



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

72

FORMACION DE HIDROGELES POR IRRADIACION
GAMMA EN POLIACRILAMIDA DE DIFERENTES
PESOS MOLECULARES.

T E S I S

Que para obtener el Título de:
Q U I M I C O
p r e s e n t a

PATRICIA EUGENIA ALTUZAR COELLO

México, D. F.

1980

M-42440



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado originalmente según el tema:

Presidente: Manuel Navarrete Tejero

Vocal : Guillermina Burillo de Velázquez

Secretario: Joaquín Palacios Alquisiras

Suplente : Rolando A. Barrón Ruiz

1er.

Suplente : Ernesto Ibarra Núñez

2do.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Centro de Estudios Nucleares

Ciudad Universitaria

U.N.A.M.

Sustentante : Patricia Eugenia Altuzar Coello.....

Asesor : ~~Guillermina Burillo de Velázquez~~.....



DEPTO
EXAM
F

TES
NALES
CA

Agradezco a la M. en C. Guillermina Burillo de Velázquez, autora intelectual de este trabajo, por su inapreciable ayuda.

Al Centro de Estudios Nucleares por haberme permitido trabajar en sus instalaciones y a los que trabajan en este Centro por la ayuda que me brindaron.

Al Honorable Jurado.

A mis Padres:

Por todo lo que me enseñaron.

Por todo lo que les debo

Por el amor que les tengo.

• • • • •

A mis Hermanos :

Luzma

Blanquita

Lety

Sonia

Irma

Miriam

Luis Salomón

Juan Carlos .

A mis Cuñados
Carlos, Eduardo
Toño y Fernando

A mis Amigos:
Alberto, Carolina
Mario, Paty G.

A mi Abuelita : Mamá Totito

A mis tíos :
Guty, Loli y Guichita

A tŕ Joaquŕn

La ciencia, en sus comienzos, fue debida a hombres que tenían amor al mundo.

Percibían la belleza de las estrellas y del mar, de los vientos y de las montañas. Porque amaban todas esas cosas, sus pensamientos se ocupaban de ellas y deseaban entenderlas más íntimamente que lo que la mera contemplación exterior hacía posible.

Bertrand Russell.

.....

INDICE.

| | |
|--|----|
| Introducción | 1 |
| Introducción Teórica | 5 |
| Polímeros | 6 |
| El Proceso de dilución | 10 |
| Irradiación de Polímeros | 11 |
| Irradiación de Polímeros en Solución..... | 13 |
| Irradiación de Polímeros en Solución Acuosa..... | 15 |
| Reticulación por Irradiación..... | 19 |
| Degradación por irradiación..... | 23 |
| Hidrogeles..... | 23 |
| Aspectos generales de hidrogeles Sintéticos..... | 26 |
| Degradación de Polímeros por envejecimiento..... | 31 |
| Peso Molecular de Polímeros..... | 33 |
| Medida del Número Promedio del Peso Molecular..... | 36 |
| Análisis de grupos terminales..... | 36 |

| | Pág. |
|---|------|
| Crioscopía y Ebulioscopía..... | 36 |
| Osmometría..... | 37 |
| Medida del Peso promedio del Peso Molecular..... | 39 |
| Dispersión de luz..... | 39 |
| Ultracentrifugación..... | 40 |
| Distribución del Peso Molecular..... | 43 |
| Viscosidad de las soluciones y el Peso Molecular..... | 44 |
| Fuente de radiación..... | 50 |
| Rayos Gamma | 53 |
| Unidades de radiación..... | 53 |
| Dosimetría..... | 54 |
| Material y Equipo..... | 59 |
| Gamma Cell - 200 | 60 |
| Espectrofotómetro | |
| UNICAM SP 500 Serie 2 | 61 |
| Catetómetro..... | 62 |
| Termocirculador Beckman..... | 62 |
| Balanza Analítica Bosch S 2000..... | 63 |
| Estufa..... | 63 |

.

| | Pág. |
|---|------|
| Viscosímetros..... | 64 |
| Desarrollo Experimental..... | 65 |
| Irradiación de las soluciones Acuosas de Poliacrilamida..... | 66 |
| Síntesis de la Poliacrilamida..... | 67 |
| Dosis de Saturación de gel..... | 68 |
| Evaporación..... | 69 |
| Difusión, | 69 |
| Síntesis del Cloruro de etilendiamina Cobalto III..... | 70 |
| Dosimetría de Fricke..... | 71 |
| Determinación del Peso Molecular de la Poliacrilamida..... | 73 |
| Determinación del Punto de Saturación de gel..... | 78 |
| Determinación de la Evaporación..... | 81 |
| Determinación de la Difusión..... | 83 |
| Resultados..... | 88 |
| Conclusiones..... | 104 |
| Bibliografía..... | 128 |

.

Introducción.-

Introducción. -

El campo de la radiación química de polímeros en solución ha recibido mucho menos atención que la irradiación de polímeros en estado sólido. La razón de ésto puede ser que el estudio de la radiólisis de polímeros en estado sólido ha conducido desde el principio a resultados de gran importancia práctica, lo cual estimula a un considerable número de estudios posteriores.

Los investigadores dedicados al estudio de la radiólisis de polímeros en solución tenían como propósito en un principio encontrar modelos para la investigación de los efectos de radiación en sistemas biológicos, así, la gelatina fué irradiada con el fin de obtener información experimental de los efectos de la radiación en proteínas y carbohidratos.

Un gran número de estudios ha sido realizado en la radiólisis de soluciones acuosas de DNA, en donde notaron que la viscosidad de esas soluciones disminuye con la dosis de radiación, la molécula es desnaturizada y se liberan iones amonio y fosfato.

.....

Alexander y Fox, fueron los primeros investigadores interesados en la radiólisis de polímeros sintéticos, quienes estudiaron la degradación inducida con rayos X del ácido polimetacrílico en solución acuosa; posteriormente Wall y Magat irradiaron poliestireno disuelto en varios solventes orgánicos. Algunos años después, Alexander y Charlesby muestran que polímeros solubles en agua sometidos a irradiación presentan degradación o reticulación dependiendo de su estructura química y de las condiciones de irradiación. Soluciones de Polímero del tipo reticulado pueden ser gelificados cuando son irradiados a concentraciones arriba de un valor crítico, mientras que abajo de esta concentración, la solución no gelifica.

Están involucrados varios problemas de gran importancia práctica y teórica en la radiólisis de polímeros en solución. Estos incluyen los procesos de transferencia de energía, los cuales ocurren en la irradiación de numerosos sistemas multicomponentes, y el comportamiento de las moléculas poliméricas bajo el ataque de radicales libres. (1)

Los hidrogeles son redes espaciales de polímeros hidrofílicos generalmente reticulados mediante enlaces covalentes o iónicos.

El estudio realizado en el presente trabajo, es sólo parte de un proyecto en donde se tiene como objetivo el conocimiento del principio de gelación de la poliacrilamida, estudiando si existe relación entre la gelación por irradiación gamma y el peso molecular, la concentración de la poliacrilamida en solución acuosa y la atmosfera de irradiación que en éste caso es aire y nitrógeno. También se estudia si hay relación entre el peso molecular de la poliacrilamida y la evaporación del agua de la superficie del hidrogel, y/o la difusión de un colorante a través de las redes del gel.

Por otra parte, se estudia la posibilidad de emplear este tipo de hidrogeles, como retenedor de agua en la agricultura en suelos secos como son los del Norte del País.

....

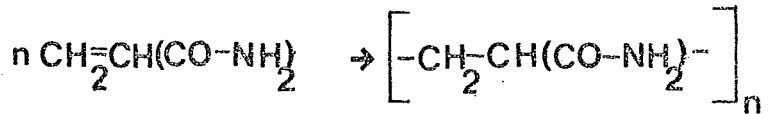
I

Introducción Teórica. -

CAPITULO I

I. 1. - Polímeros. -

Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples llamados monómeros. El grado de polimerización (DP) se refiere al número de unidades repetidas en la cadena polimérica. Si uno considera, por ejemplo, la polimerización de acrilamida,



n es equivalente al grado de polimerización.

Por consiguiente el peso molecular de una cadena polimérica particular es igual al producto de (DP) por el peso molecular de las unidades repetidas. Así en cualquier muestra polimérica las longitudes de la cadena variarán en magnitud, y en la práctica uno se referirá al promedio del grado de polimerización ($\overline{\text{DP}}$).

.....

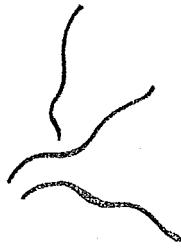
Si el polímero está preparado a partir de un monómero particular A, el producto se refiere a un Homopolímero. Si se ha empleado más de un monómero, entonces el producto es un copolímero. Si los monómeros A y B son polimerizados juntos son posibles 4 arreglos en la estructura del polímero. Copolímero alternante si los monómeros están alternados, si la distribución es al azar se llama copolímero desordenado. Un tercer arreglo es donde secciones de A y secciones de B, aparecen juntas llamándose copolímero de bloque. Finalmente, un arreglo de bloque no lineal, que consiste en que un polímero de un tipo está injertado con otro polímero de otro tipo llamándose copolímero injertado.

- A - A - A - A - A - A - Homopolímero
- A - B - A - B - A - B - Copolímero Alternante
- A - A - B - A - B - B - Copolímero desordenado
- A - A - A - A - B - B - B - B Copolímero de bloque
- A - A - A - A
|
B
|
B - B - B - Copolímero injertado .

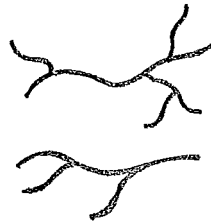
Los polímeros se pueden clasificar en lineales, ramificados y de red espacial. Un polímero lineal no está enlazado con otro. Un polímero ramificado no es necesariamente un copolímero injertado, el polietileno de baja densidad es un ejemplo común de un homopolímero ramificado en donde las cadenas ramificadas surgen como resultado de las reacciones efectuadas durante el proceso de polimerización. Un polímero de red espacial surge cuando las cadenas poliméricas están enlazadas juntas o cuando se emplean monómeros difuncionales y polifuncionales al mismo tiempo. Un ejemplo puede ser la vulcanización del caucho en la cual las moléculas lineales de caucho son reticuladas a través del sulfuro. Los polímeros de red espacial se refieren también a los polímeros reticulados; los cuales consisten en sistemas tridimensionales donde la cadena polimérica está enlazada a otras cadenas poliméricas (en inglés se le llama crosslinking); en la reticulación, las cadenas poliméricas pierden su movilidad, no funden y por lo tanto no podrán ser moldeados, a tales polímeros se les llama termofijos o estables.

Los Polímeros lineales o ramificados si funden, y son moldeables, a tales materiales se les llama Termoplásticos.

Representación de los tipos de polímeros. -



a) Lineal



b) ramificado



c) Red espacial

Generalmente un polímero grande no existe totalmente en forma cristalina, cuando comienza la solidificación, crece la viscosidad del material, lo que obstaculiza el movimiento de las moléculas poliméricas, por lo que es difícil encontrar el arreglo regular necesario para la formación del cristal. Se enredan las cadenas, forman sólidos constituidos por zonas de cristalinidad llamados cristalitas, alojados en material amorfo; el grado de cristalinidad indica hasta que punto está formado de cristalitas. (3)

.....

I. 1. 1. -El proceso de dilución. -

La solubilidad de los Polímeros en diferentes solventes, depende de la polaridad de los grupos sustituyentes a lo largo de la cadena principal del polímero.

La disolución de un polímero es un proceso que ocurre en dos etapas; primero, las moléculas del solvente lentamente se difunden en el polímero para producir un gel "hinchado". Esto es todo lo que pasa si, las fuerzas intermoleculares polímero - polímero son grandes por reticulación, cristalinidad o enlaces fuertes de hidrógeno. Pero si éstas fuerzas pueden ser vencidas por la introducción de fuertes interacciones polímero - solvente, entonces la segunda etapa puede tener lugar. Aquí, el gel gradualmente se convierte en una solución verdadera, sólo éste estado puede ser acelerado por agitación. Así, el proceso de solución puede durar días o semanas para materiales de muy alto peso molecular.⁽⁴⁾

.....

1. 2. - Irradiación de Polímeros. -

Las modificaciones en polímeros por radiación son causadas en general, por la energía transmitida a la masa del material. La energía transferida de la radiación primaria al sustrato tiene lugar durante los procesos de interacción de las radiaciones que entran, con los electrones y átomos del medio.

El resultado de estas reacciones son la ionización y excitación de las moléculas del sustrato, y la formación de partículas secundarias de alta energía (radicales libres o iones).

La absorción de la energía de la radiación primaria es el evento primario hacia un gran número de eventos encadenados a nivel atómico-molecular, que conduce a un cambio en la estructura y propiedades del material polimérico.

Considerando los eventos que ocurren:

- Estado físico. -

La energía de la radiación primaria independientemente del tipo, se redistribuye conduciendo a la excitación y ionización de las moléculas del sustrato.

- Estado físico - químico. -

Nuevas partículas activas (radicales libre, iones secundarios) son formados, alcanzando el equilibrio térmico en el sistema.

- Estado químico . -

La reacción de los radicales libres y iones formados en los estados anteriores, conducen a un cambio en la estructura molecular de el polímero (reticulación, degradación, cambio en la insaturación, etc.)

- Estado Físico - Mecánico. -

Como resultado de un cambio en la estructura química del polímero, tiene lugar un reordenamiento molecular de la estructura del polímero. Durante el curso de estos procesos, nuevos intermediarios y productos estables son formados, mientras algunos compuestos iniciales y estructuras son cambiados o descompuestos.

El grado de cambio es caracterizado por el valor de rendimiento radio - químico $G.$, el cual determina el número de moléculas o partículas activas, formadas o --

destruidas, como resultado de las reacciones radio - químicas durante la absorción de 100 e. V. de la energía de radiación por el sistema.

Por ejemplo, G_R , G_{H_2} , G_C designan respectivamente, el número de radicales, moléculas de Hidrógeno y cadenas reticuladas formadas, G_d designa el número de cadenas segmentadas por 100 eV de energía de radiación absorbida. (5)

I. 2. 1. - Irradiación de Polímeros en solución. -

Como en el caso de polímeros sólidos, el resultado principal de la irradiación de polímeros en solución es la reticulación y la degradación.

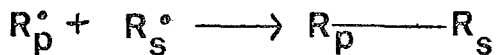
Las siguientes reacciones tienen lugar durante la irradiación de polímeros en solución:

- Formación de dos macrorradicales R_p^{\bullet} durante la degradación de la cadena principal de la molécula.
- Formación de un macrorradical R_p^{\bullet} y un radical de menor peso molecular R_{CO}^{\bullet} durante la segmentación de un enlace químico en un grupo lateral.

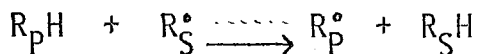
- Formación de 2 radicales del disolvente R_S^\bullet
- Transferencia de energía entre polímero \rightleftharpoons disolvente, la dirección de la transferencia depende de la naturaleza del disolvente.
- Reticulación del polímero durante la recombinación de los macrorradicales.



- Deactivación de los macrorradicales por los radicales del disolvente con disminución del rendimiento de reticulación.



- Formación de macrorradicales durante la eliminación de átomos de Hidrógeno a partir de moléculas poliméricas por la acción de radicales del disolvente, con aumento en el rendimiento de reticulación.



.....

La concentración de polímero y el tipo de solvente determina el rendimiento de reticulación; en solución la degradación y reticulación provocada por radiación es indicada por cambios en el peso molecular ⁽⁵⁾ (6)

1. 2. 2. - Irradiación de polímeros en solución acuosa. -

En contraste con los solventes orgánicos, durante la radiólisis del agua son formados radicales (OH) altamente activos, los cuales provocan eliminación de -- átomos de Hidrógeno en las moléculas de polímeros.

Durante la irradiación de soluciones acuosas, la concentración de radicales poliméricos formados por acción indirecta de radiación (efecto de la radiación sobre el solvente) puede exceder en número considerablemente a los macrorradicales generados por radiación directa. (efecto de la radiación sobre el polímero); el aumento en la concentración de radicales poliméricos

.....

debido a la acción indirecta de radiación, conduce a valores altos de G_c en soluciones muy diluídas. Y la formación de reticulación está limitada en este caso, no por el aumento en la contribución a la degradación, sino por una separación de las cadenas poliméricas por el solvente.

En soluciones diluídas de polímeros degradables el intervalo de segmentación de cadenas es alto, y el valor de degradación es directamente proporcional a la dosis absorbida e inversamente proporcional a la concentración de polímero en la solución. ⁽⁵⁾

Charlesby y Alexander extendieron su estudio a un número de polímeros solubles en agua con muy interesantes resultados.

A concentraciones menores del 3 % por peso, los rayos gamma en todos los casos produjeron una disminución en la viscosidad, indicando degradación. A altas concentraciones, la viscosidad, aumenta, en algunos de los polímeros estudiados mostrando que -

la reticulación era más importante que la degradación. Los polímeros que mostraron reticulación en presencia de aire fué el ácido poliacrílico, polivinil alcohol, poliacrilamida y polivinil pirrolidona (PVP).

Con irradiación continua en estos casos, la viscosidad aumenta aceleradamente y la solución se convierte en un gel rígido, posteriormente, la irradiación causa la concentración del gel como una continuación del proceso de reticulación, hace salir el agua y contrae el gel retirándolo de las paredes del vaso, con la consistencia de una goma elástica flotando en el agua en la celda de radiación.

Si la concentración aumenta, la dosis requerida para alcanzar el punto de gelación (Dosis de gelación D_g) disminuye rápidamente hasta alcanzar una dosis mínima de gelación.

Al continuar aumentando la concentración, la dosis de gelación aumenta (gráfica 2).

Una de las explicaciones es que a bajas concentraciones donde las moléculas de polímero están muy apartadas -- los enlaces libres formados en la cadena polimérica por ataque del radical debe ser destruída de alguna forma -- que no involucre otras moléculas poliméricas, tal vez -- por la ruptura de la cadena, o bien que los extremos activos se enlacen en alguna otra parte de la propia cadena antes de encontrar otra cadena.

Como la concentración es aumentada, hay mayor probabilidad de que las moléculas interaccionen con otros polímeros y la dosis requerida para formar un gel disminuya.

La gelación completa requiere, que todas las moléculas en la solución se enlacen.

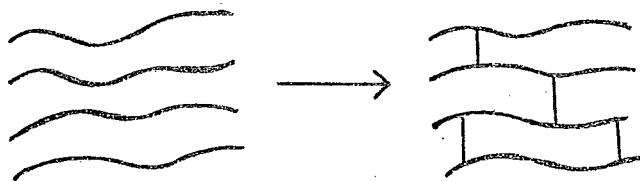
Para obtener la gelación al aumentar la concentración es necesario la formación de más enlaces intermoleculares, la dosis de gelación pasa por un mínimo y aumenta posteriormente casi linealmente con la concentración.

Charlesby, y, Lawton et al. observaron que los polímeros pueden formar reticulación o degradarse dependiendo de su naturaleza química, ambos procesos tienen lugar simultáneamente y en Poliacrilamida predomina la reticulación sobre la degradación.

1. 3. 1. -Reticulación por irradiación.-

El resultado neto de la reticulación es que el peso molecular del polímero aumenta con el aumento de dosis, hasta que es formado un sistema tridimensional donde la cadena polimérica es enlazada a otras cadenas poliméricas.

La reacción puede ser indicada en forma de diagrama.



La estructura final representa un polímero, y el polímero se disolverá sólo parcialmente en uno de sus disolventes usuales; cuando se intenta disolver el polímero, una fracción del gel hinchado queda como residuo insoluble; además de observar que la medida de la fracción gel aumenta con la medida de la dosis de radiación. ⁽⁷⁾

La reticulación por radiación comprende los procesos de formación de enlaces químicos entre las moléculas separadas o porciones diferentes de una macromolécula.

Las diferencias entre los siguientes tipos de enlaces químicos surgen debido a la acción de radiación ionizante en el sistema polimérico inicial (Fig. 1a.).

1. - Enlaces intermoleculares tetrafuncionales, formados entre dos moléculas vecinas de el polímero - (Fig. 1b).

2. - Enlaces intermoleculares trifuncionales, formados como resultado de la adición del grupo terminal activo de una molécula a la macromolécula vecina.

Enlaces de este tipo pueden surgir como resultado de la degradación por radiación de las cadenas principales de macromoléculas (Fig. 1e)

3.- Enlaces intramoleculares, - formados entre porciones vecinas de una misma molécula. Esto es muy probable si algunas porciones están altamente ordenadas, particularmente cristalitas interiores (Fig. - 1c)

El que un tipo de enlace u otro predomine, depende de la estructura física y química del polímero, la composición del sistema polimérico y la condición de irradiación. Así, un considerable número de enlaces intramoleculares son formados durante la irradiación - un polímero en estado cristalizado; sin embargo, si la temperatura de irradiación excede el punto de fusión de la fase cristalina del polímero, el número de enlaces intramoleculares formados es insignificante, y sólo son formados enlaces intermoleculares. ⁽⁵⁾

Como un resultado de la formación de enlaces intermoleculares, el número de moléculas poliméricas disminuye

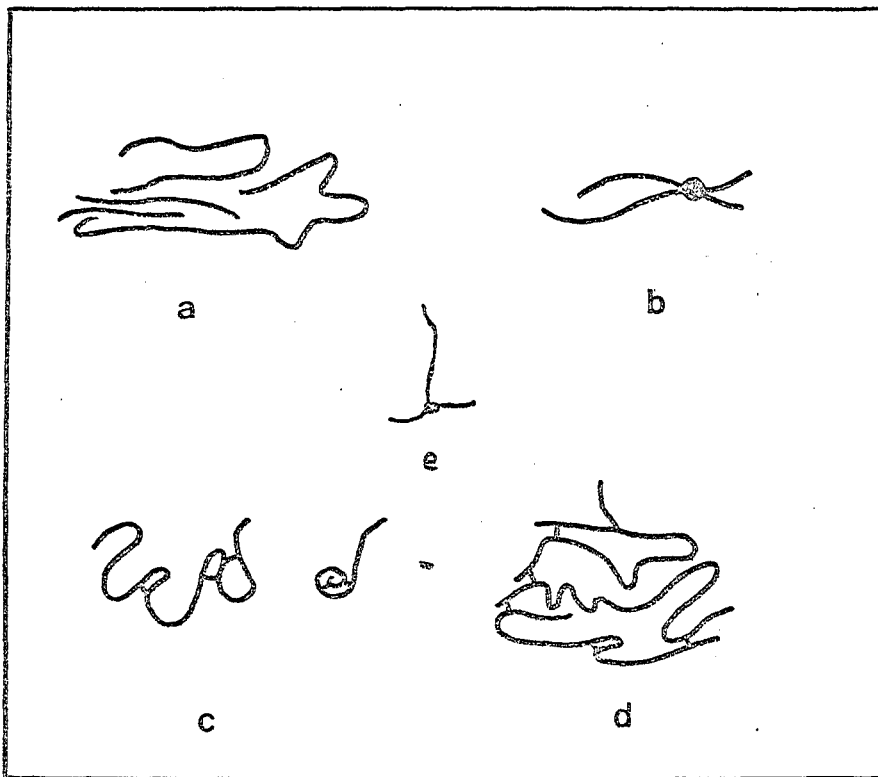


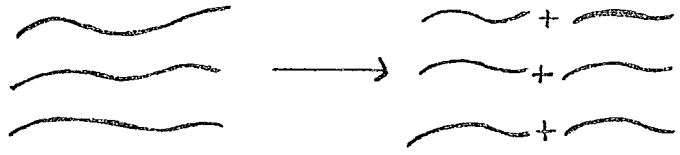
Figura 1.- Representación esquemática de tipos de enlaces laterales

nuye rápidamente, y cuando cierta densidad de estos enlaces es alcanzado, comienza a formarse -- una red polimérica y el material se vuelve insoluble. (Fig. 34 d). La dosis absorbida necesaria para la formación de esta estructura reticulada es -- llamada dosis de gel.

1. 3. 2. - Degradación por irradiación. -

La degradación por radiación a temperatura ambiente no es generalmente una reacción en cadena y sus rendimientos son bajos. (5)

La reacción se indica como sigue:

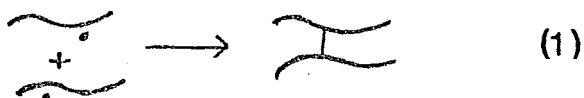


1. 4. - Hidrogeles. -

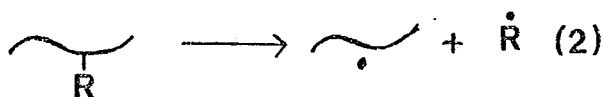
Los primeros trabajos datan de 1941 cuando Khenohl - irradió soluciones de gelatina con rayos γ . Las investigaciones sobre irradiación de polímeros en solución buscaban modelos para el comportamiento en sistemas

biológicos, entonces irradiaban gelatina y almidón - cuyos efectos comparaban con proteínas y carbohi - dratos; los primeros estudios los llevaron a observar que había degradación o reticulación dependiendo de su estructura y condiciones de irradiación; después se encontró que había soluciones de polímeros del - tipo reticulados que podían formar geles cuando se - irradiaban a una concentración arriba de un valor crítico y abajo de esta concentración nunca se forma ban geles.

La reacción que lleva a la formación de redes es la - combinación de dos radicales de polímeros resultan - tes de la abstracción de un grupo lateral en la cadena.

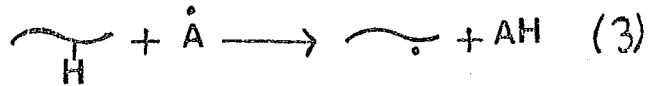


La formación de radicales de polímeros pueden resul - tar del rompimiento de grupos laterales por moléculas excitadas.



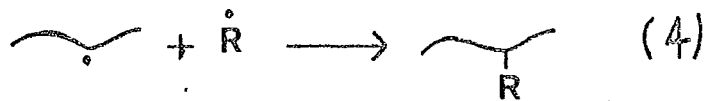
.....

o del ataque del polímero por radicales tales como H, Cl, OH, etc.

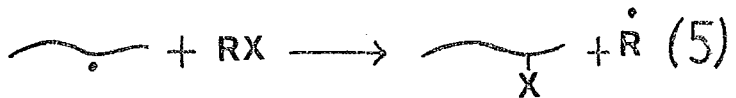


donde $\overset{\circ}{\text{A}}$ es un radical activo.

Una vez formado el radical puede haber varios pasos de competencia que incluyen la reacción (1) para reticulación o combinación con radicales de bajo peso molecular.



o transferencia al solvente.



donde X es un átomo lábil

Si el solvente usado es un agente de transferencia de cadena (5) la reticulación disminuye (CCl_4 , CHCl_3); un solvente ideal para promover redes es un solvente en el que la ecuación (5) sea despreciable y tengamos radicales activos tipo A ecuación (3) con alto rendimiento; el agua es un solvente de este tipo y la reticulación es muy efectiva.

.....

La formación de Hidrogeles en Polímeros solubles en agua, fué estudiada por Alexander y Charlesby, quienes encontraron que los polímeros que pertenecían al tipo de reticulación, también lo hacían en agua -- arriba de una concentración crítica. Cuando la concentración excedía de 1% se formaba un gel con polivinil alcohol, poliacrilamida y poliacrílico. Abajo de 0.3% de concentración había degradación en todos -- los casos, indicado por caída en la viscosidad. (1)

1. 4. 1. -Aspectos generales de Hidrogeles sintéticos.-

Un hidrogel puede ser definido como un material polimérico que tiene la capacidad de hincharse en agua y retener una fracción significativa de agua dentro de -- su estructura. Se considerarán sólo sistemas de hi-- drogeles sintéticos los cuales han sido usados, o tie-- nen uso potencial, como biomateriales.

Los materiales hidrogeles se parecen en sus propieda-- des físicas al tejido vivo más que cualquier otro tipo de biomaterial sintético.

En particular, su relativamente alto contenido de agua, flexibilidad y la consistencia de caucho que tiene, le dá mucho parecido superficial a tejidos vivos flexibles. Basado en esas propiedades un número de ventajas, algunas obviamente reales y otras algo especulativas, pueden ser citadas para materiales hidrogel.

Con respecto a las ventajas reales, dos en particular se destacan. Primero, la natural expansión de la estructura del hidrogel y su permeabilidad a pequeñas moléculas, permite que moléculas iniciadoras de descomposición, moléculas de solvente de polimerización y otros extraños materiales sean eficientemente extraídos del sistema gel antes que el hidrogel esté en contacto con un sistema nuevo. La filtración in vivo de aditivos usados durante la fabricación de materiales poliméricos ha sido citada como una causa de inflamación y eventual rechazo de biomateriales implantados. Segundo, la flexibilidad y consistencia de caucho de la mayoría de los hidrogel puede contribuir a su bio-compatibilidad, reduciendo al mínimo la irritación mecánica (fricción) a los alrededores de células y tejidos.

Lo más intrigante de la potencial ventaja para hidrogel, es la baja tensión en la superficie de separación (interfase) la cual se exhibe entre la superficie del hidrogel y una solución acuosa. Esta baja tensión en la interfase, debe reducir la tendencia de las proteínas en fluidos corporales a absorber y desdoblarse en la adsorción.

La interacción mínima de proteínas podría ser importante para la aceptación biológica de materiales extraños; ya que la desnaturalización de proteínas por la interfase podría servir como mecanismo para la iniciación de una trombosis o para otros mecanismos de rechazo biológico.

La habilidad de pequeñas moléculas para difundirse a través de hidrogeles puede ser también ventajoso para la acción de hidrogeles in vivo. La difusión de importantes metabolitos de bajo peso molecular y iones a través del injerto y a los alrededores del tejido, ocurriría con hidrogeles, pero no con plásticos impermeables duros.

El gran rango de aplicaciones biomédicas para hidrogeles, puede ser atribuido a su acción satisfactoria en injertos in vivo en contacto con la sangre o tejido, y su habilidad para ser fabricado en un amplio rango de morfología. La facilidad con que la forma física de un hidrogel puede ser alterada permite que las propiedades físicas del hidrogel se ajusten específicamente para una aplicación dada; los hidrogeles pueden ser preparados en la forma de esponjas porosas, geles no porosos y películas ópticamente transparentes, las cuales pueden ser subsecuentemente reticulados a un material polimérico para formar geles y enlazarse por enlaces covalentes a fuerzas no covalentes ya que el sistema hidrogel debe ser ajustado a cada uso biomédico. }

No obstante, la presencia de agua dentro de un sistema polimérico no es garantía de biocompatibilidad, se cree que la relativamente gran fracción de agua dentro de ciertos materiales de hidrogeles, está intrínsecamente relacionado con su alta biocompatibilidad; sin embargo,

estos sistemas de polímero altamente hidratados son generalmente mecánicamente frágiles, además, el alto contenido de agua de gel, empobrece las propiedades mecánicas del gel, pero hay un gran número de propuestas las cuales minimizan los problemas -- debido a las propiedades mecánicas pobres de esos -- geles; una de ellas, probablemente la más simple, consiste en formar el hidrogel sobre o alrededor de una red polimérica que sirva como soporte.

Pueden ser preparados hidrogeles de poliacrilamida y algunos derivados de la poliacrilamida como poli (N, N- dietilacrilamida), poli (N - etil acrilamida), poli (N - acrilil morfolina); por la polimerización por radicales libres de acrilamida, en solución acuosa conteniendo una pequeña fracción de agente reticulante (frecuentemente N, N - metilenebisacrilamida)^(2), o -- bien, por irradiación gamma en soluciones acuosas de poliacrilamida, de cierta concentración.

Los geles formados son ópticamente transparentes, mecánicamente frágiles, y pueden tener extremadamente alto contenido de agua (95%). El contenido de agua es dependiente del % de reticulación en el sistema.^(2)

I. 5. - Degradación de Polímeros. - por envejecimiento.

Los polímeros con cadena lateral polar, por ejemplo, un grupo carboxilo o amida, muestran en solventes polares (agua, formamida, glicol etileno) una fuerte interacción intermolecular entre los segmentos de la cadena y también entre solvente y grupo polar del polímero. Estos procesos tienen lugar en soluciones diluídas y concentradas a temperatura ambiente, y serán descritos como procesos que se efectúan debido a la acción del tiempo o inestabilidad de soluciones de polímeros. La inestabilidad de las soluciones de poliacrilamida, aparece como una disminución de la viscosidad durante varios días o semanas.

La viscosidad de soluciones diluídas de poliacrilamida $(-CH_2 - CH (CO NH_2) -)_n$ en agua, disminuye durante un prolongado período de tiempo (30 días), por lo cual la solución se vuelve turbia, y a veces se observa una pequeña cantidad de precipitado (después de varias semanas o varios meses).

La adición de un electrolito de bajo peso molecular por ejemplo: cloruro de sodio, en concentración relativamente alta (1 Mol. /l) reduce sólo la disminución en la viscosidad durante el tiempo mencionado, pero no puede prevenir el cambio de viscosidad. Sin embargo la adición de una pequeña cantidad de azida de sodio, (0.02% por peso) previene completamente la disminución de viscosidad.

La solución de poliacrilamida en formamida no muestra cambio en la viscosidad después de 30 días . Esto parece indicar que durante un prolongado tiempo a temperatura ambiente, la solución de poliacrilamida en agua, fue degradada por microorganismos, y no está claro, si esta degradación tiene lugar en la cadena principal del polímero o si solo tiene lugar rupturas de puentes de hidrógeno intermoleculares. Actualmente células de levadura y sus formas de reproducción, han sido encontradas (según el teñido bacteriológico de Gram) en las soluciones acuosas de poliacrilamida. Porque la azida de sodio es un conocido

agente antibacteriológico, y los microorganismos apenas pueden existir en formamida como sol-
vente, se puede asumir que la leve disminución
en viscosidad de soluciones de poliacrilamida en
agua durante un prolongado tiempo, es causado -
por los microorganismos. (8)

1. 6. - Peso molecular de Polímeros. -

Las determinaciones de pesos moleculares en com-
puestos de bajo peso molecular, emplean métodos de
espectroscopía de masa, crioscopia, ebulioscopia y
titulación (por ejemplo, neutralización o equiva-
lente de saponificación). La determinación de pe-
sos moleculares en polímeros, es mucho más com-
pleja por dos razones.

Primero, en cualquier proceso de polimerización, es
imposible que las cadenas poliméricas adquieran la -
misma medida; así los pesos moleculares son un pro-
medio; segundo, las técnicas de crioscopia, ebulios-
copia y titulación son efectivas sólo en polímeros con
pesos moleculares bajos, y deben usarse métodos pa-
ra pesos moleculares arriba de 40,000, la espectros-

copía de masa requiere volatilización de muestra.

Las técnicas comunmente usadas para determinar pesos moleculares absolutos incluyen osmometría, dispersión de luz, y ultracentrifugación, aunque por titulación (análisis de grupos terminales), - crioscopía y ebulloscopía son también usados en - algunos casos. Los valores de pesos moleculares - dependen del método usado; métodos que dependen - de las propiedades coligativas (abatimiento del punto de fusión, elevación del punto de ebullición, presión osmótica) dan pesos moleculares promedio, \bar{M}_n , en otras palabras, \bar{M}_n es la razón de el peso de las mo-
léculas y el número total, donde N_i es el número de moléculas de peso M_i .

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n w_i}{\sum_{i=1}^n N_i} = \frac{\sum_{i=1}^n M_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$$

.....

Si se emplea dispersión de luz o ultracentrifugación el valor obtenido se llama peso promedio del peso molecular, \bar{M}_z , porque las moléculas más grandes son las que contribuyen a la medición.

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

En la medida a partir de las propiedades coligativas, cada molécula contribuye igualmente, mientras que por dispersión de luz, las moléculas más grandes -- contribuyen más por que son las que dispersan la luz más efectivamente. Por esta razón, el peso promedio del peso molecular es siempre más grande que el número promedio, excepto cuando todas las moléculas -- son del mismo peso; entonces $\bar{M}_z = \bar{M}_n$. La relación M_z/M_n llamado índice de dispersión puede ser empleado como una indicación del rango -- del peso molecular en una muestra polimérica.

.....

1. 6. 1. - Medida del número promedio del peso molecular . -
1. 6. 2. - Análisis de grupos terminales. - El número promedio del peso molecular de cualquier polímero que contenga grupo terminal, puede ser determinado por métodos físicos o químicos. Desafortunadamente, esta técnica es prácticamente sólo para pesos moleculares inferiores de 25,000. Este método en general se usa para polímeros lineales; si las cadenas están enlazadas, los valores serían muy bajos y los grupos terminales no serían encontrados.
1. 6. 3. - Crioscopía y Ebulloscopía. - Las técnicas usadas en el abatimiento del punto de fusión y elevación del punto de ebullición, son análogas a las usadas en compuestos de bajo peso molecular, y las relaciones termodinámicas, para soluciones infinitamente diluidas, son las mismas.

$$\left(\frac{\Delta T_f}{c}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{R T^2}{\rho \Delta H_f \bar{M}_n}$$

(abatimiento del punto de Fusión)

$$\left(\frac{\Delta T_b}{c}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{R T}{\rho \Delta H_v \bar{M}_n}$$

(elevación del Punto de ebullición)

.....

En ambas expresiones, C es la concentración, T es la temperatura absoluta, R es la constante de los gases, ρ es la densidad del disolvente, ΔH_f y ΔH_v son los calores latentes de fusión y evaporación, respectivamente, por gramo de disolvente, y \bar{M}_n es el número promedio del peso molecular. Su mayor limitación está en la sensibilidad para medir el abatimiento del punto de fusión (ΔT_f) o la elevación del punto de ebullición (ΔT_b). Conforme aumenta el peso molecular, ΔT_f o ΔT_b se vuelven progresivamente más pequeños.

El límite de medida del peso molecular está cerca de 40,000.

1. 6. 4. - Osmometría. - De los métodos de número promedio, del peso molecular basados en las propiedades coligativas, la osmometría es la más usada. Cuando un disolvente puro es separado de una solución por una barrera que permita al solvente pero no a las moléculas de soluto pasar, el solvente pasará la barrera hasta alcanzar un equilibrio. Las barreras de este tipo son -

llamadas membranas semipermeables. Las membranas semipermeables son usualmente construídas a partir de materiales poliméricos tales como caucho, nitrocelulosa y alcohol polivinílico. La presión osmótica está relacionada con el peso molecular, por la ecuación de van't Hoff extrapolada a concentración = 0 donde Π es la presión osmótica.

$$\left[\frac{\Pi}{c} \right]_{c=0} = \frac{RT}{M_n}$$

Su límite de medida está desde 50,000 hasta 1 o 2 millones. La razón de ésto, es que la osmometría no es sensible para especies de bajo peso molecular, que se mueven a través de la membrana. ⁽³⁾

Medida del Índice de refracción. - Ha sido demostrado que para ciertos polímeros, existe una relación lineal entre el índice de refracción y el inverso del número promedio del peso molecular.

$$[\eta_0] = \frac{H}{M_n} + c$$

.....

Medida del Peso Promedio del Peso Molecular.

- I. 6. 5. - **Dispersión de luz.** - Es el método más usado para obtener pesos moleculares absolutos. La luz cuando pasa a través del solvente o solución, pierde energía por absorción, conversión a calor, y dispersión. Para soluciones, la dispersión adicional es introducida por las fluctuaciones en la concentración en áreas adyacentes. La intensidad de la dispersión de la luz depende de varios factores incluyendo concentración de soluto, la medida de las moléculas dispersantes y la polaridad de las moléculas dispersantes en relación a las moléculas del solvente. La dispersión es proporcional al cuadrado de la amplitud de las vibraciones electrónicas de las moléculas; - la medida del índice de refracción depende también - de la concentración y amplitud de las vibraciones - - electrónicas. Así, para evaluar el factor amplitud, se combina la ecuación derivada del índice de refracción y la dispersión. La amplitud de la dispersión de luz, - está dada por la expresión.

$$T = H_c \bar{M}_w$$

donde:
$$H = \frac{32 \pi^3}{3} \frac{\eta_0^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_0}$$



Aquí H , definida como la constante de proporcionalidad, está relacionada con el cambio del índice de refracción η_0 , con la concentración c , T , es la turbidez causada por la dispersión de la luz, \bar{M}_w es el peso promedio del peso molecular, λ es la longitud de onda de la luz incidente, y N_0 es el número de Avogadro. Este método es aplicable a pesos moleculares de 10,000 a 10,000,000.

1. 6. 6. - Ultracentrifugación. - Ha sido usada ampliamente en polímeros naturales, particularmente proteínas. La técnica está basada en el principio de que las moléculas, bajo la influencia de un campo centrífugo fuerte se distribuirán de acuerdo a su medida, perpendicularmente al eje de rotación; en otras palabras, se ha establecido un equilibrio entre la normal del movimiento Browniano de las moléculas y el campo centrífugo. Esta redistribución de acuerdo a la medida se llama sedimentación y el intervalo de sedimentación es proporcional al peso molecular.

Hay dos formas de obtener el peso molecular con ultracentrífuga; una, es el método de equilibrio de sedimentación, que consiste en la rotación de la solución de polímero a bajas velocidades por largos períodos de tiempo, hasta establecer un equilibrio entre sedimentación y difusión. El cambio en el índice de refracción entre dos puntos de la celda está relacionado con el cambio de concentración y el peso promedio del peso molecular.

$$\bar{M}_w = \frac{2RT \ln(c_2/c_1)}{(1-\bar{v})\rho \omega^2(r_2^2 - r_1^2)}$$

donde c_1 y c_2 son las concentraciones a las distancias r_1 y r_2 , respectivamente, a partir del centro de rotación al punto de observación de la celda; \bar{v} es el volumen específico del polímero; ρ es la densidad en la solución; y ω es la velocidad angular de rotación. La ultracentrífuga a altas velocidades (arriba de 70,000 rpm) y relacionando el rango de sedimentación con el pe-

so promedio del peso molecular se le llama método de velocidad de sedimentación. El rango de sedimentación está definido por una constante de sedimentación (s), la cual se relaciona con la masa de la partícula por la expresión.

$$s = \frac{1}{w^2 r} \frac{dr}{dt} = \frac{m(1-\bar{v})\rho}{f}$$

donde m es la masa y f es el coeficiente friccional. Si f se relaciona con el coeficiente de difusión D , a dilución infinita por la ecuación.

$$D = \frac{kT}{f}$$

El promedio del peso molecular puede ser obtenido por la expresión.

$$\frac{D}{s} = \frac{RT}{M_w(1-\bar{v}l)}$$

Esta medición es más efectiva en sistemas monodispersos tales como proteínas, y sólo son aproximados en polímeros polidispersos sintéticos.

1. 7. - Distribución del Peso Molecular.-

La distribución del peso molecular es una importante característica de los polímeros porque, como el peso molecular, puede afectar significativamente las propiedades del polímero. Hay un gran número de técnicas para determinar la distribución, entre ellas está la cromatografía de permeación de gel. Este tipo de cromatografía efectúa la separación de acuerdo con el tamaño de las moléculas. La columna se rellena de un gel, cuyos poros son de tamaño similar al tamaño de las moléculas de la muestra. Las moléculas pequeñas pueden penetrar dichos poros y quedan retenidas, en tanto que las grandes no.

El intervalo de pesos moleculares varía desde 2,000 hasta varios millones. Las columnas utilizadas pueden tener hasta 4 metros de longitud. ⁽³⁾

1.8.- Viscosidad de las soluciones y el peso molecular. -

El uso de la viscosidad de soluciones como una medida del peso molecular de polímeros, ha sido reconocida desde los primeros trabajos de Staudinger en 1930. Las medidas de viscosidad de una solución, -- son usualmente hechas por comparación del tiempo de flujo, requerido para un volumen específico de solución de polímero, que fluye a través de un tubo capilar con el correspondiente tiempo de flujo para el disolvente.

A partir de t , t_0 y la concentración de soluto se derivan las cantidades referidas en la tabla 3 - 4 .

.

Tabla 3 - 4

Nomenclatura de viscosidad de una solución. -

| | |
|-----------------------|---|
| Viscosidad relativa | $\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0$ |
| Viscosidad específica | $\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} \dots$ |
| Viscosidad reducida | $\eta_{red} = \eta_{sp} / c = \frac{t - t_0}{t_0} / c$ |
| Viscosidad inherente | $\eta_{inh} = \ln \eta_r / c = \ln \frac{t}{t_0} / c$ |
| Viscosidad intrínseca | $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} / c) = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{inh})$ |

En estas expresiones, η y η_0 se refieren a la viscosidad de la solución y del solvente respectivamente en unidades de poise, las cuales son proporcionales a los correspondientes tiempos de flujo, t y t_0 , a través del capilar del viscosímetro.

En este sistema la concentración c es expresada en gramos por 100 mililitros (g/100 ml.). La viscosidad intrínseca $[\eta]$ es independiente de la concentración debido a que es determinada por extrapolar, en una gráfica de viscosidad reducida y viscosidad inherente vs concentración (g/100ml.)

.....

La viscosidad de soluciones diluídas es usualmente medida en viscosímetros capilares de Ostwald, Cannon Fenske o Ubbelohde, La medida es independiente de la cantidad de solución en el viscosímetro; la medida de una serie de concentraciones puede ser fácilmente hecha por diluciones sucesivas, en un viscosímetro de Ubbelohde.

Para mayor precisión, las siguientes precauciones son usualmente observadas: la medida de viscosidad es hecha en un baño regulado a temperatura constante de $30^{\circ}\text{C} \pm 0.02^{\circ}\text{C}$, el tiempo de flujo debe ser grande (preferentemente mayor de 100 seg.) para disminuir la necesidad de aplicar correcciones a los datos observados. Para exactitud en la extrapolación a $C = 0$, la concentración de la solución es restringida al rango que da viscosidades relativas entre 1.1 y 1.5⁽⁴⁾

9

Berl, Billz y Ostwald han indicado que existe una relación entre el peso molecular de un polímero y su capacidad para producir soluciones de gran viscosi-----

dad, y Staudinger ha formulado una relación cuantitativa entre la capacidad relativa de espesamiento de un polímero en Solución y su peso molecular.

Kramer ha expresado esta relación en esta forma.

$$[\eta] = K_m M_w \quad (1)$$

En la cual $[\eta]$ = número de viscosidad (o viscosidad intrínseca), K_m = constante de Staudinger y M_w = peso molecular medio ponderal del soluto, $[\eta]$ se obtiene por extrapolación hasta la concentración cero de la ecuación de Huggins para el número de viscosidad. (o viscosidad específica):

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cdot \frac{1}{c} = \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + \kappa' [\eta]^2 c$$

Donde η = viscosidad de una solución de concentración dada (en g/100 ml. de disolvente), η_0 = viscosidad del disolvente puro y K' = constante empírica que describe la influencia de la concentración sobre el poder espesante del polímero. Habiendo determinado primero η por medio de cuatro o cinco medidas de la viscosidad conforme a la ecuación (2), y habiendo graduado la constante empírica K_m por cualquiera de los métodos absolutos, la ecuación de Staudinger (1) permite la determinación del peso molecular de un polímero por medidas de viscosidad.

Sin embargo, estudios posteriores han demostrado que la ecuación (1) sólo es válida para algunos sistemas de soluto-disolvente y tiene que reemplazarse en general por la ecuación de Mark-Houwink.

$$[\eta] = K M^a$$

.....

En la cual son necesarias dos constantes K y a para convertir los números límites de viscosidad en pesos moleculares, donde K y a , son constantes que dependen de la naturaleza del polímero y del disolvente. Los términos K y a representan la pendiente e intersección, respectivamente, de una gráfica de $\log[\eta]$ vs \log de peso molecular de una serie de muestras de polímeros fraccionados a los cuales se les ha determinado su peso molecular por métodos absolutos.

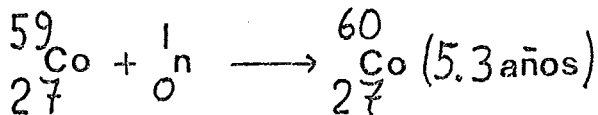
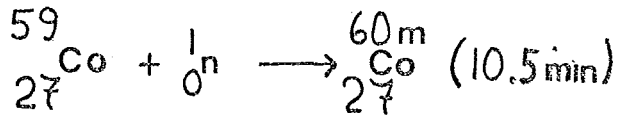
Esta ecuación es válida para todas las soluciones de polímeros anteriormente conocidos, en un intervalo considerable de pesos moleculares. Las constantes características K y a , se han determinado para muchas combinaciones de soluto-solvente. Para aplicarlas es necesario medir la concentración del soluto en gramos de soluto por 100 ml. de solvente y realizar medidas de viscosidad en un intervalo de concentración inferior a 2 gramos por 100 ml. Esta relación empírica (3) entre viscosidad y peso molecular es válida sólo para polímeros lineales, y el peso molecular se refiere a la viscosidad promedio del peso molecular.

Los Viscosímetros capilares, son los comunmente usados para medir viscosidades de polímeros en solución (4)

1. 9. - Fuente de radiación. -

El isótopo radiactivo Co - 60 es el más usado en irradiación γ por tener vida media, grande (5.24 --- años) suficientemente alta energía de radiación, y relativamente simple de preparar por reacción (n, γ) (5)

La reacción usada en la formación de Cobalto - 60 es la captura de un neutrón por el cobalto - 59, Dos reacciones de captura tienen lugar :



m .- estado metaestable o excitado

.....

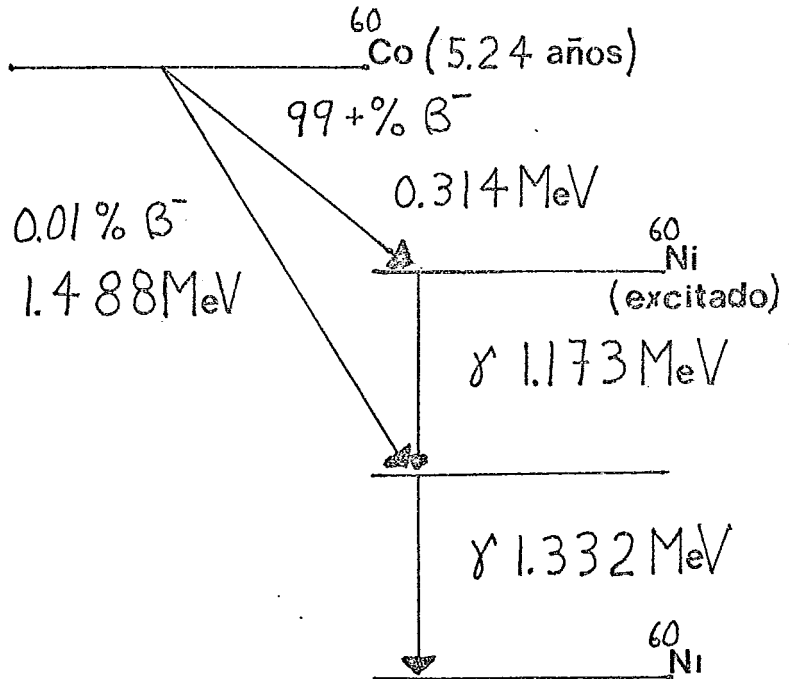
Cerca del 99 % del isómero con vida media de 10 min. es transformado por transición isomérica al isómero con vida media de 5.3 años.

El cobalto - 60 decae a níquel - 60, esencialmente por negatrones de 0.314 Me V, emitidas por más - del 99 % de los átomos; 0.01 % emite negatrones de 1.488 Me V.

El níquel - 60 excitado o metaestable alcanza su estado base por emisión de 2 rayos gamma de - - - 1.173 Me V y 1.332 Mev . Notar que la diferencia entre 1.488 y 0.314 no es exactamente 1.173, lo que sugiere la necesidad de una mayor precisión en la medición de las energías.

.....

Esquema de decaimiento del Cobalto - 60



I. 9. 1. -Rayos gamma. -

Los rayos gamma son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucha menor longitud de onda y por tanto -- mayor energía. Los rayos gamma, al igual que los rayos X, tienen energía bien definida, 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 gamma son usualmente llamados fotones, ya que se consideran paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo, al decaer.

I. 9. 2. -Unidades de radiación: -

Dosis absorbida. -

La unidad de dosis absorbida es el rad., que se define como la dosis de radiación que resulta en la absorción de 100 ergios por gramo de material .

.....

En esta forma, iguales intensidades de radiación en un campo dado pueden proporcionar diversas cantidades de energía a un gramo de diferentes materiales, según sea su densidad o capacidad para absorber radiaciones.

Dosis de exposición: Es el roentgen, que se define como la intensidad de radiación X o γ capaz de producir 1 unidad de cantidad de electricidad de cualquier signo en 0.001293 g. de aire; o sea 1 cm³ de aire a condiciones normales de temperatura y presión, lo cual es equivalente a la absorción de 87.7 ergios por gramo de aire. Por definición, la unidad roentgen se limita a radiación electromagnética (X o γ) y sirve para medir la intensidad de radiación en un espacio dado, pero no la dosis absorbida por un material cualquiera o un individuo ocupando ese espacio. (9)

1. 9. 3. -Dosimetría. -

La dosimetría química mide la cantidad de cambio quí

mico causado por la irradiación de un substrato, seguido por el cálculo de la dosis absorbida. Se requiere del conocimiento del valor de G, esto es el número de moléculas que reaccionan por 100 eV de dosis absorbida. Idealmente, la respuesta de un dosímetro químico debería ser proporcional a la dosis absorbida en un rango de dosis, independientemente del quantum de energía de radiación, temperatura, reproducible en un $\pm 5\%$, y estable bajo condiciones normales de exposición de luz y aire. No se conocen dosímetros que satisfagan estos requerimientos, pero el dosímetro de Fricke es el que más se aproxima.

Dosímetro de Fricke. -

La reacción en el dosímetro de Fricke es la oxidación de una solución ácida de sulfato ferroso a sulfato férrico en presencia de oxígeno. Para la preparación de la solución dosímetro; han recomen

.....

dado disolver 2 gramos de $\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ó

$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, 110 ml. de H_2SO_4

concentrado en agua suficiente tridestilada -- hasta 5 litros, para dar una solución 0.0014 M de sulfato ferroso ó sulfato ferroso amoniacal y 0.8 N de ácido sulfúrico.

El agua tridestilada se prepara a partir de la destilación del agua con permanganato de potasio y posteriormente con dicromato de potasio. Para el empleo del dosímetro de Fricke, una muestra de la solución dosímetro es irradiada durante un intervalo de tiempo, y en seguida se determina la concentración de iones férricos. El método usual para la medida del ión férrico es por análisis espectrométrico que involucra una comparación de la densidad óptica de la solución irradiada y no irradiada a la longitud de onda de máxima absorción del ión férrico⁽⁷⁾ (304 - 304 nm).

Por definición

$$(1) \quad G (\text{producto}) = \frac{\text{Moléculas producidas}}{100 \text{ e V}} \cdot \text{energía absorbida}$$

$$(2) \quad 1 \text{ rad} = \text{absorción de energía de } 100 \text{ erg / g}$$

Combinando (1) y (2)

$$(3) \quad \text{Energía absorbida} = 1.602 \times 10^{-12} \times \left(\frac{\text{Moléculas producidas / g}}{G} \right) \text{ rad}$$

Cuando el ión férrico es medido en el dosímetro de Fricke.

$$(4) \quad \text{ión férrico producido Moles / litro} = \frac{DO_i - DO_n}{\epsilon d}$$

donde DO_i y DO_n son las densidades ópticas de las soluciones dosímetros irradiadas y no irradiadas respectivamente, ϵ es el coeficiente de extinción molar a 304 - 305 nm en litros / mol cm, y d es el ancho de la celda.

Así el ión férrico producido (moléculas / g) =

.....

$$(5) . - = \frac{(D O i - D O n) \text{ Moles} \times 1 \text{ litros} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ (moléculas)}}{\epsilon d \text{ litros } 1000 \text{ g}} \text{ (mol.)}$$

Combinando (5) y (3)

$$(6) . - D = \text{energía absorbida} = \frac{0.965 \times 10^9 (D O i - D O n) \text{ rads.}}{\epsilon d \rho G (Fe^{3+})}$$

Sustituyendo:

$$\epsilon = 2174$$

$$\rho = 1.024$$

$$G = (Fe^{3+}) = 15.5 \text{ para rayos } \gamma \text{ de cobalto - 60}$$

$$d = 1 \text{ cm.}$$

$$D = \frac{2.80 \times 10^4 (D O i - D O n)}{t} = \frac{\text{rads.}}{\text{min}}$$

en donde : D = dosis absorbida

t = tiempo de irradiación en minutos.

.....

II

Material y Equipo

CAPITULO II

Material y Equipo. -

Gamma Cell 200.

Espectrofotómetro UNICAM SP 500 Serie 2

Catetómetro

Thermocirculator Beckman

Balanza Analítica Bosch S 2000

Estufa

Viscosímetro Cannon - Fenske

Cronómetro.

II. 1. 1. - Gamma Cell 200. -

La unidad consta de una fuente de Co - 60 colocada dentro del blindaje de plomo. La cavidad cilíndrica - para la irradiación, se localiza en el émbolo de acero inoxidable que baja hasta la posición de la Fuente, accionada por un motor eléctrico, las dimensiones -

.....

de la cavidad son 8.8 cm. de diámetro y 14 cm. de alto. El émbolo posee un orificio de 3 cm. de diámetro; por medio del cual es posible introducir cables o tubos delgados para la irradiación de líquidos a flujo continuo o en dispositivos especiales. Para accionar el émbolo se puede proceder automática o manualmente, de igual forma se procede para la medición del tiempo de irradiación, usando los controles que se encuentran en el tablero.

II. 1. 2. - Espectrofotómetro UNICAM SP 500 Serie 2. -

Los límites en la longitud de onda son de 186 a 1000 nm, tiene dos lámparas, una con filamento de tungsteno y otra con filamento de deuterio, la selección de la lámpara se hace automáticamente al seleccionar la longitud de onda.

En este trabajo se usó la lámpara de deuterio ya que las lecturas se efectuaron a 304 nm donde el Fe^{+3} presenta los máximos de absorción.

.....

II. 1. 3. - Catetómetro. -

Se hace uso del catetómetro para medir con exactitud distancias verticales. Consiste en una barra (o varilla) de acero, montada sobre trípode. Esta barra de acero está graduada en milímetros y sostiene un anteojo móvil, que puede deslizarse verticalmente a lo largo de 100 cm., y también puede girar en un plano horizontal. Para obtener una posición exactamente vertical de ésta escala, hay unos tornillos de nivelación en la base del soporte, y la montura del anteojo tiene un tornillo de ajuste fino y un nivel de alcohol para asegurar una posición horizontal exacta del anteojo.

II. 1. 4. - Thermocirculator Beckman. -

El baño de agua equipado con agitador, termostato regulador, circuito de control y calentador, es un medio de uso corriente para la regulación de la temperatura. Es una tina rectangular de 25 por 45 cm. de base y 35 cm. de profundidad,

.....

construída con acero inoxidable y 3 de los lados son de vidrio.

II. 1. 5. - Balanza Analítica Bosch S 2000 . -

Tiene un juego de pesas y el platillo suspendidos del extremo frontal de un brazo oculto, y en el extremo posterior de éste hay un peso fijo que sirve de contrapeso.

El brazo soporta una carga constante (que suele ser de 200 g) y la sensibilidad de la balanza (amplitud de la oscilación para una sobrecarga de un miligramo) es constante. Esto permite determinar diferencias de peso menores de 100 mg. según la desviación experimentada por el brazo, la cual es indicada ópticamente sobre una escala iluminada. Los pesos mayores de 0.1g son manejados por medio de botones de control situados en la parte anterior de la balanza.

II. 1. 6. - Estufa. -

Las estufas corrientes sirven para temperaturas hasta de 200 a 300°C. ordinariamente se regulan con un

interruptor térmico bimetálico. La circulación del aire es por convección, y por regla general la temperatura no es uniforme.

II. 1. 7. - Viscosímetro. -

Los tipos de viscosímetro más empleados en la química macromolecular son los de Ostwald, Cannon-Fenske y Ubbelohde. En todos se considera como medida de la viscosidad al tiempo que tarda en fluir un volumen dado de un líquido entre dos marcas, a presión constante. El tiempo de medida no debe ser menor de 100 seg., ya que abajo de ese límite el % de error es muy grande. Los viscosímetros deben colgar siempre en forma vertical, ya que de otra forma las longitudes efectivas del capilar varían de medida en medida. Las distintas soluciones y el disolvente poseen densidades distintas por lo que para medir en condiciones iguales de presión motriz ρ , deben llenarse los viscosímetros a la misma altura.

III

Desarrollo Experimental

CAPITULO III

Desarrollo Experimental. -

III. 1. - Irradiación de las soluciones acuosas de poliacrilamida. -

Las soluciones de poliacrilamida fueron irradiadas en ampollitas de 2 cm. de diámetro usando un gamma - Cell con 840.43 Curies el 28 de junio de 1979 de Cobalto-60 en la posición donde la dosis (al centro de la cápsula) fue de 0.156 - - M rad.

En el caso de la irradiación bajo atmósfera de Nitrógeno, este gas fue burbujeado en la solución de poliacrilamida durante dos horas, en la ampollita perfectamente sellada con un tapón de goma y salida de gases.

Para cada experimento se usaron 2 muestras con el fin de obtener el mínimo de error en los resultados.

.....

Se ha dicho que la gelación tiene lugar cuando la concentración es mayor del 1%, mientras -- que a concentraciones menores del 0.3% sólo tiene lugar la degradación por irradiación. En este trabajo se emplearon concentraciones del 3% y 6% .]

III.2. - Síntesis de poliacrilamida

La poliacrilamida fue obtenida a partir de la polimerización de la acrilamida en solución acuosa a 60°C., empleando peróxido de hidrógeno, en -- metanol usando 2, 2' - azobisisobutironitrilo, o en cloroformo en donde la solución acuosa de -- acrilamida se emulsifica y el 2, 2' - azobisisobutironitrilo se disuelve en el cloroformo también. (18)

Los polímeros fueron purificados por reprecipitación a partir de un sistema agua-metanol, y se determinaron sus pesos Moleculares.]

.....

III.2.1.- Las siguientes propiedades se determinaron experimentalmente en el hidrogel formado por irradiación de soluciones acuosas de poliacrilamida a la concentración de 3% y 6% en atmósfera de aire y nitrógeno.

III.2.2.- Dosis de saturación de gel.-

Una solución acuosa de poliacrilamida irradiada a una dosis dada con intensidad de 0.156 Mrad, forma un hidrogel; el cual está constituido por 2 fracciones: a) una fracción sólida que corresponde al gel y b) la fracción líquida que corresponde al sol.

El hidrogel es un material polimérico que tiene la capacidad de retener una fracción significativa de agua dentro de su estructura.

.....

El punto de saturación de gel indica el momento en que el hidrogel contiene la mayor cantidad de agua ocluida dentro del hidrogel (en la fracción sólida), quedando una mínima cantidad de agua fuera del hidrogel (es la fracción líquida o sol).

La dosis de saturación de gel se refiere a la dosis a la cual se alcanzó el punto de saturación de gel.

III.2.3.- Evaporación. -

Los hidrogeles pueden perder agua rápidamente -- por evaporación . Cuando el hidrogel pierde agua, el sistema que está bajo tensión elástica, se contraerá. El agua con tendencia al escape fue determinada a la temperatura de 34°C. por diferencia de pesos, en intervalos de 1 hora durante 24 horas.

III.2.4.- Difusión. -

En este trabajo la propiedad de difusión en un hidrogel de poliacrilamida se mide a partir de una solución acuosa de cloruro de etilendiamina cobalto III que penetra a través del hidrogel.

III.3.- Síntesis del Cloruro de etilendiamina Cobalto III.-

Se disuelven 4 moles. de CoCl_2 o CoSO_4 hidratado en 100 - 200 ml. de agua.

Se disuelven 3 Moles. de etilendiamina en 200 ml. de agua y se añaden 3 Moles. de HCl bajo agitación y enfriamiento.

Se mezclan las soluciones obtenidas de CoCl_2 y etilendiamina.

Se agregan 5g. de carbón activado y 1 Mol. de H_2O_2 gota a gota bajo agitación.

Se deja reposar 1 hora.

Puede sustituirse el agua oxigenada, con aereación por una noche.

Se filtra en tierra silíce⁽²¹⁾ y se evapora en baño maría.

.....

III. 4.- Dosimetría de Fricke.-

Material:

Gamma Cell 200

Espectrofotómetro UNICAM SP 500 Serie 2

Soluciones:

Solución Standard de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 0.001M

Solución de H_2SO_4 0.8N

Agua Tridestilada.

Solución de Fricke:

- Se pesan 2 g. de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (sal de Mohr).
- después se añaden 110 ml. de H_2SO_4 concentrado
- Se afora a 5 litros con agua tridestilada.

Procedimiento.-

- Se llenan 4 ampollitas con 10 ml. de la solución de Fricke.
- Se irradian durante 1, 2, 3 y 4 minutos cada ampollita respectivamente por separado.

.....

- Se cubren las ampollitas con papel estaño para impedir la acción de la luz sobre la solución y provocar oxidación adicional del sulfato de hierro amoniacal.
- Se mide la absorbancia en el espectrofotómetro, empleando la lámpara de deuterio a la longitud de onda de 304 nm.

Cálculos. -

Se sustituye la absorbancia de las 4 ampollitas en la siguiente expresión:

$$I = \frac{2.9016 \times 10^4 \text{ D. O.}}{t}$$

donde

I = intensidad de dosis en rad/min

D.O. = densidad óptica a 304 nm

t = tiempo de irradiación en minutos

Del Promedio en las intensidades de las 4 ampollitas se obtiene el siguiente resultado:

$$I = 0.156 \text{ M rad/ min.}$$

III. 5.- Determinación experimental del peso Molecular de la poliacrilamida.

Material. -

Viscosímetro Cannon - Fenske

Thermocirculator Beckman

Cronómetro

Substancias. -

Poliacrilamida

Solución de NaNO_3 1N

Procedimiento. -

- Se prepara una solución acuosa de poliacrilamida en NaNO_3 1N con una concentración menor de 2g/100 ml. en un matraz aforado.
- Se preparan 3 o 4 diluciones a partir de la solución original.
- El baño de agua (thermocirculator Beckman) se mantiene a la temperatura de 30°C .
- El viscosímetro debe montarse verticalmente en el baño a temperatura constante de modo que las marcas sean visibles y estén bajo del agua.

- Se introduce en el viscosímetro 5 ml. de la solución y por succión con una pipeta se aspira la solución hasta arriba de la marca superior.
- Se suspende la succión y se mide con un cronómetro el tiempo que tarda en fluir de la marca superior a la marca inferior.
- Se hacen dos o tres determinaciones sin llenar de nuevo el viscosímetro, tres determinaciones que concuerden entre sí, en un 1% son suficientes.
- Se enjuaga el viscosímetro con agua destilada, se seca con acetona y aire y se continua con la siguiente dilución. (15)

Cálculos.-

t_c = tiempo de flujo de la solución de poliacrilamida a diferentes diluciones en segundos.

t_o = tiempo de flujo del disolvente 1N de NaNO_3 en segundos.

.....

c = Concentración de las soluciones de poliacrilamida en g/100 ml.

Se calcula para cada dilución

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{t_c - t_0}{c} \quad \text{y} \quad \ln \eta_r = \ln \frac{t_c}{t_0}$$

y la construcción de la siguiente gráfica en donde la viscosidad específica y la viscosidad relativa están en función de la concentración.

Por extrapolación a $c = 0$ se obtiene la viscosidad intrínseca del polímero

Se calcula el peso molecular promedio por la ecuación:

$$[\eta] = K \bar{M}^a$$

.....

donde para Poliacrilamida (17)

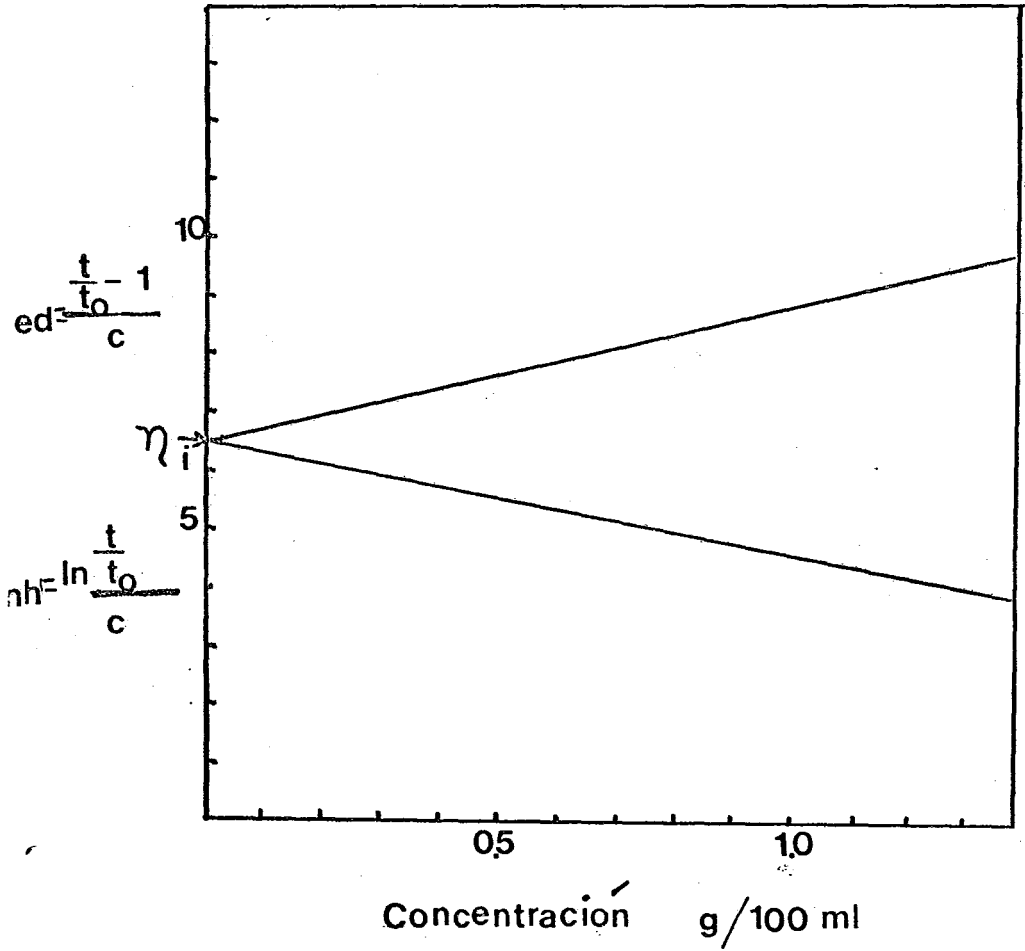
$$K = 6.8 \times 10^{-4} \quad T = 30^{\circ}\text{C.}$$

$$a = 0.66$$

Disolvente = Solución acuosa
de NaNO_3 1N

Sustituyendo:

$$[\eta] = 6.8 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.66}$$



Grafica : Viscosidad reducida y Viscosidad inherente vs Concentración

III. 6. - Determinación experimental del punto de saturación de gel. -

Es el punto donde la fracción líquida es un mínimo y se observa que el gel no absorbe más agua; la dosis requerida para alcanzar este punto es llamada Dosis de saturación de gel.

La determinación del punto de saturación de gel, se efectuó en solución acuosa de poliacrilamida de diferentes pesos moleculares a la concentración de 3% y 6% en atmósfera de aire y nitrógeno.)

Equipo. -

gamma Cell 200

Balanza Analítica Bosch S 2000

Ampolletas con diámetro de 2 cm.

Substancias. -

Solución acuosa de poliacrilamida a la concentración de 3% y 6 %

.....

- Se preparan las ampollitas con 5 ml. de la solución de poliacrilamida.
- Se irradian por duplicado a una dosis con intensidad de dosis de 0.156 Mrad.
- Se pesa la fracción líquida que corresponde al % de Sol.
- Se repite lo anterior, irradiando las ampollitas - por duplicado a diferentes dosis hasta que se encuentra el punto de saturación de gel.

Cálculos. -

- Antes de irradiar las ampollitas que contienen 5 ml. de la solución de poliacrilamida, se pesan y -- ésto corresponde al 100% de fracción líquida o 100 % de sol.
- Una vez irradiada la solución de poliacrilamida, se pesa (A)



.....

- Se elimina la fracción líquida presente en la superficie de gel (sol) simplemente invirtiendo la ampolleta, y se pesa de nuevo (B).

- El peso de la fracción líquida se obtiene de la diferencia entre (A) y (B).

- Relacionando:

Poliacrilamida sin irradiar (gramos) — 100 % sol

Fracción líquida irradiada (gramos) — X

X = % sol a una dosis dada.

- Se construye una gráfica de % sol (gramos) Vs. tiempo de irradiación (horas)

- En donde el % de sol menor corresponde a la mínima cantidad de agua no ocluida, y por lo tanto - máxima cantidad de agua retenida del sistema polimérico, a una dosis dada.

.....

III. 7. -Determinación experimental de evaporación. -

Pérdida de agua de la superficie del hidrogel a la temperatura de 34°C.

La evaporación se determina en soluciones acuosas de poliacrilamida de diferentes pesos moleculares a las concentraciones de 3% y 6% en atmósfera de aire y nitrógeno; después de irradiarlas.

Equipo:

gamma Cell 200

Balanza Analítica Bosch S 2000

Estufa

Ampolletas de 2 cm. de diámetro

Solución acuosa de poliacrilamida al 3% y 6%

- Se preparan ampolletas que contengan 5 ml. de solución de poliacrilamida.
- Se irradian las ampolletas por duplicado a una dosis dada con intensidad de 0.156 Mrad

.....

- Una vez irradiadas, se pesan y se introducen inmediatamente a la estufa a la temperatura de 34°C.
- Cada hora se pesan las ampollitas durante un período de 24 horas.

Cálculos. -

- Una vez irradiada la solución acuosa de poliacrilamida en las ampollitas, se pesan (C)
- transcurrida una hora, se pesan de nuevo (D)
- Los gramos evaporados de el agua de la superficie del gel se obtiene de la diferencia de peso entre (C) y (D)
- A la siguiente hora, se vuelve a pesar (E)
- Los gramos evaporados se obtiene ahora de la diferencia de peso entre (D) y (E); y así sucesivamente durante un período de 24 horas.

.....

- Se construye una gráfica de gramos evaporados Vs tiempo de evaporación en horas.
- De la recta o curva obtenida en la gráfica, se -- calcula la pendiente (m), la cual corresponde a la evaporación de la poliacrilamida a una dosis - de irradiación y concentración dadas.

$$\text{Evaporación} = \frac{\text{gramos}}{\text{hora cm}^2}$$

III.8. - Determinación experimental de la difusión. -

La capacidad del cloruro de etilendiamina cobalto III para penetrar a través del hidrogel se mide por el fenómeno de difusión.

Se determina el fenómeno de difusión en soluciones acuosas de poliacrilamida de diferentes pesos moleculares a la concentración de 3% y 6% irradiadas en atmósfera de aire y nitrógeno.

Equipo:

gamma Cell 200

Catetómetro

Solución acuosa de poliacrilamida a la concentración de 3% y 6 %

- Se preparan las ampollitas que contengan 10 ml. de solución de poliacrilamida.
- Se irradian por duplicado las ampollitas a una dosis dada con intensidad de dosis de 0.156 M rad.
- Se añade a la ampollita 0.5 ml. de solución acuosa de cloruro de etilendiamina cobalto III, e inmediatamente se toman las lecturas en el catétómetro en milímetros, cada 10 minutos por un lapso de 2 horas.

Cálculos. -

- Se construye una gráfica de difusión (milímetros) Vs tiempo de difusión (minutos)
- De la curva obtenida, se calcula la pendiente (m) trazando la recta tangente a la curva que corresponde a la difusión del cloruro de etilendiamina cobalto III en la poliacrilamida a la dosis dada.

.....

$$\text{Difusión} = \frac{\text{mm}}{\text{min.}}$$

III. 9.- Los resultados se reportan de la siguiente forma

A.- % de la fracción líquida (sol).-

Poliacrilamida sin irradiar (gramos) \rightarrow 100 % sol

Fracción líquida irradiada (gramos) \rightarrow X

X = % sol a una dosis dada.

B.- Punto de saturación de gel. -

Es el punto mínimo en la gráfica de % sol (gramos)

Vs. tiempo de irradiación (horas).

C.- Dosis de saturación de gel. -

$$\text{Dosis} = I \times t$$

I = intensidad de dosis = 0.156 M rad.

t = tiempo de irradiación (horas).

.....

D. - Evaporación

La pendiente de la recta en la gráfica de gramos evaporados Vs. tiempo de evaporación (horas).

$$\text{Evaporación} = \frac{\text{gramos}}{\text{hora cm}^2}$$

E. - Difusión. -

La pendiente de la recta tangente a la curva en la gráfica de difusión (m m) Vs. tiempo de difusión (min)

$$\text{Difusión} = \frac{\text{m m}}{\text{min.}}$$

IV

Resultados y Conclusiones

CAPITULO IV

Resultados. -

Cuando la solución acuosa de poliacrilamida es irradiada, la formación de gel comienza en el fondo de la ampliceta y el volumen de gel aumenta con la dosis de irradiación; después de esta dosis dependiendo del peso molecular y concentración, el gel se empieza a contraer y la fracción aparente de sol aumenta.

La fracción de sol inmediatamente después de irradiar contiene alguna cantidad de polímero, - ésto se comprueba al añadir metanol a la fracción de sol y observar que ocurre precipitación - (aunque podría contener pequeñas moléculas poliméricas degradadas).

En la tabla 1 y gráfica 1, se observa el cambio de la dosis de saturación de gel con el peso molecular en solución acuosa de poliacrilamida.

.....

Como puede verse, a mayor peso molecular es menor la dosis para saturación de gel y por lo tanto --
(el peso molecular inicial de la poliacrilamida es muy importante para la formación de gel.)

En la tabla 2 se muestra la Dosis de saturación de gel a diferentes concentraciones. No hay cambio -- significativo en la dosis de saturación de gel, al -- cambiar la concentración en poliacrilamida del mismo peso molecular de 3% y 6% de concentración, -- aunque se ha visto que la dosis de saturación de gel aumenta, al aumentar la concentración. Gráfica 2. (19)

A altas concentraciones el gel formado es más duro, -- ésto se debe a que la densidad de reticulación es más alta.

En polímeros con grandes pesos moleculares, la viscosidad del sistema es grande también y menor la movilidad de las cadenas poliméricas; ésto se puede ver en la tabla 3 y gráfica 3, donde se dan los datos de pesos moleculares y viscosidad intrínseca obtenidos en la determi

minación del peso molecular.

Con el propósito de encontrar el efecto de la viscosidad del sistema en la formación de gel, soluciones de poliácridamida de diferentes pesos moleculares -- pero con viscosidades similares (se consiguieron -- variando la concentración de polímeros) fueron --- preparados e irradiados y se observó que la viscosi-- dad del sistema no influye en la gelación ^(18), y -- que en polímeros con peso molecular alto, el gel es - formado más fácilmente; estos resultados indican que el movimiento de la cadena de polímero en la solu-- ción no es tan importante para la formación de gel y - se puede decir que el peso molecular inicial es mucho más importante que la concentración y la viscosidad - para la formación de gel de poliácridamida por irradia-- ción gamma.

La degradación por irradiación de algunos polímeros de vinilo solubles en agua en soluciones muy diluídas han sido estudiadas por Alexander y Charlesby ^(20)

.....

y se ha encontrado que no hay diferencia significativa en degradación entre polímeros con diferente peso molecular. Así, el efecto de degradación dependiente del peso molecular puede ser excluido de consideración, aunque la degradación ciertamente tenga lugar simultáneamente con la reticulación.

En la tabla 4 tenemos el cambio de la fracción de sol aparente con el peso molecular a una concentración del 3%, en donde se observa claramente que al aumentar el peso molecular la fracción de sol disminuye, esto debido a que al aumentar el peso molecular la formación de gel es más fácil y rápida.

Es probable que al menos en el caso de la poliacrilamida para formar gel sea necesario tener en cuenta cierta medida molecular, y que en el estado de irradiación las cadenas cortas se combinen para formar moléculas suficientemente grandes para conducir a la gelación como se ilustra en la Figura 2 (18).

.

En la tabla 5 y gráfica 4 se muestra la diferencia en la formación de gel en poliacrilamida del mismo peso molecular irradiado en aire y bajo atmósfera de nitrógeno a concentración de 6%. En el caso de -- irradiación bajo nitrógeno, no hay fracción de sol en el período de irradiación de 3 - 37 horas; es claro que el gel es formado más rápidamente bajo nitrógeno, ésto indica la formación rápida de reticulación, mientras que en aire tiene lugar la degradación o la disminución de sitios activos para reticulaciones destruidas por el oxígeno. En la gráfica 4 podemos ver que éste efecto es el mismo sin importar el peso molecular inicial de la poliacrilamida.

La tabla 6 nos muestra datos de la evaporación de -- agua de la superficie de gel a 34°C. para diferentes pesos moleculares en su dosis de saturación de gel; observándose que no hubo diferencia en el rango de evaporación de agua de los geles obtenidos en aire a una misma concentración del 3%.

.

En la tabla 7 se tiene la evaporación de agua de geles obtenidos a una concentración de 6% para un peso molecular de 148,000, a diferentes dosis en atmósfera de irradiación de aire y nitrógeno. Se observa que no hay diferencia significativa entre ellos aunque hay la tendencia a ser menor en el caso de atmósfera de nitrógeno.

La tabla 8 muestra datos de difusión del complejo a través del gel de poliacrilamida a concentración del 3%; no hay relación en la difusión de los geles obtenidos con respecto al peso molecular.

La tabla 9 muestra datos de difusión del complejo a una concentración del 6% para diferentes dosis de radiación; donde se observa que no hay relación tampoco de la difusión; con la dosis recibida, además que ya sea que la irradiación se efectúe en aire o en nitrógeno, la difusión se mantiene constante.

.....

Se observó que en las soluciones acuosas de poli(acrilamida sin irradiar y después de 3 - 4 días, de su preparación, se producían hongos, lo que provocaba un cambio en la viscosidad; ésto sucedía sobre todo en polímeros de bajo peso molecular, en donde las soluciones eran más diluídas.)

Una de la explicaciones de este fenómeno está -
dado en la página 31 con cita (8).

.....

Tabla 1. - Dosis de Saturación de gel a diferentes pesos moleculares de poliacrilamida irradiada en atmósfera de aire para una concentración del 3%.

| Peso Molecular Mv | Dosis de Saturación de gel M rad. |
|----------------------|--------------------------------------|
| 8,400 | 5.148 |
| 30,000 | 9.43 |
| 42,000 | 2.407 |
| 140,000 | 0.4149 |
| 148,000 | 1.014 |
| 240,000 | 0.312 |
| 360,000 | 0.858 |
| 490,000 | 0.624 |
| 800,000 | 0.156 |
| 1,600,000 | 0.117 |

Tabla 2. - Dosis de Saturación de gel a diferentes concentraciones de Poliacrilamida del mismo peso molecular de 148,000 y en una atmósfera de irradiación de aire.

| Concentración % | Dosis de Saturación de gel. M rad. | % Sol |
|--------------------|---------------------------------------|--------|
| 3 % | 1.014 | 17.475 |
| 6 % | 1.014 | 3.1 |

Tabla 3.- Peso molecular y viscosidad intrínseca de solución de poliacrilamida en Nitrato de sodio.

Temperatura = 30°C

Viscosímetro: Cannon - Fenske

$$K = 6.8 \times 10^{-4}$$

$$a = 0.66$$

| Peso Molecular | \bar{M}_v | Viscosidad Intrínseca |
|----------------|-------------|-----------------------|
| 8,400 | | 0.265 |
| 140,000 | | 1.7 |
| 148,000 | | 1.76 |
| 240,000 | | 2.45 |
| 360,000 | | 3.2 |
| 490,000 | | 3.9 |
| 800,000 | | 5.4 |
| 1 600,000 | | 8.8 |

Tabla 4. - Fracción de sol aparente con diferentes pesos moleculares de poliacrilamida a concentración del 3% y una atmósfera de irradiación de aire.

| Peso molecular \bar{M}_v | % sol en el punto de saturación de gel |
|-------------------------------|--|
| 8,400 | 13.1364 |
| 140,000 | 11.7 |
| 148,000 | 17.475 |
| 240,000 | 14.01 |
| 360,000 | 11.5155 |
| 490,000 | 12.725 |
| 800,000 | 6.6622 |
| 1,600,000 | 6.62 |

Tabla 5. - Fracción de sol aparente en poliacrilamida del mismo peso molecular de 148,000; irradiación en aire y atmósfera de nitrógeno y para una concentración del 6 %.

| Dosis M. rad. | % Sol | Atmósfera de irradiación |
|---------------|--------|--------------------------|
| 0.624 | 3.38 | aire |
| 0.936 | 3.16 | aire |
| 2.184 | 4.018 | aire |
| 3.744 | 3.87 | aire |
| 7.488 | 5.22 | aire |
| 11.295 | 7.52 | aire |
| 0.468 | 0 | nitrógeno |
| 0.624 | 0.6294 | nitrógeno |
| 0.936 | 3.15 | nitrógeno |
| 2.184 | 0 | nitrógeno |
| 3.744 | 0 | nitrógeno |
| 5.772 | 0 | nitrógeno |
| 9.906 | 1.379 | nitrógeno |
| 10.491 | 2.809 | nitrógeno |

Tabla 6. - Datos de evaporación de agua de la superficie de gel para una concentración del 3% a diferentes pesos moleculares irradiados en atmósfera de aire.

| Peso molecular \bar{M}_v | Evaporación de Agua g/hr. Cm. ² | Dosis de Saturación de gel M rad. |
|-------------------------------|---|--------------------------------------|
| 8,400 | 0.054 | 5.148 |
| 140,000 | 0.053 | 0.414 |
| 148,000 | 0.10 | 1.014 |
| 240,000 | 0.021 | 0.312 |
| 360,000 | 0.043 | 0.858 |
| 490,000 | 0.044 | 0.156 |
| 800,000 | 0.050 | 0.624 |
| 1,600,000 | 0.047 | 0.117 |

Tabla 7.- Datos de evaporación de agua para poliacrilamida del mismo peso molecular de 148,000; a la concentración de 6%, irradiados en atmósfera de aire y nitrógeno a diferentes dosis.

| Evaporación de agua g/ hr cm ² | Dosis M rad. | Atmósfera de irradiación. |
|--|--------------|------------------------------|
| 0.062 | 0.624 | aire |
| 0.046 | 0.936 | aire |
| 0.025 | 2.184 | aire |
| 0.015 | 3.744 | aire |
| 0.027 | 11.232 | aire |
| 0.017 | 0.624 | nitrógeno |
| 0.018 | 2.184 | nitrógeno |
| 0.017 | 9.906 | nitrógeno |

Tabla 8.- Datos de difusión del complejo de poliacrilamida de diferentes pesos moleculares a una concentración del 3%, atmósfera de irradiación de aire, y en la dosis de saturación de gel.

| Peso Molecular \bar{M}_v | Difusión mm/ min. | Dosis de Saturación de gel M rad. |
|-------------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| 8,400 | 0.01018 | 5.148 |
| 140,000 | 0.0078 | 0.4149 |
| 148,000 | 0.0058 | 1.014 |
| 240,000 | 0.043 | 0.312 |
| 360,000 | 0.008 | 0.858 |
| 490,000 | 0.006 | 0.624 |
| 800,000 | 0.013 | 0.156 |
| 1,600,000 | 0.004 | 0.117 |

Tabla 9.- Datos de difusión del complejo a una concentración de 6%, para diferentes dosis de radiación, en un mismo peso molecular de 148,000 y atmósfera de irradiación de aire y nitrógeno.

| Difusión mm/ min. | Dosis M rad. | Atmósfera de irradiación. |
|-------------------|--------------|---------------------------|
| 0.0098 | 0.624 | aire |
| 0.019 | 0.936 | aire |
| 0.0044 | 2.184 | aire |
| 0.0026 | 3.744 | aire |
| 0.0051 | 7.488 | aire |
| 0.0049 | 11.295 | aire |
| 0.0051 | 0.468 | nitrógeno |
| 0.0042 | 0.546 | nitrógeno |
| 0.0057 | 1.014 | nitrógeno |
| 0.0061 | 2.184 | nitrógeno |

Conclusiones.-

A mayor peso molecular de la poliacrilamida inicial la dosis necesaria para llegar a la saturación de gel es menor, lo que parece indicar que para la formación del gel es necesario que las cadenas cortas se combinen para llegar a ser moléculas suficientemente grandes que lleven a la gelación. Aunque respecto a la degradación, ésta es independiente del peso molecular como ya lo indicó Charlesby⁽²⁰⁾.

Respecto a la concentración de la solución de polímero podemos decir que a mayor concentración, mayor es la cantidad de gel formado, más alta la densidad de reticulación y por tanto el gel formado es más duro, aunque la dosis necesaria para la saturación del gel es mayor. De cualquier forma el peso molecular inicial es mucho más importante que la concentración para la formación del gel.

La irradiación en atmósfera de nitrógeno favorece la formación de gel, disminuye la evaporación de agua y

la dosis necesaria para la formación del gel, ya que disminuye la degradación debida al efecto del Oxígeno.

Respecto al objetivo de encontrar una relación entre el peso molecular y/o la concentración con respecto a la evaporación de agua y a la difusión de un colorante en las redes del gel, no se logró. Probablemente se pueda encontrar alguna relación utilizando un colorante de mayor peso molecular que el aquí utilizado.

Estos estudios se consideran preliminares de un trabajo mucho más amplio para el mejor conocimiento básico en la gelación de la poliacrilamida por una parte y - por otro lado para una posible utilización como retenedor de agua en la agricultura.

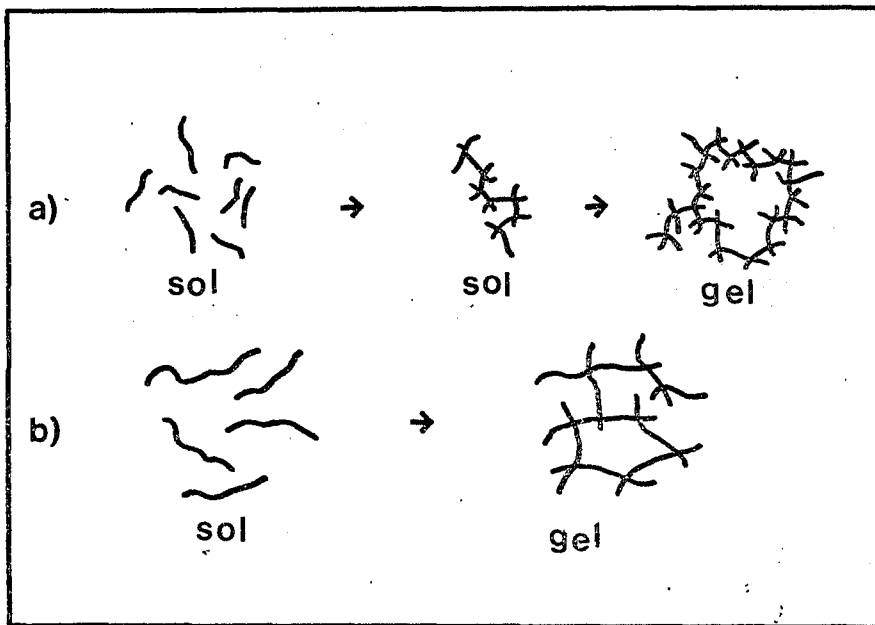
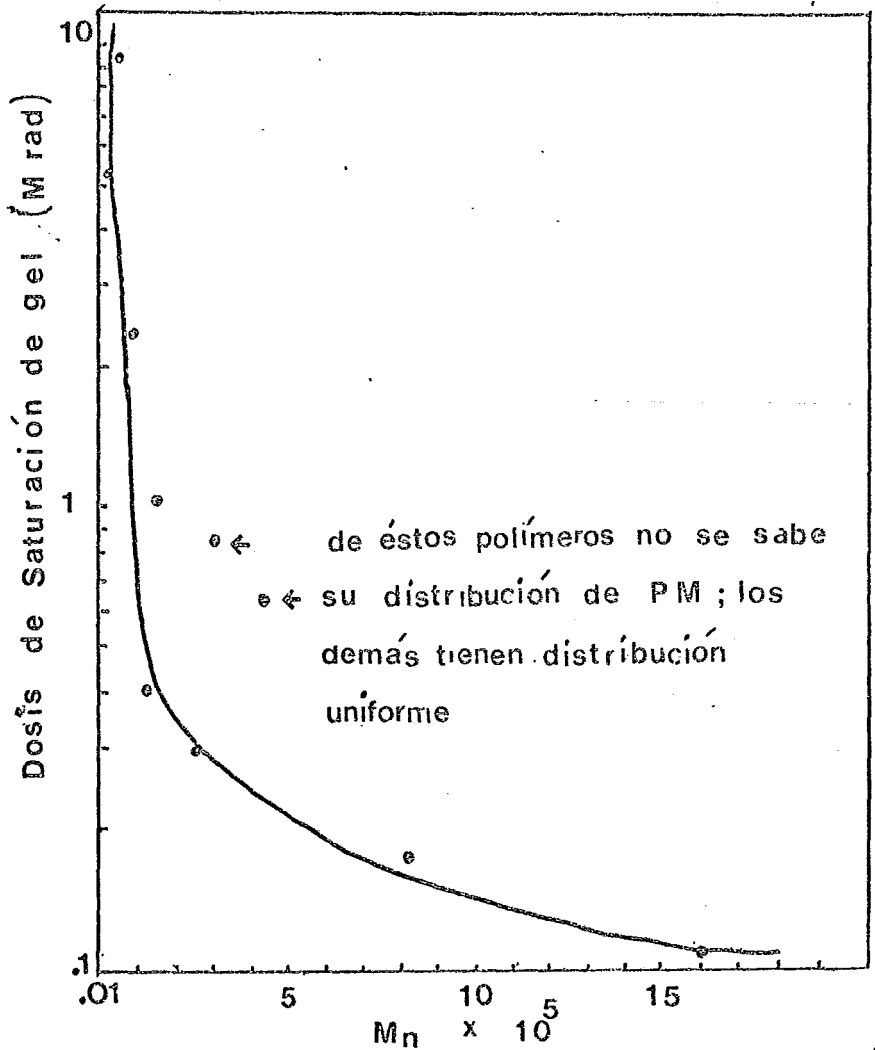


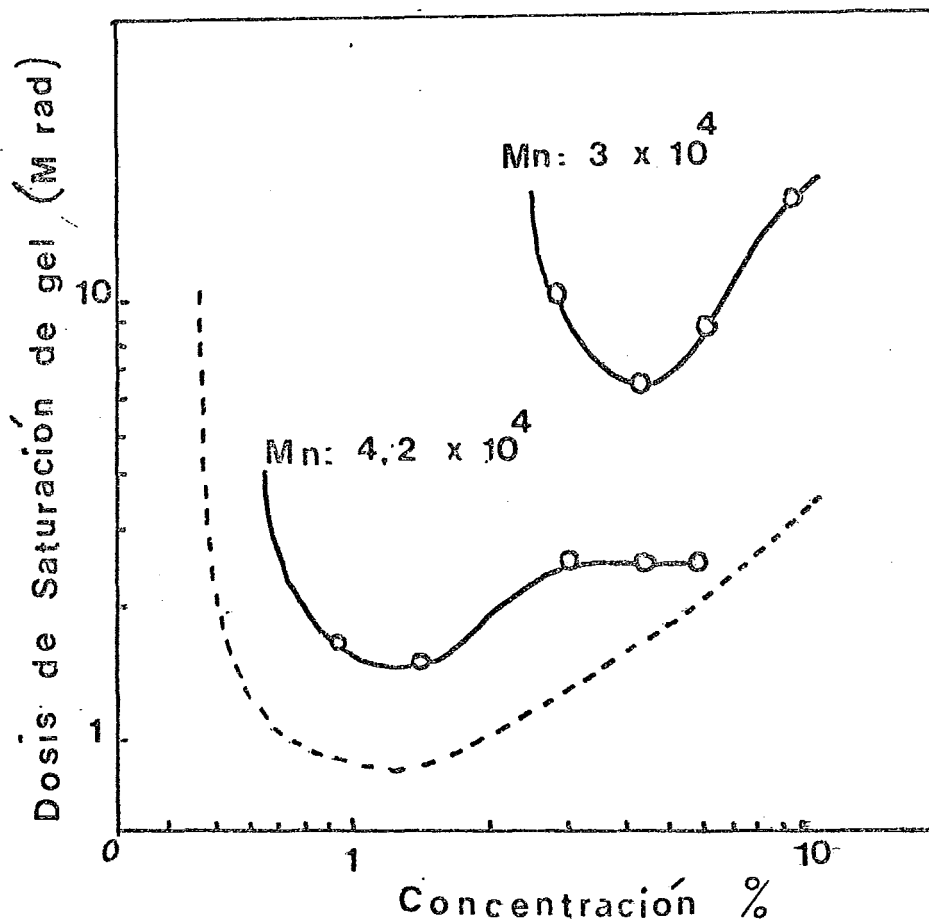
Figura 2.- Esquema probable de gelación

a) bajo Mn

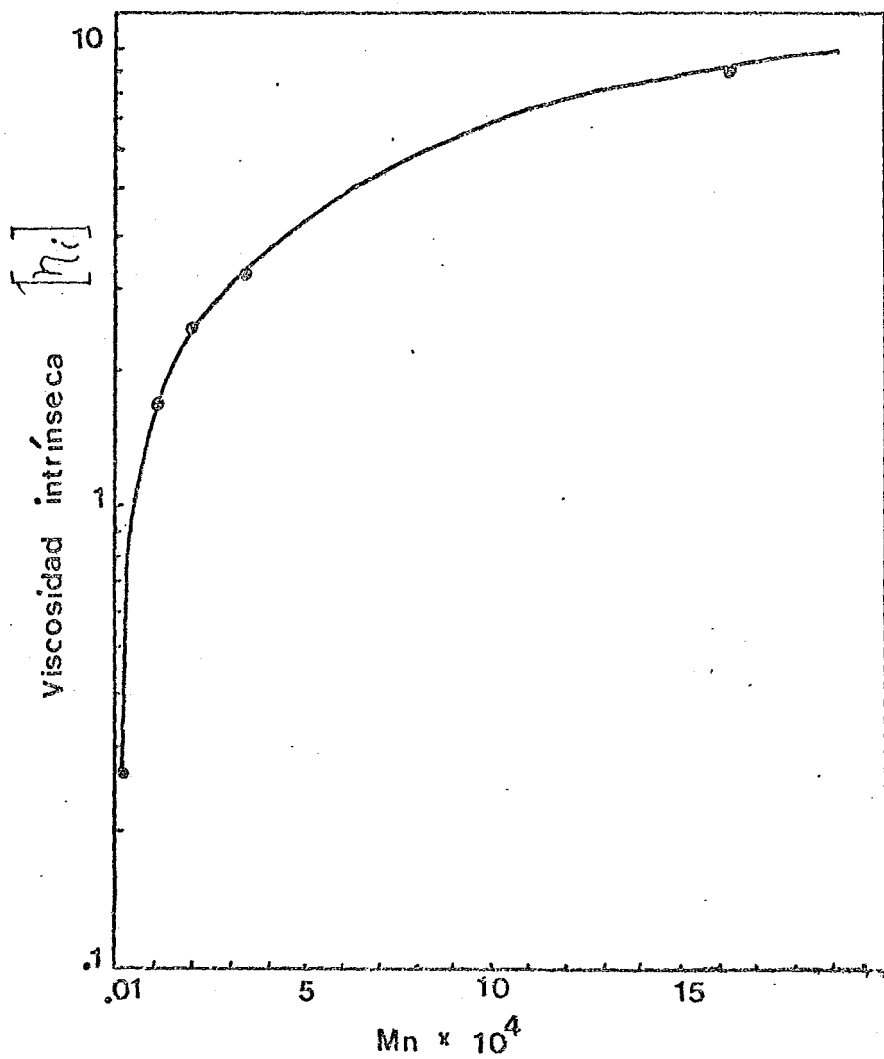
b) alto Mn



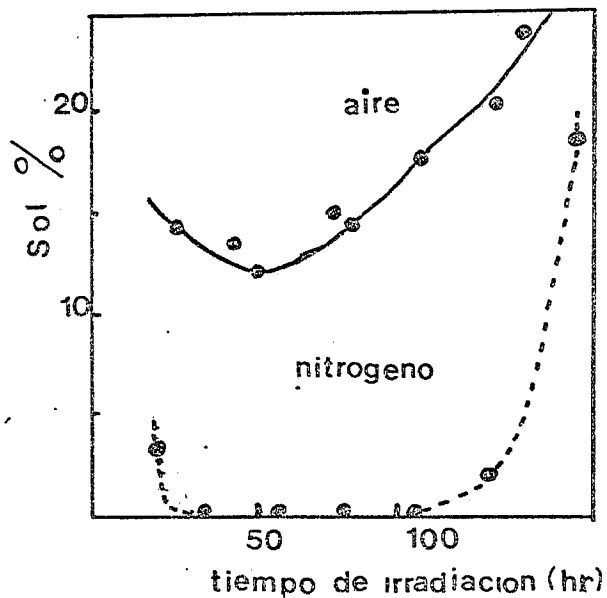
Grafica 1: Dosis de Saturación de gel vs
Peso molecular



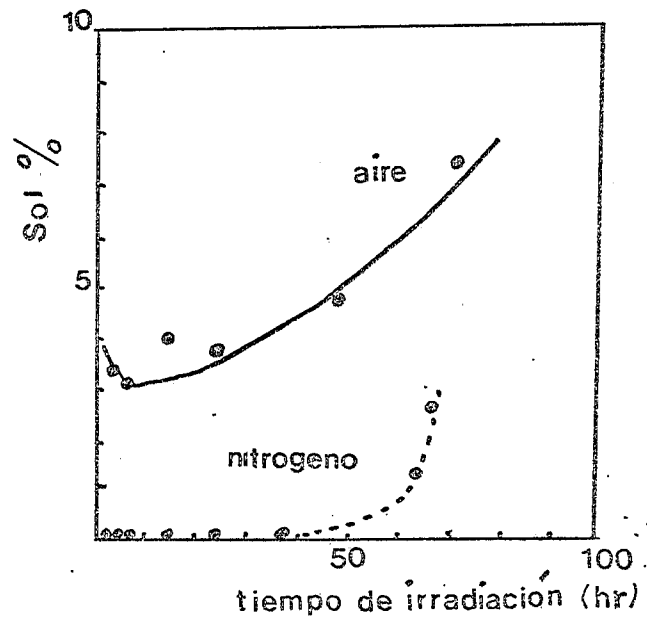
Grafica 2: Dosis de saturación de gel vs Concentración



Grafica 3 : Viscosidad intrínseca vs Peso molecular

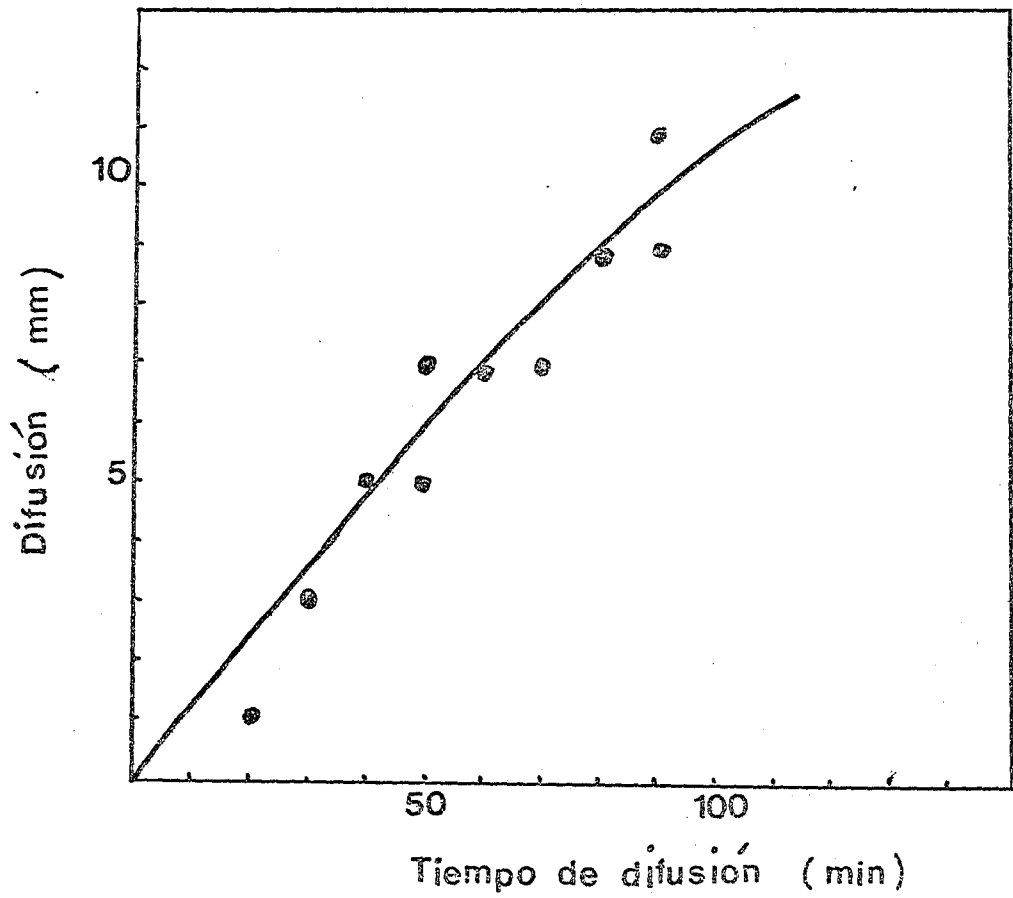


Mn 3×10^4
 concentración 6 %



Mn 148×10^5
 concentración 6 %

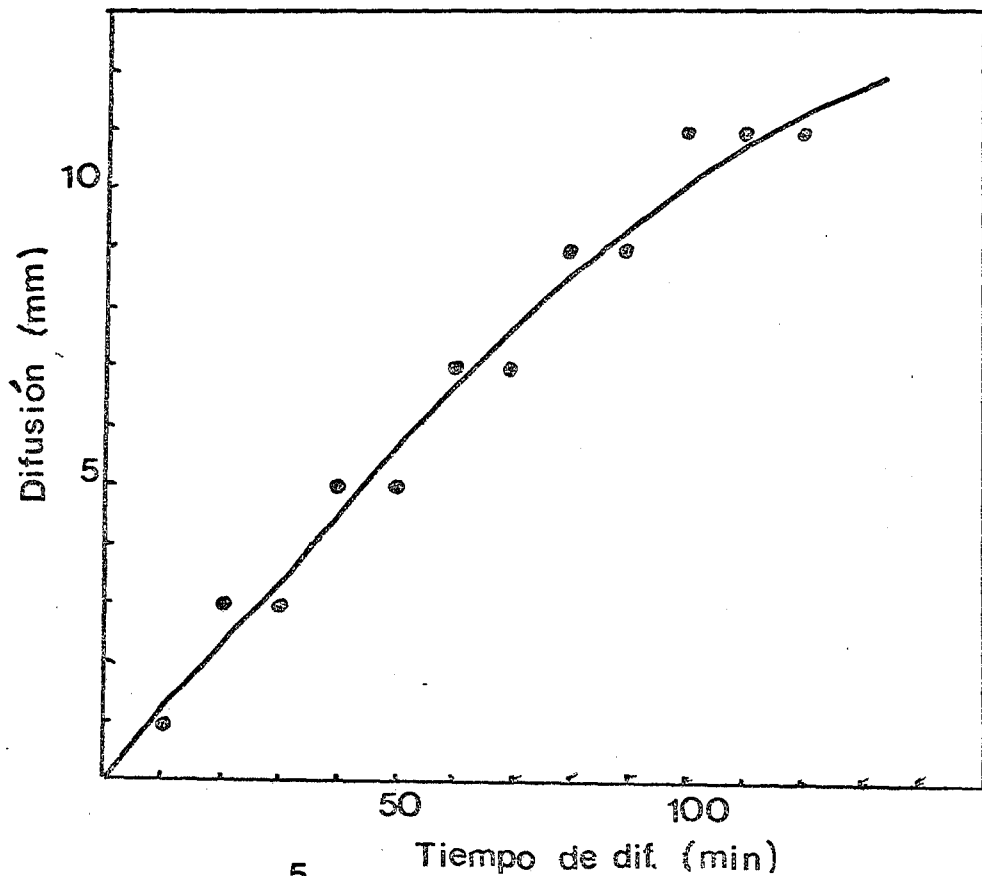
Grafica 4: Sol vs tiempo de irradiación



Mn 8,400

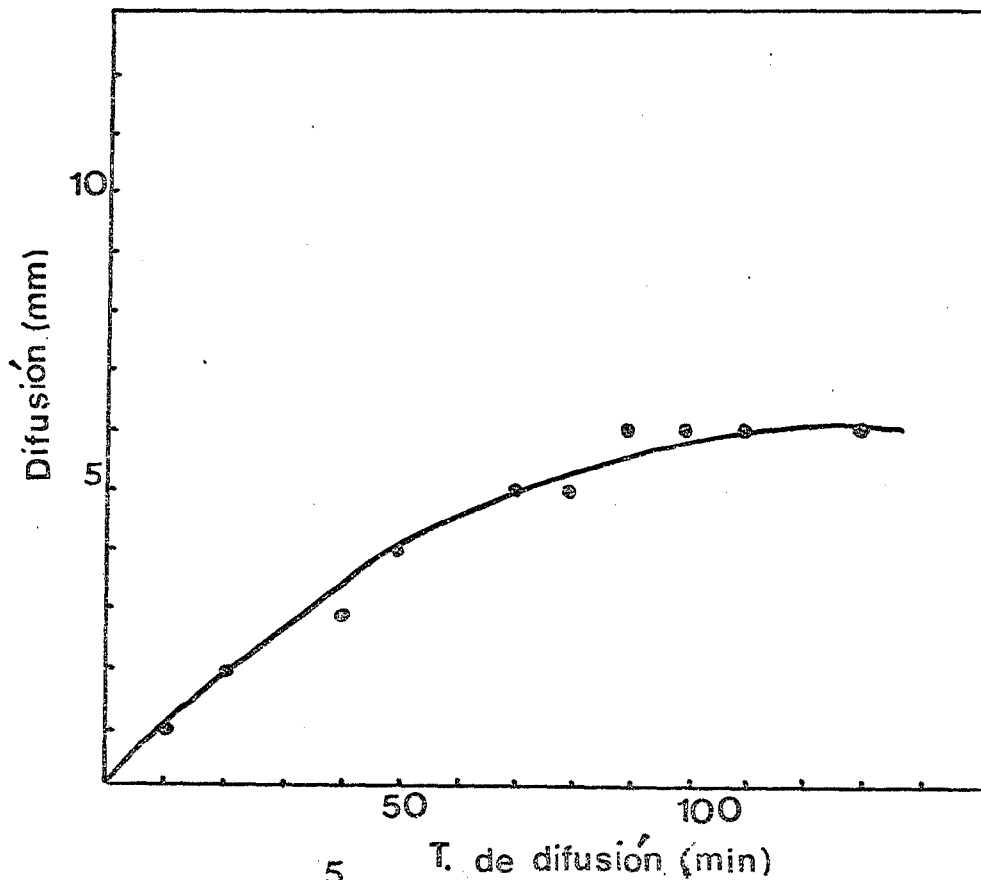
conc. 3 %

en dosis de saturación de gel



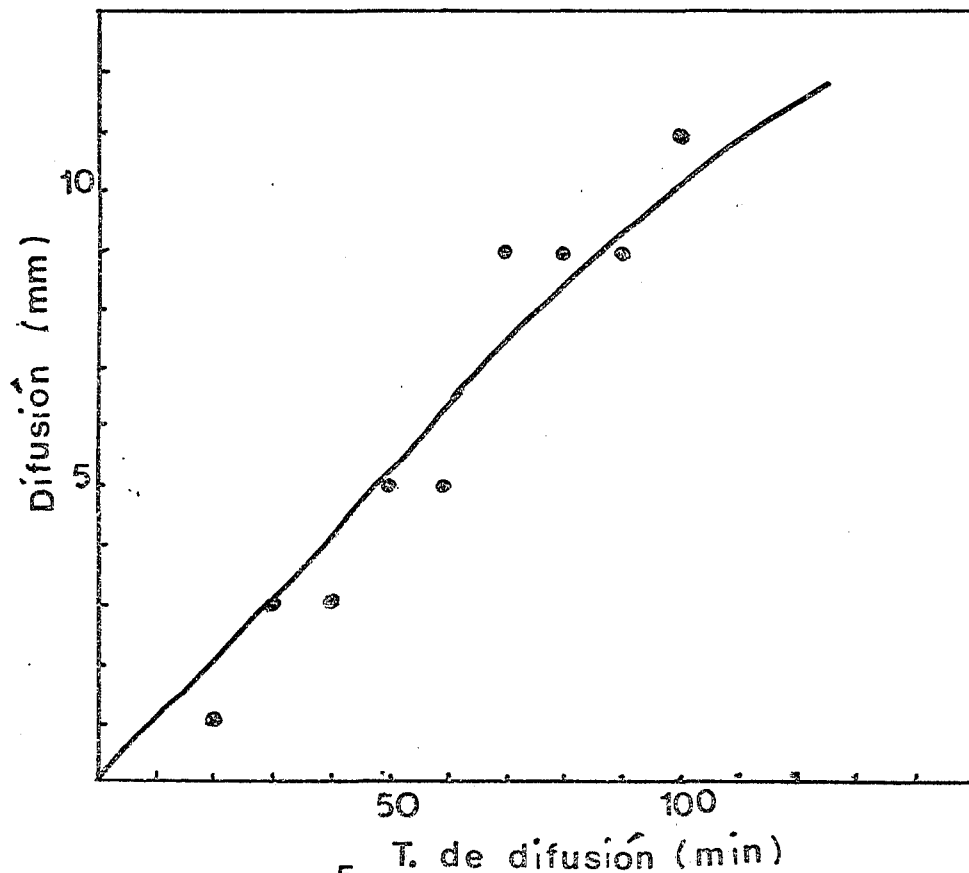
$M_n 14 \times 10^5$
 conc 3 %
 endosis de sat, de gel

Gráfico 4: Difusión vs Tiempo



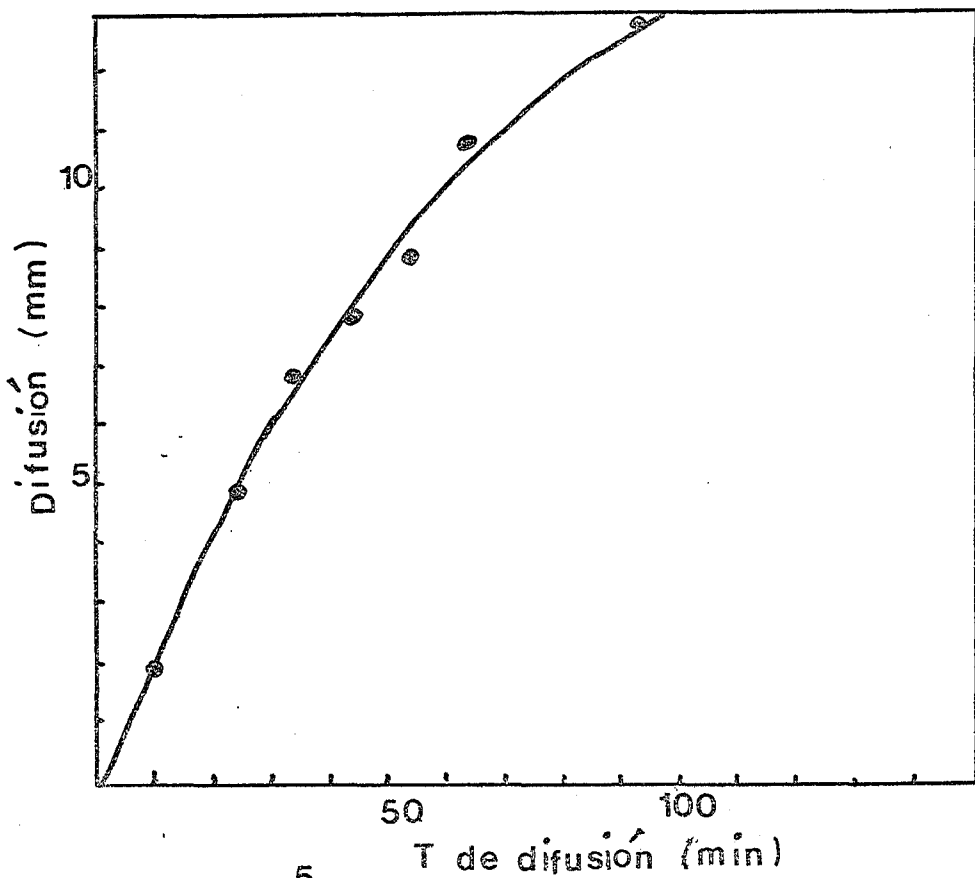
$M_n 148 \times 10^5$
 conc 3 %
 endosis de sat. de gel

Grafica 7: Difusión vs tiempo



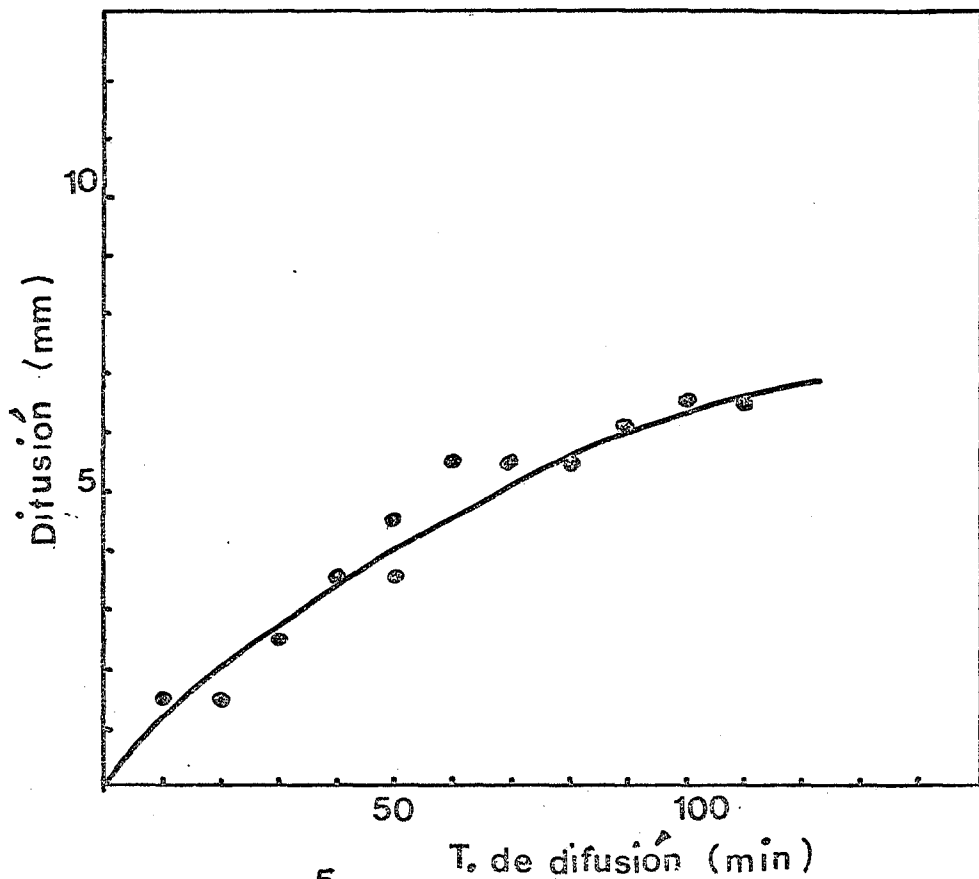
Mn 2.4×10^5
 conc. 3 %
 en dosis de sat. de gel

Grafica 8: Difusion vs Tiempo



Mn $3,6 \times 10^5$
 conc 3%
 endosis de sat. de gel

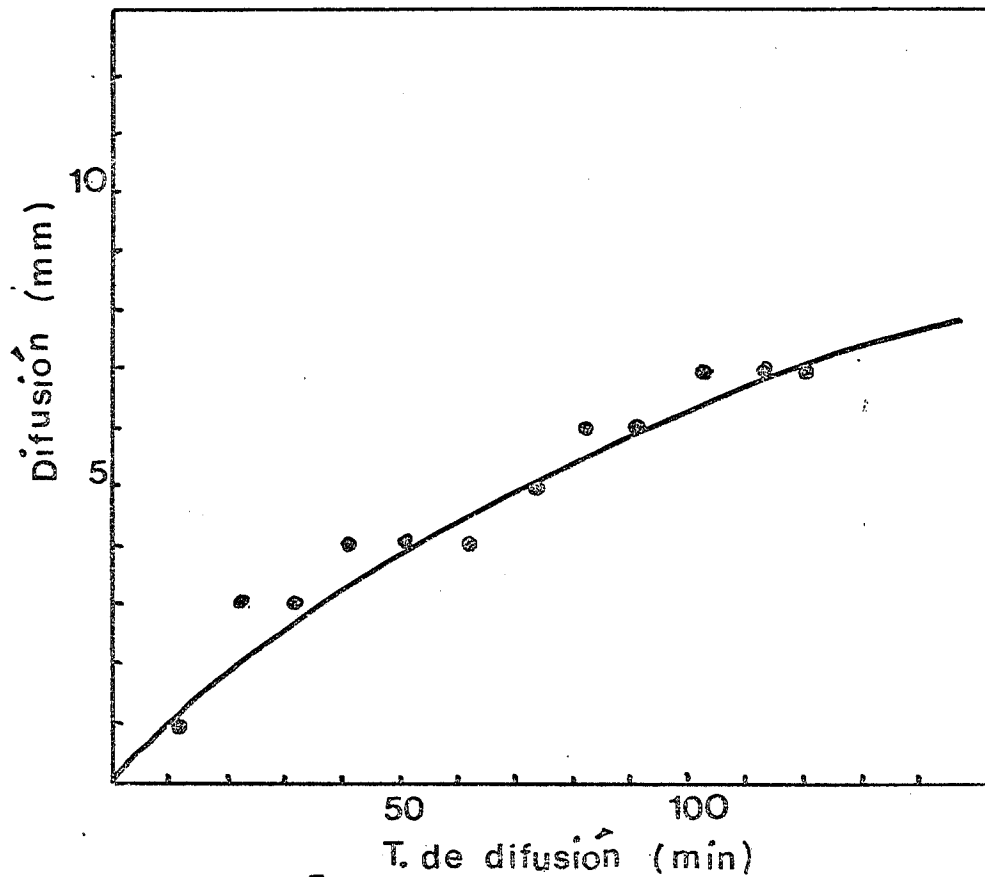
Grafica 9 : Difusión vs Tiempo



Mn 4.9×10^5
 conc. 3%

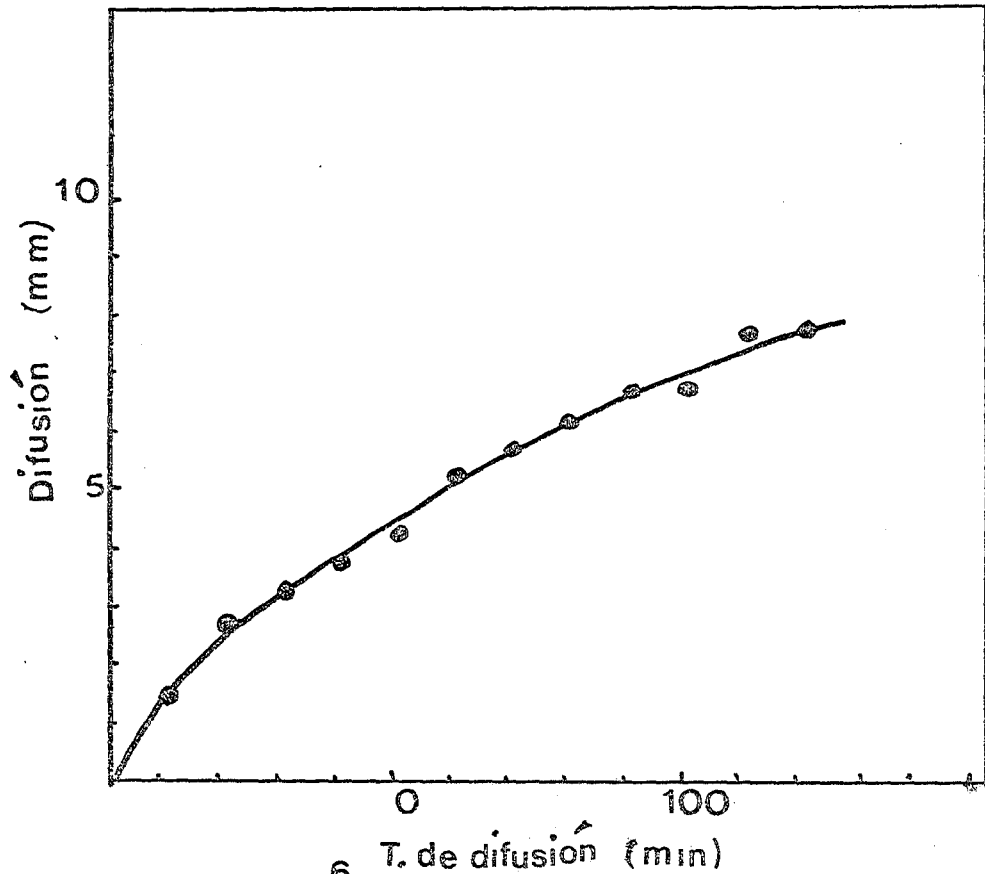
en dosis de sat. de gel

Gráfica 10 : Difusión vs Tiempo



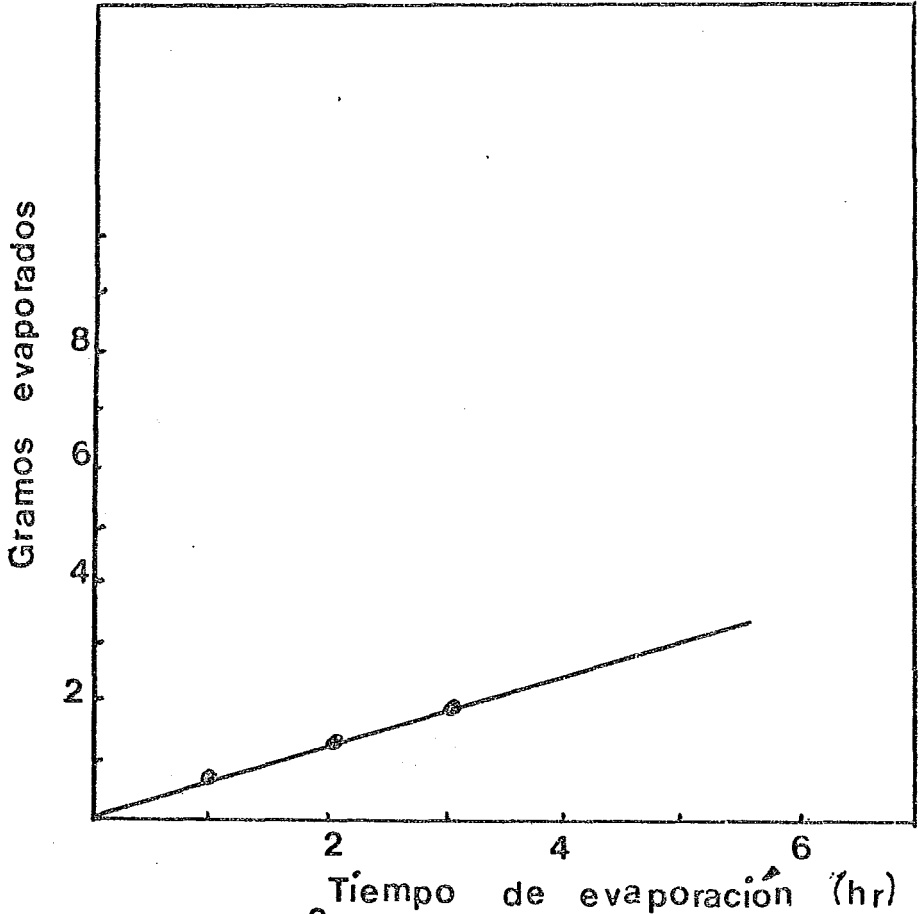
Mn 8×10^5
 conc. 3%
 en d. de sat. de gel

Gráfica 11: Difusión vs. Tiempo



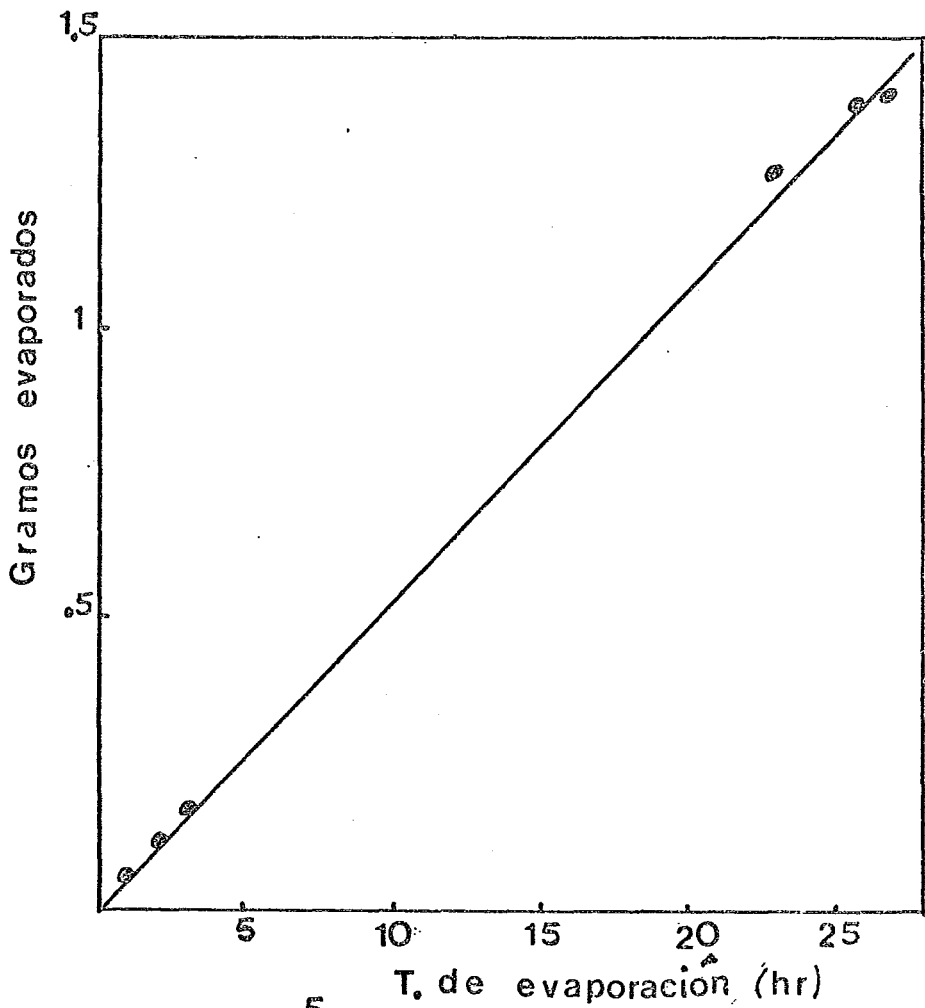
Mn $1,6 \times 10^6$
 conc. 3%
 en d. de sat. de gel

Fig. 10: Difusión vs. Tiempo



Mn 8.4×10^3
concentración 3%
en d. de sat. de gel

Grafica 13: Evaporacion vs Tiempo

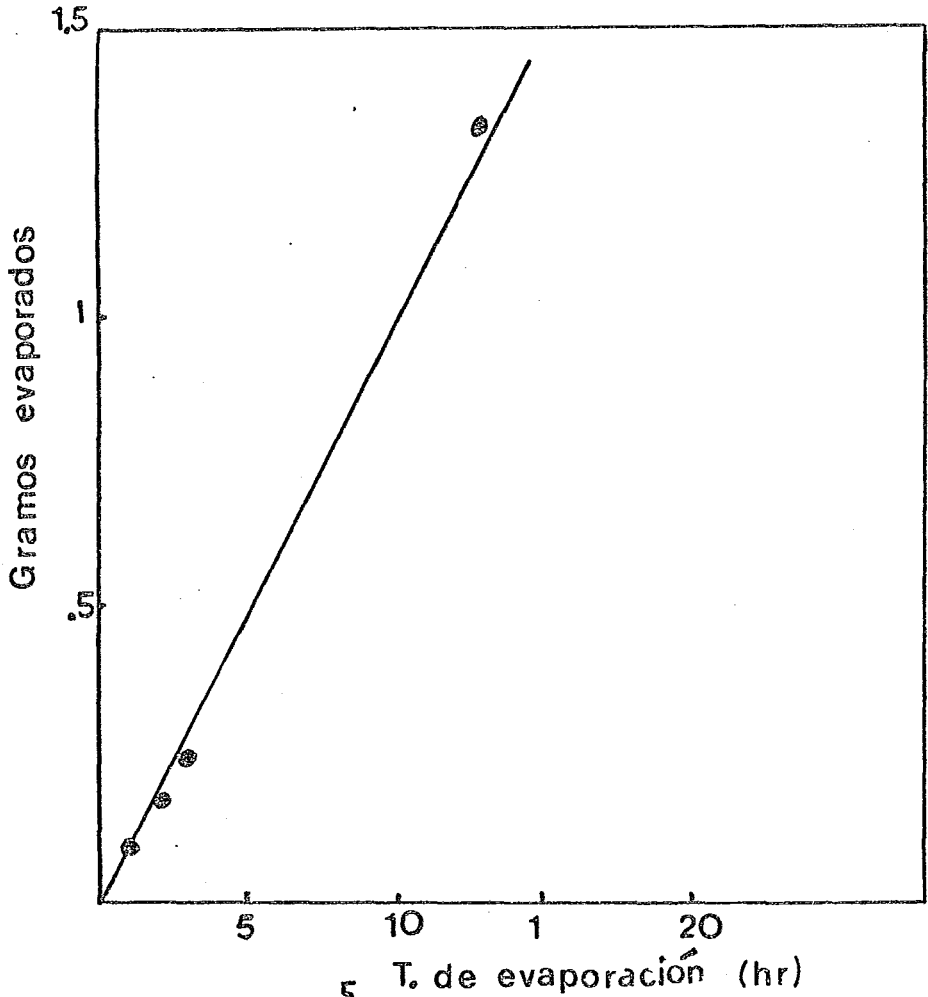


Mn $1,4 \times 10^5$

conc. 3%

en d. de sat. de gel

Grafica 14: Evaporación vs Tiempo

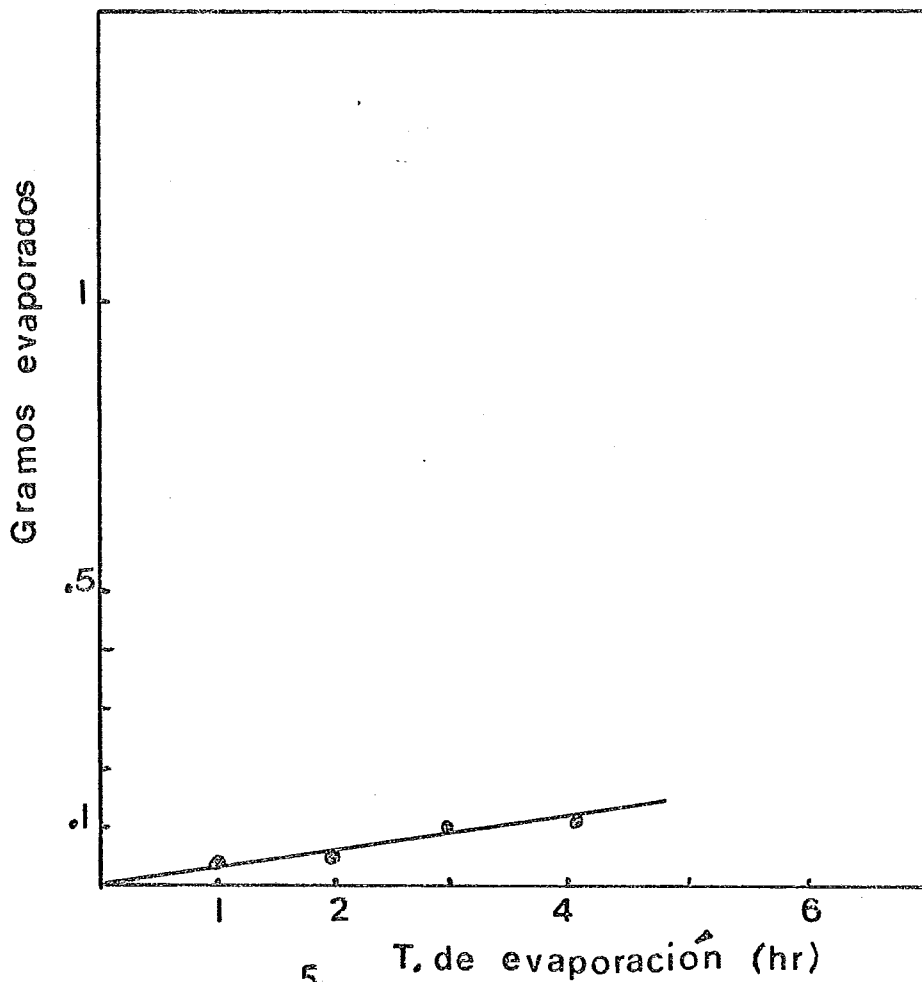


Mn 1.48×10^5

conc. 3 %

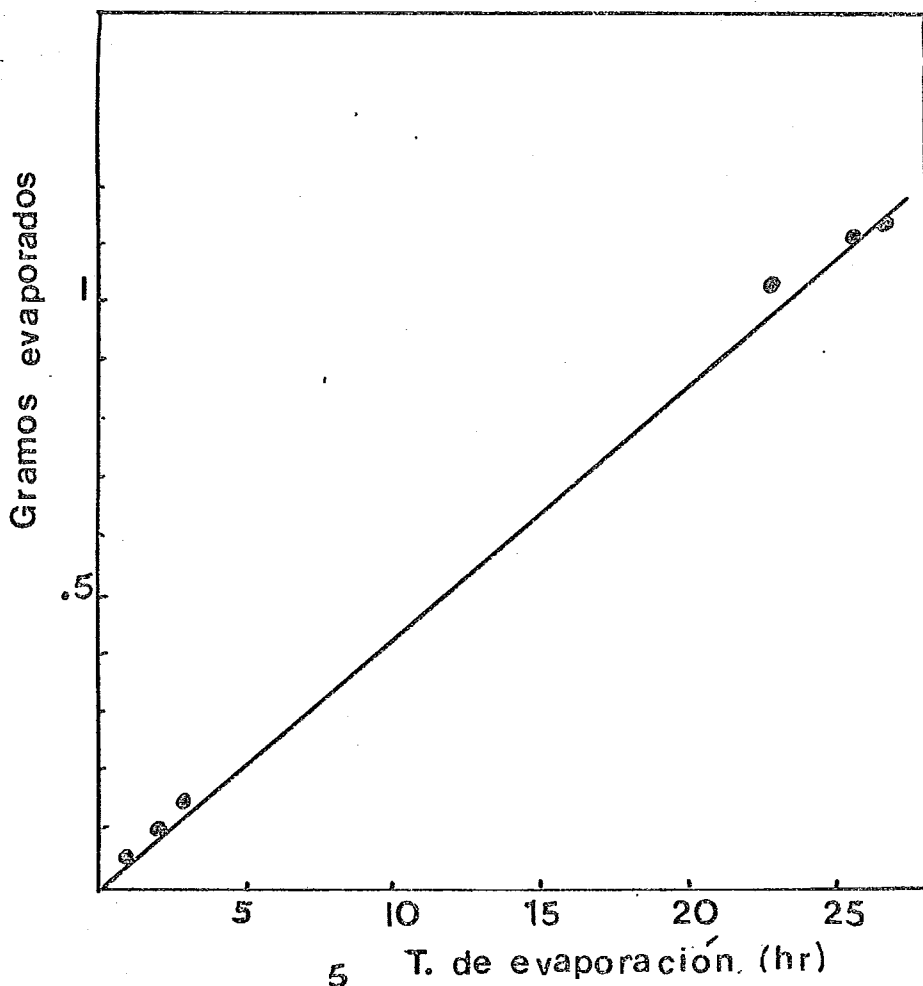
en d.de sat. de gel

Grafica 15: Evaporación vs Tiempo



Mn 2.4×10^5
conc. 3%
en d. sat. de gel

Grafica 16: Evaporación vs Tiempo

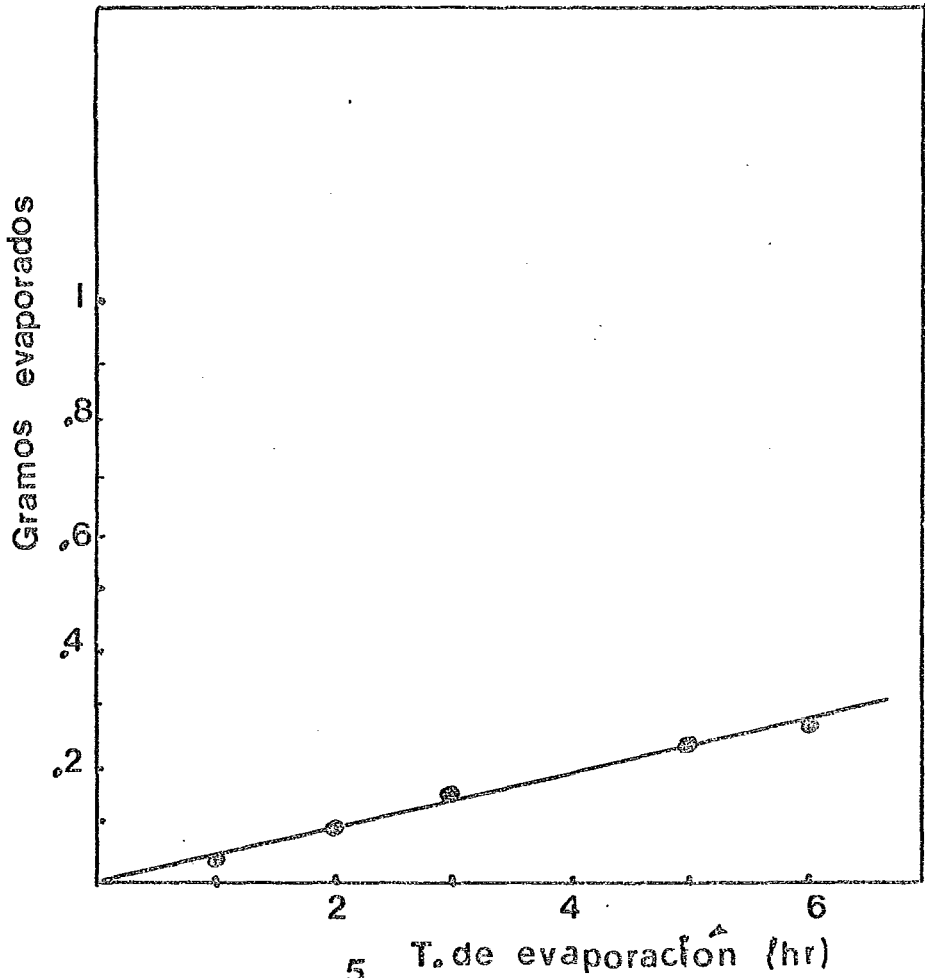


Mn $3,6 \times 10^5$

conc. 3%

en d. de sat. de gel

Grafica 17: Evaporación vs Tiempo

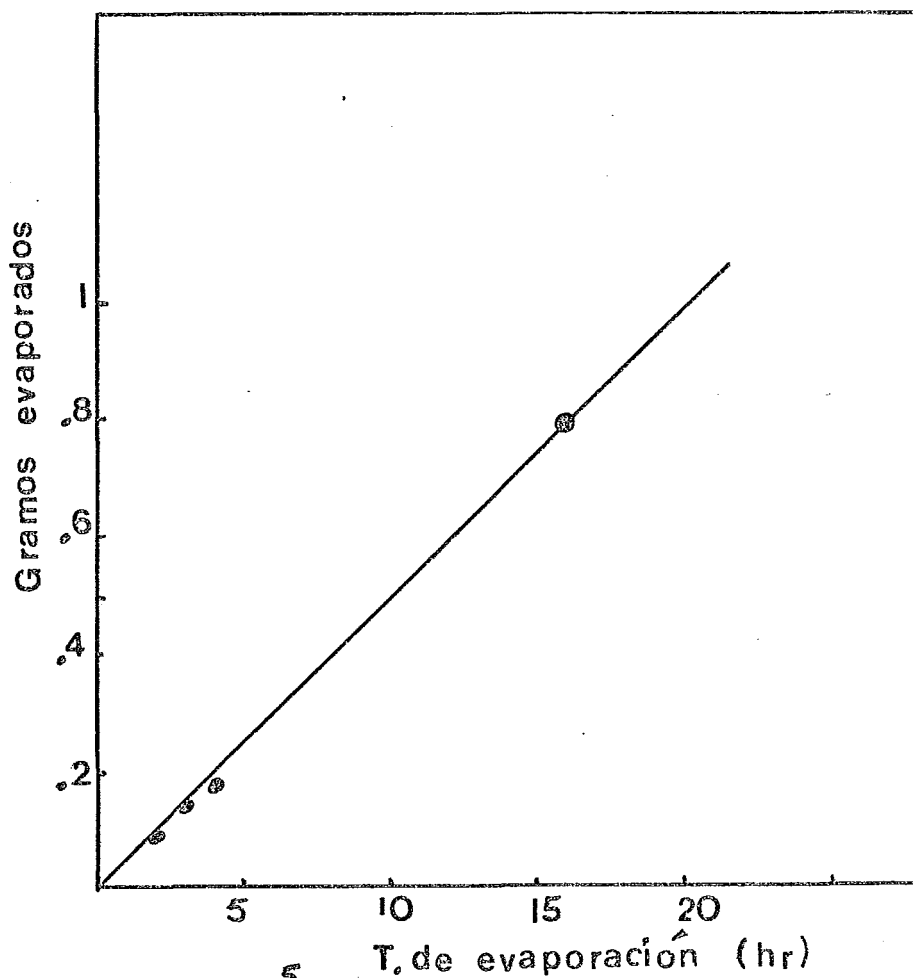


Mn 4.9×10^5

conc. 3%

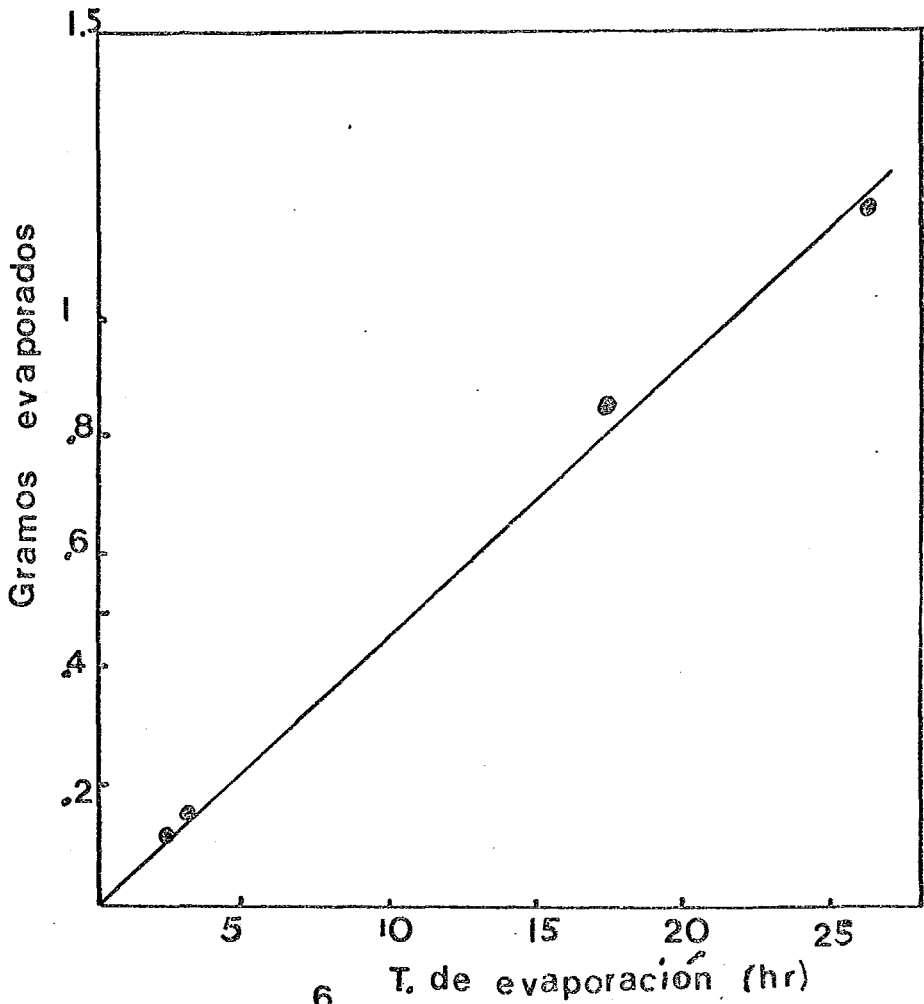
en d. de sat. de gel

Grafica 18: Evaporación vs Tiempo



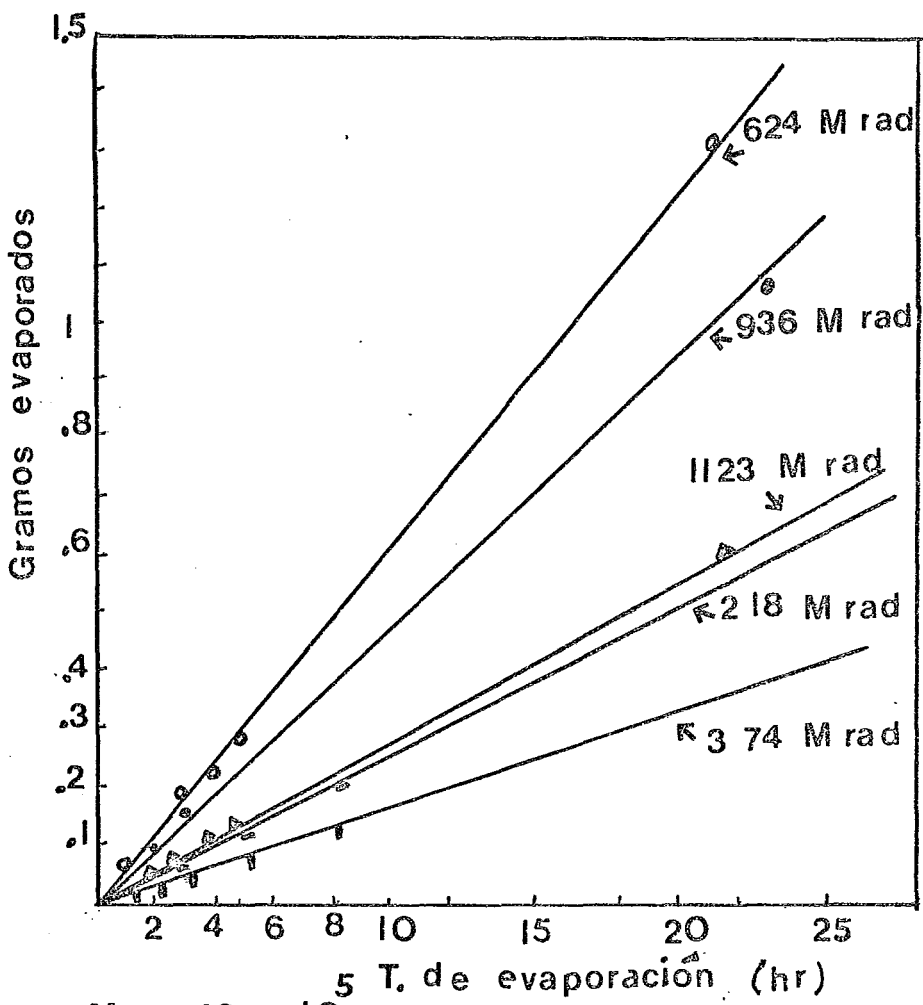
Mn 8×10^5
conc. 3 %
en d. de sat. de gel

Grafica 19. Evaporación vs Tiempo



Mn 1.6×10^6
 conc. 3%
 en d. de sat. de gel

Grafica 20: Evaporación vs Tiempo



Mn 1.48×10
conc. 6 %
en d. sat. de gel

Grafica 21: Evaporación Vs Tiempo

Bibliografija

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Chapiro, A. Radiation Chemistry of Polimeric Systems. John Wiley. New York. 1962
- 2.- Andrade, J. D. Editor, Hidrógeles for Medical and Related Applications. A.C.S. Symposium Series No. 31 (1976)
- 3.- Stevens, M. P., Polymer Chemistry an Introduction. Addison - Wesley publishing Co. Inc. New York. (1975)
- 4.- Billmeyer, F. W. , Textbook of Polymer Science. 2o.- Edition. John Wiley and Sons Inc. New York. (1971)
- 5.- Makhlis, F. A., Radiation Physis and Chemistry - of Polymers. John Wiley and Sons. New York - -- (1975)
- 6.- Charlesby, A. Atomic Radiation and Polymers, --- Pergamon Press. Oxford. 1960.

- 7.- Wilson, J.E., Radiation Chemistry of Monomers Polymers, and Plastics. Marcel Dekker Inc. - - New York (1974).
- 8.- Chmelir, M., Kunschner, a., Barthell, E., