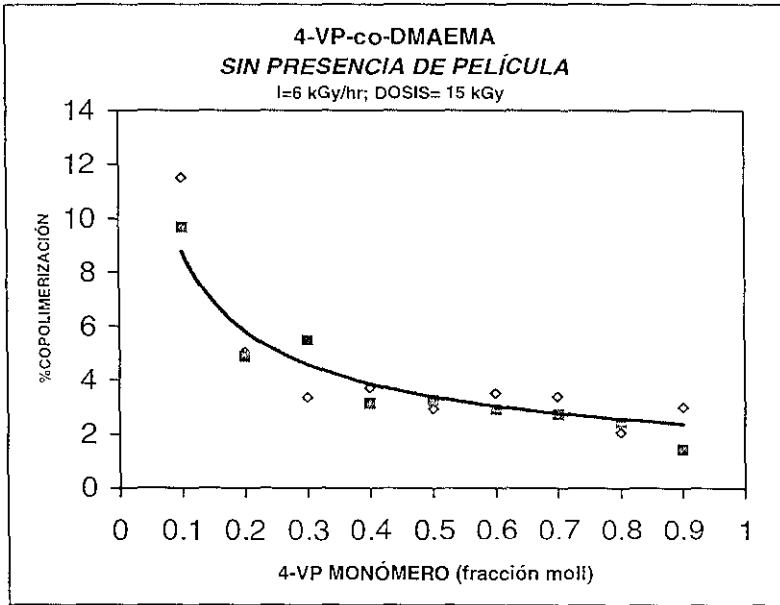
PRIMERA SERIE				DOSIS = 15 kGy		
N _{4-VP}	N _{DMAEMA}	CONC. (%vol)		TOTAL MONOMEROS g	COPOLIMERO g	% COPOL. % peso
		4-VP	DMAEMA			
0 1	0 9	3.4%	46.6%	3.74334	0 4305	11 50%
0 2	0 8	6.9%	43.1%	3 7551	0.1892	5.04%
0.3	0 7	10.8%	39 2%	3 76812	0 1268	3.37%
0.4	0 6	15 0%	35 0%	3.7824	0 1408	3 72%
0.5	0 5	19 5%	30 5%	3.7975	0 1120	2 95%
0.6	0 4	24.5%	25.5%	3 8143	0.1344	3.52%
0.7	0 3	30.0%	20 0%	3 8328	0 1304	3.40%
0 8	0 2	36.0%	14 0%	3 8530	0.0797	2.07%
0.9	0 1	42.6%	7 4%	3 8752	0 1166	3.01%

Tabla 13

SEGUNDA SERIE				DOSIS = 15 kGy		
N _{4-VP}	N _{DMAEMA}	CONC. (%vol)		TOTAL MONOMEROS g	COPOLIMERO g	% COPOL. % peso
		4-VP	DMAEMA			
0 1	0 9	3.4%	46.6%	3.7433	0 3622	9.68%
0 2	0.8	6.9%	43 1%	3 7551	0 1834	4.88%
0.3	0 7	10.8%	39.2%	3 76812	0 2070	5.49%
0 4	0 6	15.0%	35.0%	3 7824	0 1195	3 16%
0.5	0 5	19.5%	30.5%	3 7975	0 1244	3 28%
0 6	0 4	24.5%	25.5%	3 8143	0 1118	2 93%
0 7	0 3	30 0%	20.0%	3 8328	0 1045	2.73%
0 8	0 2	36 0%	14.0%	3 8530	0 0944	2 45%
0 9	0 1	42 6%	7.4%	3 8752	0 0563	1 45%

Tabla 14

En las tablas 13 y 14 se ve que el % de copolimerización no es mayor del 12%. En la gráfica 12 se ve el %copolimerización en función de la fracción mol de 4 VP como monómero, siendo el % de copolimerización no mayor al 12%



Gráfica 12

5.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL

Para determinar la contribución de 4-VP y DMAEMA en el copolímero 4-VP-co-DMAEMA, se procede de la siguiente manera:

De la ecuación 3, se llega a la siguiente ecuación

$$Y = \frac{\left[\frac{96}{C} \cdot 157 \right]}{\left[105 \cdot \frac{84}{C} \right]} Z$$

Para resolverla, se propone $Z=1$ y se calcula Y , sabiendo C del análisis elemental. La fracción mol se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Fracción mol de 4-VP} = Y / (Z + Y)$$

