

OBTENCION Y CARACTERIZACION DE COPOLIMEROS ORGANOMETALICOS DE ACIDO ACRILICO-i-POLIETILENO, CON Mo, Fe, Co, Zn Y Ni.



MX0100327

G. Dorantes¹, F. Ureña¹ y R. Lopez².

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

²Universidad Autónoma del Estado de México.

En este estudio, se prepararon copolímeros de injerto de ácido acrílico (AA) en polietileno de baja densidad (PEBD), usando, como iniciador de la reacción, radiación gamma a diferentes dosis. Estos copolímeros se coordinaron con Molibdeno, Cobalto, Fierro, Zinc y Níquel. Los materiales poliméricos obtenidos se caracterizaron por técnicas de análisis convencionales. Se estudió la variación en los parámetros de medición de la aniquilación del positrón al interactuar con éste tipo de materiales, y obtener información acerca de la microestructura de estos polímeros.

INTRODUCCION

El acelerado desarrollo que en épocas recientes ha tenido la investigación de materiales poliméricos, se ha visto favorecido por la gran variedad de aplicaciones que estos materiales tienen. Particularmente en el área de los polímeros organometálicos, podemos mencionar su uso como conductores de electricidad o como catalizadores de reacciones orgánicas, como son las de hidrogenación, carbonilación e hidroformilación, por mencionar algunas.

Dentro de la Espectroscopía por Aniquilación del Positrón, existe la técnica de Lapsos de Vida de Aniquilación del Positrón (PAL), la cual nos permite obtener información importante acerca de la distribución y dimensiones del volumen libre de materiales poliméricos semicristalinos. Con estos datos, es posible complementar la información que proporcionan las técnicas convencionales de caracterización de polímeros, tales como espectroscopía de infrarrojo (IR), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DR-X) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

PARTE EXPERIMENTAL

a) PREPARACION DE MUESTRAS

Se empleó polietileno de baja densidad en forma de película, con un espesor de 0.05 mm. Este se puso en contacto con una solución monomérica de ácido acrílico (AA) y agua, 1:1, y se llevó a cabo la reacción de injerto, utilizando como iniciador de la reacción radiación gamma a diferentes dosis, proveniente de una fuente de Cobalto 60.

Los copolímeros organometálicos se prepararon por contacto directo entre el copolímero de injerto PEBD-i-AA y las soluciones de las sales metálicas de Hierro, Molibdeno, Cobalto, Zinc y Níquel.

b) CARACTERIZACION

Se emplearon las siguientes técnicas de análisis para caracterizar los materiales poliméricos en estudio:

- **Gravimetría**, para determinar el porcentaje de injerto obtenido a diferentes dosis de radiación.
- **Absorción Atómica**, para cuantificar el metal soportado en los copolímeros organometálicos.
- **Termogravimetría**, para analizar el comportamiento de los diferentes materiales estudiados en función de incrementos de temperatura.
- **Espectroscopía de Infrarrojo**, para corroborar la presencia de grupos funcionales tanto en el PEBD como en el copolímero con y sin metal, así como para detectar los cambios ocurridos en la estructura del PEBD al ser injertado y al formarse el copolímero organometálico.
- **Microscopía Electrónica de Barrido**, para observar las modificaciones en la superficie del PEBD al ser injertado y al formarse los diferentes copolímeros organometálicos.
- **Difracción de Rayos X**, para determinar si hay alguna variación en la estructura cristalina del PEBD al modificarse con el injerto y con los metales.

c) TECNICA DE LAPSOS DE VIDA DE ANIQUILACION DEL POSITRON

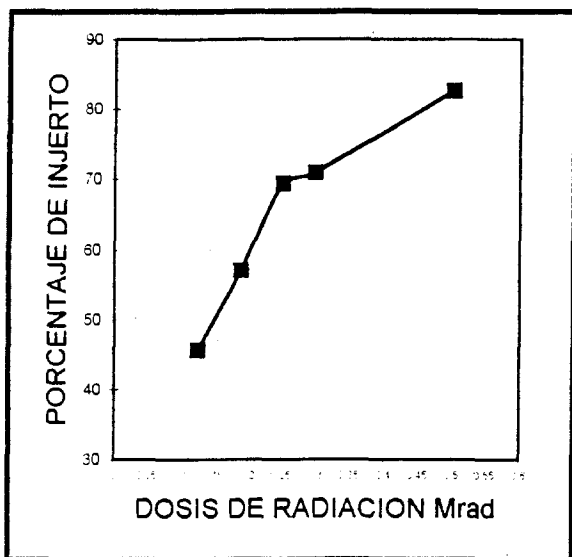
Se empleó para evaluar transiciones de fase en los copolímeros organometálicos, en función de cambios en el volumen libre de los materiales poliméricos.

Los espectros se obtuvieron utilizando un sistema rápido de coincidencias gamma-gamma, y se resolvieron utilizando el programa de cómputo PATFIT. Para este trabajo, se evaluaron las componentes de vida larga del positrón, ya que sus parámetros están asociados con la formación y la extinción del orto-Positronio en las zonas de baja densidad electrónica del material. Estas mediciones evalúan las características fisicoquímicas del micromedio en el que ocurre la aniquilación.

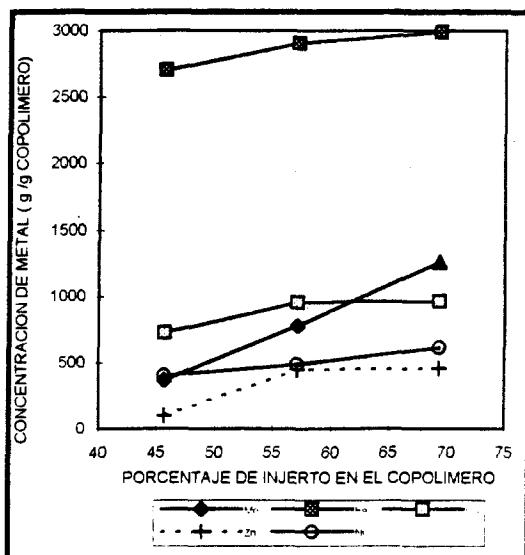
RESULTADOS

Como se ilustra en la gráfica 1, el porcentaje de injerto aumenta al aplicarse mayores dosis de radiación. Sin embargo, un mayor porcentaje de injerto conlleva el deterioro de las propiedades físicas de la película.

Se determinó que la concentración de metal soportada en el sistema PEBD-i-AA es directamente proporcional al porcentaje de injerto del copolímero. Esto se muestra en el gráfico 2.



Graf. 1: Porcentaje de injerto en el copolímero respecto a la dosis de radiación aplicada



Graf. 2: Cantidad de metal soportada en las películas respecto a porcentaje de injerto en los copolímeros

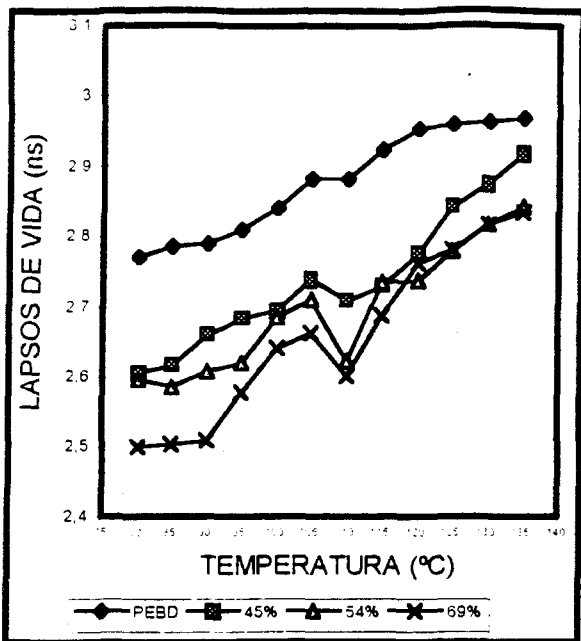
Por espectroscopía de infrarrojo se corroboró la formación del copolímero de injerto y de los polímeros organometálicos, ya que hay diferencias notorias entre los espectros correspondientes a estos materiales y el espectro del polietileno sin modificar.

Utilizando microscopía electrónica de barrido, fue posible detectar las modificaciones en la superficie de los polímeros al ser tratados químicamente. Estas diferencias son muy notorias entre los polímeros organometálicos y los copolímeros de injerto y polietileno sin modificar. Mediante esta técnica también se pudieron observar diferencias entre cada uno de los polímeros organometálicos en estudio.

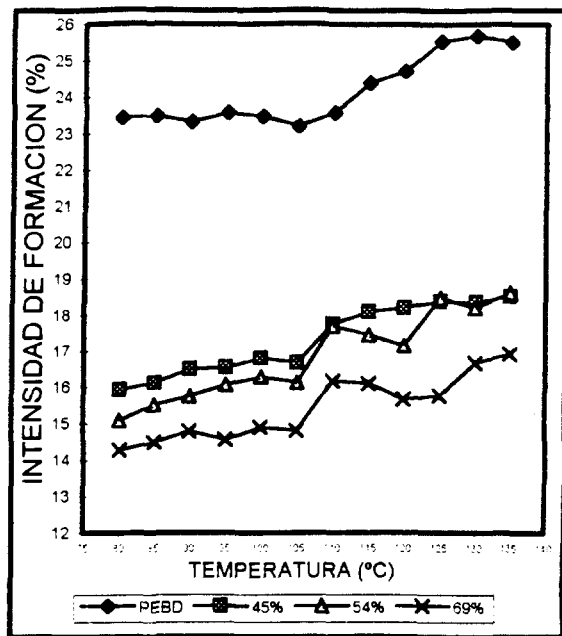
Utilizando difracción de rayos X, se determinó que al modificar el polietileno con el injerto, la cristalinidad de éste disminuye; sin embargo la cristalinidad entre el copolímero de injerto y los polímeros organometálicos (que están preparados con un mismo porcentaje de injerto) no varía sensiblemente.

Aplicando espectroscopía por aniquilación del positrón, se determinó que el injerto se realiza en las zonas amorfas del polietileno, que es donde existe mayor volumen libre y el monómero de ácido acrílico puede difundirse mejor; esto se observa en las gráficas 3 y 4 (correspondientes a lapsos de vida e intensidad de formación del positronio), en las que se muestra que los valores de los parámetros de medición de la aniquilación del positrón son menores para los copolímeros de injerto que para el polietileno, ya que el volumen libre de éste ha sido ocupado por el monómero.

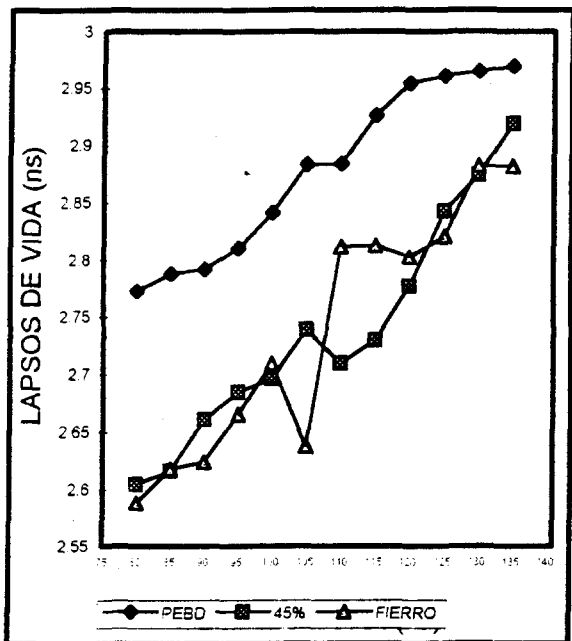
En las gráficas 5 y 6 se ilustran los resultados típicos de éste análisis para los copolímeros organometálicos de este trabajo. En lapsos de vida del positronio, los polímeros organometálicos tienen valores menores a los del polietileno y del copolímero de injerto de referencia, ya que los metales enriquecen la densidad electrónica del medio. En intensidad de formación del positronio, los metales tienen distinta interacción con el positrón, debido a que afectan el volumen libre del soporte polimérico por efectos de volumen y de densidad electrónica, además de la geometría propia del complejo metálico que formaría cada uno de ellos con el polímero.



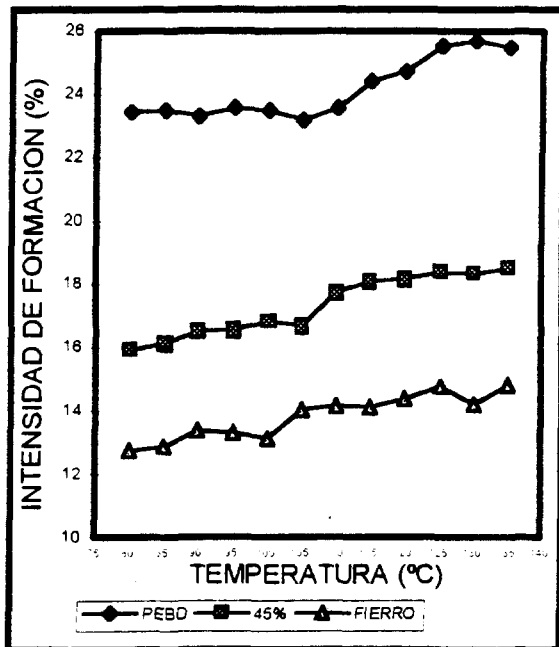
Gráf. 3: Lapsos de vida del positronio en copolímeros de injerto



Gráf. 4: Intensidad de formación del positronio en copolímeros de injerto.



Gráf. 5: Lapsos de vida del positronio en copolímeros organometálicos



Gráf. 6: Intensidad de formación del positronio en copolímeros organometálicos

CONCLUSIONES

Se prepararon exitosamente los copolímeros organometálicos de polietileno y ácido acrílico, con Mo, Fe, Co, Zn y Ni.

Se determinó que el porcentaje de injerto en los copolímeros se incrementa al aumentar la dosis de radiación que se aplique para iniciar la reacción, y que la cantidad de metal soportada en las películas también es proporcional al porcentaje de injerto de las mismas.

Utilizando las técnicas de análisis convencionales, se caracterizaron los materiales poliméricos en estudio, y se comprobó tanto la formación del copolímero de injerto como de los polímeros organometálicos.

Con espectroscopía por aniquilación del positrón, se determinaron los cambios en el volumen libre del polietileno al ser modificado por el injerto y por la formación del compuesto organometálico.

AGRADECIMIENTOS

Deseamos agradecer al técnico Cristino Rodríguez F. por su invaluable ayuda en la parte experimental de este trabajo, así como al Quim. Juan Bonifacio por los análisis de absorción atómica, a los Quim. Jesús Arenas y Leticia Carapias por los análisis de MEB, y a la Biol. Thelma Falcón por los análisis de DR-X.

REFERENCIAS

1. Soc. Quím. Méx., Vol. 36, No. 2, 1992. **Aplicación de la Aniquilación del Positrón al estudio de la copolimerización por injerto: 1. Metacrilato de Metilo en Polietileno.** R. López, V. Sánchez, L. A. Fucugauchi.
2. Radiat. Phys. Chem., Vol. 18, No. 1-2, pp. 215-222, 1981. **Grafting.** V. Stannet.
3. Sing, J. J., **Application of Positrón Annihilation Spectroscopy in Material Research.** 33rd International SAMPE Symposium, U. S. A., 1988.
4. López C. R., Tesis Doctoral. **Estudio de la microestructura de películas de polietileno modificadas con ácido acrílico y metacrílico, por Espectroscopía de Aniquilación del Positrón.** U. N. A. M., México, 1995.