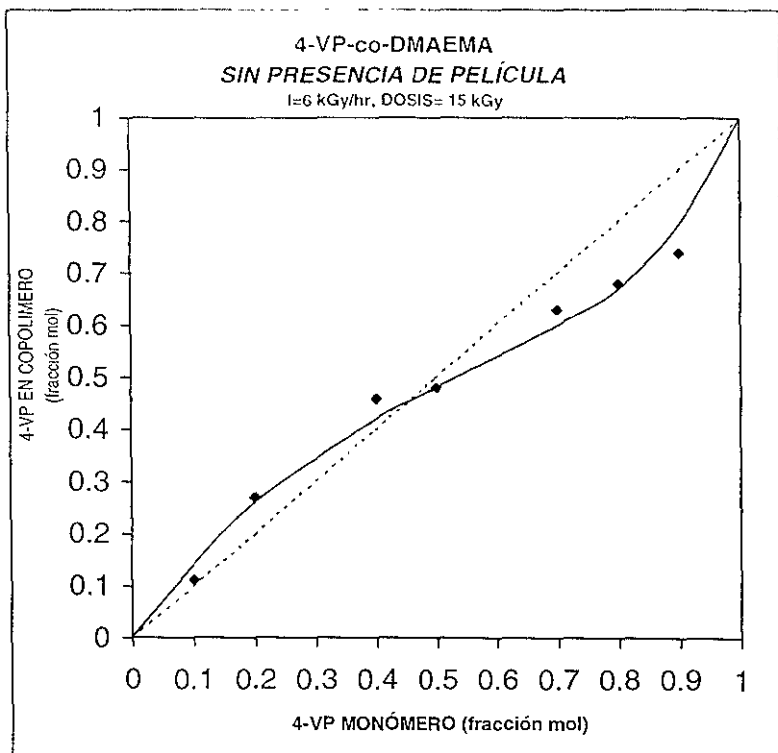
$$\text{Fracción mol de DMAEMA} = Z / (Z + Y)$$

En la tabla 15 se agrupan los resultados del análisis elemental de algunas muestras para el copolímero sin presencia de película, así como la fracción mol.

DOSIS = 15 kGy, COPOLÍMERO 4-VP-co-DMAEMA, SIN PRESENCIA DE PELÍCULA							
N _{4-VP}	N _{DMAEMA}	%C	%H	Z	Y	4-VP	DMAEMA
						fracción mol	fracción mol
0.1	0.9	62.55	9.02	1	0.12	0.11	0.89
0.2	0.8	64.82	8.94	1	0.36	0.27	0.73
0.4	0.6	68.01	8.68	1	0.86	0.46	0.54
0.5	0.5	68.33	8.06	1	0.92	0.48	0.52
0.7	0.3	71.18	7.74	1	1.70	0.63	0.37
0.8	0.2	72.25	7.35	1	2.14	0.68	0.32
0.9	0.1	73.54	7.11	1	2.87	0.74	0.26

Tabla 15

En la gráfica 13 se ve la fracción mol de 4-VP en el copolímero 4-VP-co-DMAEMA sin presencia de película vs fracción mol de 4-VP como monómero. Se ve una copolimerización normal.



Gráfica 13

5.4. ABSORCIÓN DE LA SOLUCIÓN MONÓMEROS-DISOLVENTE DE LA PELÍCULA SIN INJERTAR

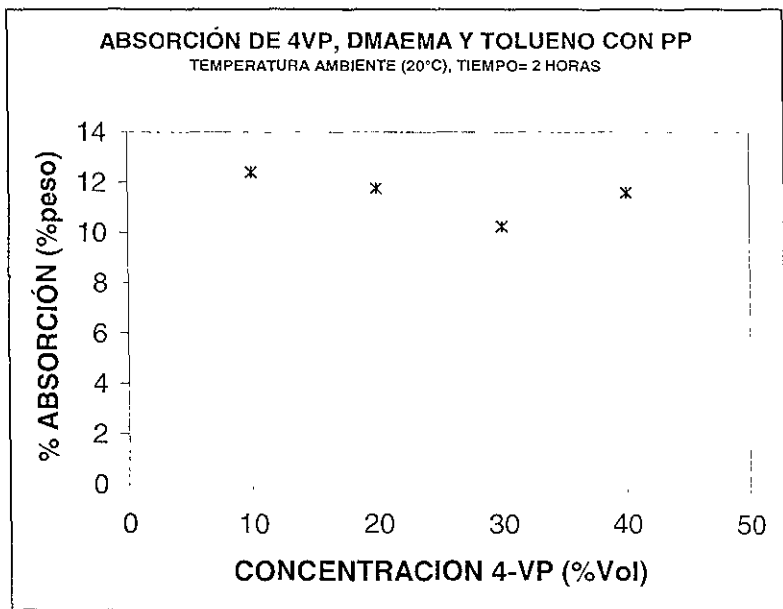
Para saber el % de absorción de las películas de polipropileno sin injertar, se prepararon 4 soluciones diferentes de monómeros-disolvente.

En la tabla 16 se ve la concentración en cada ampollita y los resultados obtenidos. El tiempo de contacto entre la solución monómeros-disolvente y la película de PP fue de 2 horas.

Tiempo = 2 Horas de absorción					
CONCENTRACION (%vol)			W ₀ g	W G	% ABSORCION % peso
4-VP	DMAEMA	TOLUENO			
10%	40%	50%	0.0274	0.0308	12.4
20%	30%	50%	0.0272	0.0304	11.8
30%	20%	50%	0.0273	0.0301	10.3
40%	10%	50%	0.0276	0.0308	11.6

Tabla 16

En la gráfica 13 se ve que el % de absorción esta entre el 10 y 12%.



Gráfica 14

5.5. DETERMINACIÓN DE r_{4-VP} Y r_{DMAEMA}

Aquí se determinarán las constantes de reactividad y se compararán los valores obtenidos, para saber el comportamiento y tipo de copolímero existente. Para esto se utilizará el método de Fineman y Ross.

En la tabla 17 se observa la fracción mol de 4-VP y DMAEMA como monómeros y en polímero, para el copolímero de injerto (4-VP-co-DMAEMA)-g-PP. Estos datos ya se habían calculado en la sección 5.2.1.

MONÓMEROS		INJERTADO EN PP		
4 VP	DMAEMA	4 VP	DMAEMA	INJERTO
fracción mol	Fracción mol	fracción mol	fracción mol	%
0.2	0.8	0.51	0.49	119
0.4	0.6	0.51	0.49	79
0.6	0.4	0.56	0.44	38
0.8	0.2	0.72	0.28	62

Tabla 17

En la tabla 18 se ve la fracción mol de 4-VP y DMAEMA como monómeros y en polímero, en presencia de película, para el copolímero no injertado 4-VP-co-DMAEMA. Estos datos ya se habían calculado en la sección 5.2.1.

MONÓMEROS		COPOLIMERO NO INJERTADO 4-VP,-co-DMAEMA	
4 VP	DMAEMA	4 VP	DMAEMA
fracción mol	fracción mol	fracción mol	fracción mol
0.1	0.9	0.14	0.86
0.2	0.8	0.24	0.76
0.3	0.7	0.33	0.67
0.5	0.5	0.48	0.52
0.7	0.3	0.61	0.39
0.8	0.2	0.67	0.33

Tabla 18

En la tabla 19 se ve la fracción mol de 4-VP y DMAEMA como monómeros y en polímero, para el copolímero 4-VP-co-DMAEMA (sin presencia de película). Estos datos ya se habían calculado en la sección 5.3.1

MONÓMEROS		COPOLÍMERO 4-VP-co-DMAEMA (SIN PRESENCIA DE PELÍCULA)	
4-VP	DMAEMA	4-VP	DMAEMA
fracción mol	fracción mol	fracción mol	fracción mol
0.1	0.9	0.11	0.89
0.2	0.8	0.27	0.73
0.4	0.6	0.46	0.54
0.5	0.5	0.48	0.52
0.7	0.3	0.63	0.37
0.8	0.2	0.68	0.32
0.9	0.1	0.74	0.26

Tabla 19

En la gráfica 15 se muestra la concentración de 4-VP en polímero en función de 4-VP como monómero, se agrupan las tres tendencias siguientes:

4-VP en 4-VP-co-DMAEMA, sin presencia de película, es decir, **copolímero**.

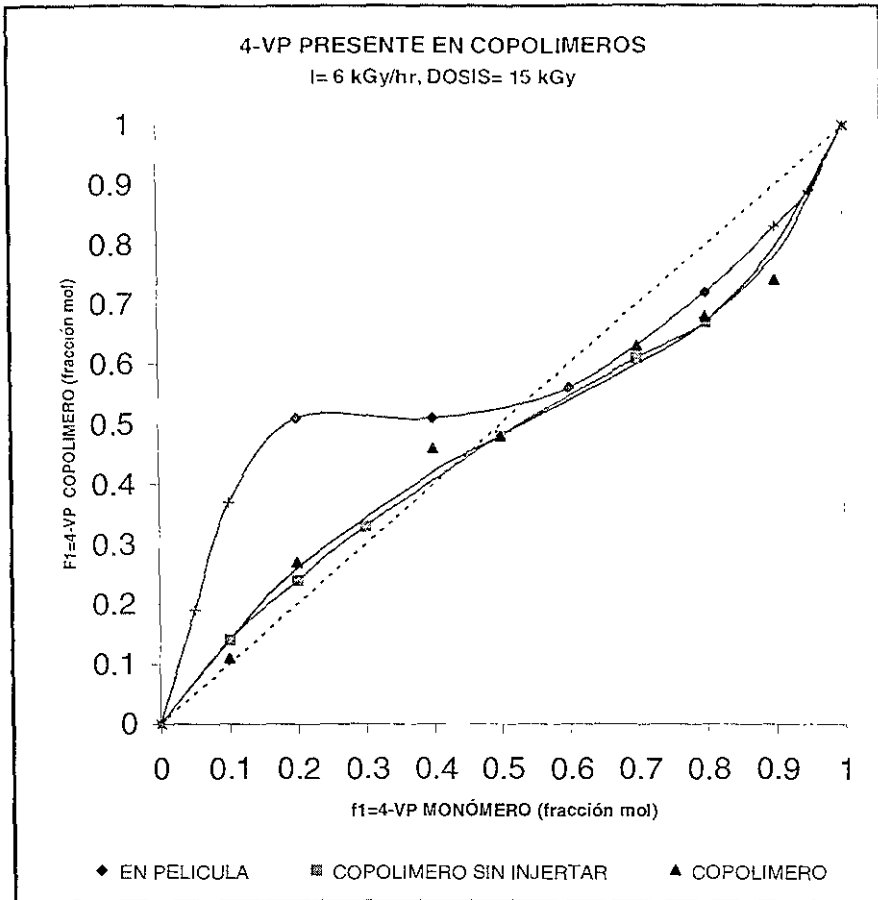
4-VP en 4-VP-co-DMAEMA, en presencia de película, es decir, **copolímero no injertado**.

4-VP en (4-VP-co-DMAEMA)-g-PP, es decir, **en película**.

Y,

f_1 es la fracción mol de 4-VP en monómero

F_1 es la fracción mol de 4-VP en el polímero

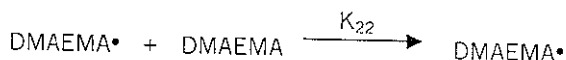
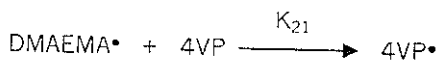
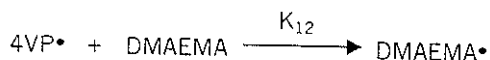
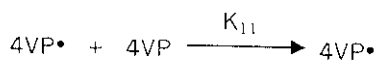


Gráfica 15

Se definió f_1 y F_1 para ubicar los conceptos en la gráfica 14, pues más adelante estas variables se utilizarán en el método de Fineman y Ross

Fineman y Ross propusieron un método para calcular las constantes de reactividad de un copolímero. Para saber como se definen estas constantes de reactividad para nuestro copolímero, 4-VP-co-DMAEMA, veremos el mecanismo de reacción para la etapa de propagación

Las reacciones de propagación del copolímero son las siguientes



$$r_{4VP} = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$r_{DMAEMA} = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{f_1(1 - 2F_1)}{F_1(1 - f_1)} = r_1 \left[\frac{f_1^2(F_1 - 1)}{F_1(1 - f_1)^2} \right] + r_2$$

Y representando $f_1(1 - 2F_1) / F_1(1 - f_1)$ en función de $f_1^2(F_1 - 1) / [F_1(1 - f_1)^2]$, se obtiene una recta de cuya ordenada al origen se obtiene el valor de $r_2 = r_{DMAEMA}$ y la pendiente el de $r_1 = r_{4VP}$.

Cómo en este método se obtiene una línea recta, todo tipo de ésta tiene un coeficiente de regresión el cuál es R^2 .

Los resultados obtenidos se agrupan en la tabla 20

	r_{4VP}	r_{DMAEMA}	R^2
EN PELÍCULA	0.3809	0.0247	0.9960
COPOLIMERO SIN INJERTAR	0.3393	0.5989	0.9973
COPOLIMERO	0.3428	0.5226	0.9990

Tabla 20

El método de Fineman y Ross sólo aplica para la formación de un copolímero con dos monómeros. Pero en esta tesis se propone hacer el cálculo para el copolímero en presencia de película y el copolímero de injerto, debido a la complejidad en las ecuaciones para una copolimerización en la que el polímero resultante tenga 3 polímeros diferentes.

5.6. CÁLCULO DE LAS MOLES TOTALES Y PARCIALES DE 4-VP Y DMAEMA.

El cálculo de las moles totales presentes en el copolímero de injerto, copolímero sin injertar y copolímero sin presencia de película, es el siguiente:

1. P.M. del copolímero = $N_{4-VP} \times 105 + N_{DMAEMA} \times 157$
2. Los gramos totales del copolímero se tienen, por lo tanto: Moles totales = gramos de copolímero de injerto / P.M. del copolímero
3. Moles de 4-VP en el copolímero = Moles totales $\times N_{4-VP}$
4. Moles de DMAEMA en el copolímero de injerto = Moles totales $\times N_{DMAEMA}$.

Este procedimiento se utilizará en la siguiente sección (5.7.)

Ejemplo

Para el copolímero de injerto $N_{4VP} = 0.51 [=]$ mol 4 VP/ moles totales
y $N_{DMAEMA} = 0.49 [=]$ mol DMAEMA/ moles totales Procedentes de la tabla 17

$$\begin{aligned} \text{P.M. del copolímero} &= N_{4VP} \times 105 + N_{DMAEMA} \times 157 = 0.51 \times 105 + 0.49 \times 157 \\ &= 130.49 \text{ g totales/moles totales} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Gramos totales de copolímero en el injerto} &= W - W_0 \\ &= 0.0601 - 0.0274 = 0.0327 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Moles totales} &= \text{gramos de copolímero} / \text{P.M. del copolímero} = \\ &= 0.0327 / 130.49 = 2.51 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Moles de 4-VP en el copolímero} &= \text{Moles totales} \times N_{4VP} = (2.51 \times 10^{-4}) (0.51) \\ &= 1.28 \times 10^{-4} \text{ mol de 4-VP.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Moles de DMAEMA en el copolímero} &= \text{Moles totales} \times N_{DMAEMA} = \\ &= (2.51 \times 10^{-4}) (0.49) = 1.28 \times 10^{-4} \text{ mol de DMAEMA.} \\ &= 1.27 \times 10^{-4} \text{ mol de 4-VP.} \end{aligned}$$

Y así es el mismo procedimiento de cálculo para todos los demás puntos del análisis elemental

Este resultado se ve en la tabla 21, para el copolímero de injerto y $N_{4VP} = 0.2$ y $N_{DMAEMA} = 0.8$ como monómeros.

5.7. DISCUSION

En esta seccion se agrupan varios resultados obtenidos anteriormente. Todo esto es para poder deducir que es lo que sucede en los polímeros obtenidos

En la tabla 21 se ven las composiciones del copolímero sin injertar 4-VP-co-DMAEMA y del copolímero de injerto (4-VP-co-DMAEMA)-g-PP. Aparecen las moles 4-VP, DMAEMA y las moles totales, para cada copolímero.

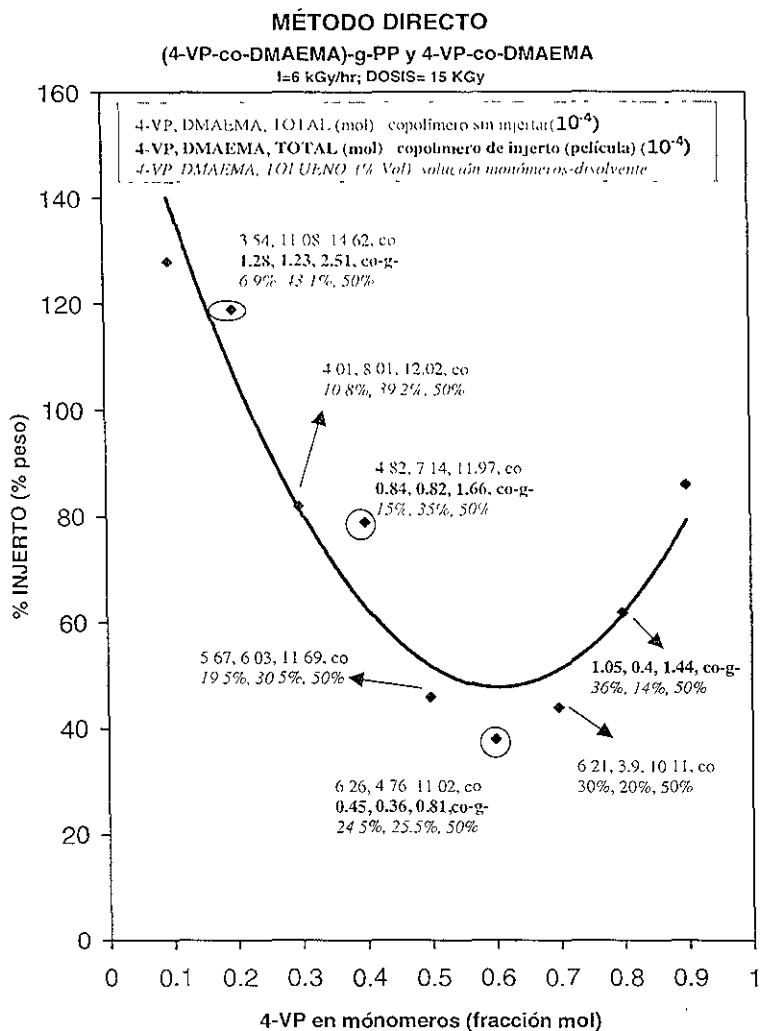
PRESENCIA DE PELÍCULA							
N _{4-VP}	N _{DMAEMA}	Moles en copolímero sin injertar (10 ⁻⁶)			Moles en copolímero de injerto (10 ⁻⁶)		
		4-VP	DMAEMA	TOTAL	4-VP	DMAEMA	TOTAL
0.2	0.8	3.54	11.08	14.62	1.28	1.23	2.51
0.3	0.7	4.01	8.01	12.02			
0.4	0.6	4.82	7.14	11.97	0.84	0.82	1.66
0.5	0.5	5.67	6.03	11.69			
0.6	0.4	6.26	4.76	11.02	0.45	0.36	0.81
0.7	0.3	6.21	3.90	10.11			
0.8	0.2				1.05	0.40	1.44

Tabla 21

En la tabla 21 se observa que las moles totales del copolímero sin injertar disminuyen con forme aumenta la fracción mol de 4-VP en monómeros. Los moles de DMAEMA en el dímero disminuyen, ya que también disminuye la concentración de DMAEMA en monómeros. Los moles de 4-VP en el copolímero sin injertar aumentan con forme aumenta la concentración de 4-VP en monómeros. Antes de N_{4-VP} = 0.6 hay más DMAEMA que 4-VP, después sucede lo contrario, hay más 4-VP que DMAEMA.

El resultado es de esperarse, pues en la experimentación se observaba como se formaba algo turbio en la ampollita con N_{4-VP} = 0.8 después de irradiada. Esa turbiedad se debe al homopolímero formado de 4-VP, éste contribuye más al copolímero sin injertar, cuando N_{4-VP} = 0.8. También al haber más DMAEMA en monómeros, éste contribuía más al copolímero de injerto antes de N_{4-VP} = 0.6.

En la grafica 16 aparece el % injerto vs fraccion mol de 4 VP en monomero, se ve un mínimo alrededor de $N_{4VP} = 0.6$, el cuál corresponde a un % en volumen de 4-VP de 25 %.



Gráfica 16

Explicación de la gráfica 16:

En la gráfica se agregan los datos de las moles totales de copolímero de injerto (4-VP-co-DMAEMA)-g-PP y copolímero sin injertar 4-VP-co-DMAEMA, para un determinado punto, así como las moles presentes de 4-VP y DMAEMA en cada polímero. También se presenta el % en volumen en la solución monómeros-disolvente para cada punto.

En lo que corresponde al copolímero de injerto (4-VP-co-DMAEMA)-g-PP, los moles totales van disminuyendo hasta encontrar un mínimo en $N_{4VP} = 0.6$, que corresponde aproximadamente a un 25% en volumen; después los moles totales vuelven a aumentar. Los moles de 4-VP en la película disminuyen, encuentran un mínimo y después aumenta en una magnitud mayor a como se venía injertando, la 4-VP en monómeros siempre va en aumento. Los moles de DMAEMA en película disminuyen y encuentran un mínimo, después vuelve a aumentar pero no en la misma magnitud que disminuyó, esto sucede porque la cantidad de DMAEMA en monómeros va disminuyendo.

Lo que sucede en la película, es que en un principio la 4-VP y DMAEMA contribuyen al injerto, hay un gran injerto porque ambos se injertaban casi en la misma relación mol; después del punto mínimo los dos siguen contribuyendo al injerto, aunque ahora se injertan más moles de 4-VP que de DMAEMA, y estos moles de DMAEMA no contribuyen tanto como antes del mínimo.

Como el % de injerto es referente al peso, se debe tomar en cuenta que 1 mol de DMAEMA pesa más que 1 mol de 4-VP. Esto se toma en cuenta porque en un principio se obtenían mayores % injertos con DMAEMA con PP que 4-VP con PP, para una misma concentración, misma dosis e intensidad. Entonces se creía que el DMAEMA era más reactivo, lo cual no es así. Esto se comprueba con todo lo dicho anteriormente.

Otra observación es que siempre hay más moles totales y parciales en el copolímero no injertado (4 VP co-DMAEMA) que en el copolímero de injerto (4 VP co-DMAEMA)-g-PP

Para el caso de la película, (4-VP-co-DMAEMA)-g-PP, la relación de reactividad es: $r_{4VP} = 0.3809$ y $r_{DMAEMA} = 0.0247$, por lo tanto el tipo de arreglo es al azar. La reactividad de la 4-VP es mayor que la de la DMAEMA.

El copolímero no injertado 4-VP-co-DMAEMA en presencia de película presenta las siguientes reactividades. $r_{4VP} = 0.3393$ y $r_{DMAEMA} = 0.5989$, por lo tanto el tipo de arreglo es al azar. Aquí la DMAEMA es más reactiva que la 4-VP.

Explicación del copolímero de injerto 4-VP-co-DMAEMA, sin presencia de película:

En la tabla 22 se presentan los moles totales, moles de 4-VP y moles de DMAEMA, del copolímero 4-VP-co-DMAEMA sin presencia de película. Se observa que al aumentar la fracción mol de 4-VP, disminuyen los moles totales, los moles de 4-VP aumentan y los moles de DMAEMA disminuyen.

4-VP-co-DMAEMA SIN PRESENCIA DE PELÍCULA				
N_{4-VP}	N_{DMAEMA}	Moles en dímero (10⁻⁴)		
		4-VP	DMAEMA	TOTAL
0.1	0.9	3.13	25.33	28.46
0.2	0.8	3.57	9.66	13.23
0.4	0.6	4.87	5.71	10.58
0.7	0.3	6.61	3.88	10.50
0.9	0.1	7.28	2.56	9.84

Tabla 22

Para el caso del copolímero 4-VP co DMAEMA en el que no hay presencia de película, la relación de reactividad es $r_{4VP} = 0.3428$ y $r_{DMAEMA} = 0.5226$, por lo tanto el arreglo es al azar y la DMAEMA es más reactiva

Se puede observar que las reactividades para el copolímero 4-VP-co-DMAEMA en presencia o sin presencia de película, son prácticamente las mismas. Por lo tanto se puede deducir que no hay cambios en la concentración de los monómeros debido a la presencia de la película. Esto se confirma con el % de absorción, el cual no es mayor al 12%. Lo que nos indica que la concentración en la solución y en la película de polipropileno antes de injertar, es prácticamente la misma.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se pudo formar el copolímero de injerto de 4-Vinilpiridina y N, N Dimetilaminoetilmetacrilato, en una película de Polipropileno, (4-VP-co-DMAEMA)-g-PP, y el copolímero de 4-Vinilpiridina y N,N-Dimetilaminoetilmetacrilato, 4-VP-co-DMAEMA

Se encontró cual era el efecto de la concentración de monómeros y de la dosis de radiación en la formación del injerto. A mayor dosis, mayor % de injerto. En el caso de la concentración, para una dosis dada, el % de injerto disminuye y se encuentra un mínimo para un 25% en volumen de 4-VP, después vuelve a aumentar el % de injerto.

Se encontró la relación de reactividad de 4-VP y DMAEMA, en el copolímero de injerto (4-VP-co-DMAEMA)-g-PP, en el copolímero 4-VP-co-DMAEMA que no se injerto y en el copolímero 4-VP-co-DMAEMA sin presencia de película. Estas fueron las siguientes:

	r_{4VP}	r_{DMAEMA}
EN PELÍCULA	0.3809	0.0247
COPOLIMERO (PELÍCULA)	0.3393	0.5989
COPOLIMERO	0.3428	0.5226

Todas estas relaciones de reactividades de 4-VP y DMAEMA, determinadas a partir del método de Fineman y Ross. Se propuso la aplicación del método de Fineman y Ross para el caso del copolímero de injerto (4-VP-co-DMAEMA)-g-PP y el copolímero 4-VP-co-DMAEMA en presencia de película. Se encontró un arreglo al azar para todos los copolímeros

Se encontró a partir de análisis elemental, la contribución de 4-VP y DMAEMA en cada polímero. Esta contribución fue la siguiente:

Para el caso del copolímero de injerto (4-VP-co-DMAEMA) g-PI* y en la gráfica de % injerto vs fracción mol de 4-VP como monómero (gráfica 15), antes del mínimo la 4-VP contribuye igual que la DMAEMA, pero después la contribución de la 4-VP es mayor. La DMAEMA siempre contribuye al injerto pero después del mínimo, no contribuye tanto como en un principio. El % de injerto se ve afectado por ambos monómeros, pero para una relación igual de moles injertadas, el peso de la DMAEMA es mayor que el peso de la 4-VP y por tanto aunque haya la misma cantidad de moles, en el peso, la DMAEMA contribuye más.

En el copolímero 4-VP-co-DMAEMA no injertado, la DMAEMA contribuye más.

Para la formación del copolímero 4-VP-co-DMAEMA sin presencia de película, no importa que exista la presencia de película, pues la relación de reactividad de 4-VP y DMAEMA es la misma.

CAPITULO VII BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Chapiro (1962), Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience, Ney York.
2. J March; (1992), Advanced Organic Chemistry, 4th Ed , Wiley Interscience
3. J Bellido (1986); Macromoléculas. Universidad Nacional Autónoma de México.
4. I. Katime (1994); Química Física Macromolecular. Bilbao España
5. M. Navarrete y L. Cabrera (1993); Introducción al estudio de los Radioisótopos, Facultad de Química Edif. D México.
6. Burillo Guillermina (1983); Sur les causes de L'auto-accélération dans la polymérisation de L'acrylonitrile en masse et en solution Tesis de doctorado, L'Universite Pierre et Marie Curie.
7. Bucio Emilio (1999); Formación de películas de cristales líquidos poliméricos en polipropileno. Tesis de doctorado Facultad de Química UNAM
8. Bucio Emilio (1996); Injertos de monómeros funcionales derivados de acrilatos en películas de polietileno inducido por radiación gamma Tesis de maestría Facultad de Química UNAM.
9. Cedillo Gerardo (1997); Películas poliméricas de cristales líquidos por medio de injertos. Tesis de Licenciatura, FES Zaragoza UNAM

10. F. Bucio, R. Aliev and G. Burillo. (1998) Radiation grafting of dimethylaminoethylmethacrylate onto poly(propylene) Radiat Phys Chem , Vol 52, Nos. 1-6, 193-196
11. E. Bucio and G. Burillo. (1995) Injertos inducidos por radiación de N, N,-dimetilaminoetilmetacrilato en películas de polietileno (LDPE) por el método de preirradiación. Memorias del XXXI Congreso Mexicano de Química, División Química de Polímeros Vol. II Pag 22 Mazatlán Sinaloa.
12. A. Dessouki, N. Taher and M. El-Arnaouty. (1998) Gamma ray induced graft copolymerization of N-Vinylpyrrolidone, Acrylamide and their mixtures onto Polypropylene Films Polym. Int., Vol. 45, 67-76.
13. N. Taher, A. Dessouki, and M. El-Arnaouty. (1998).Radiation initiated graft copolymerization of N-Vinylpyrrolidone and Acrylamide onto low density polyethylene films by individual and binary system. Radiat Phys. Chem , Vol 53, 437-444
14. M. Osman, A. Hegazy, B. Mostafa and M. Abdel-Maksoud. (1995) Preparation and thermal characterization of graft copolymer obtained by radiation grafting of individual and binary monomer systems. Polym Int , Vol 36, 47-56
15. T. Kondo, M. Koyama, H. Kubota and R. Katakai (1997) Characteristics of Acrylic Acid and N-Isopropylacrylamide binary monomers-grafted pPolyethylene Films Synthesized by Photografting Journal of Applied Polymer Science, Vol 67, 2057-2064.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

- 16 S. Choi and Y. Chang Nho (2000) Radiation induced graft copolymerization of binary monomer mixture containing acrylonitrile onto polyethylene films. *Radiat Phys Chem* , Vol. 58, 157-168
- 17 V. Kabanov and R. Aliev. (1985) Radiation-induced graft copolymerization of styrene with vinylic monomers at hig dose rates. *Radiat Phys Chem* , Vol 26, No. 6, 697-700.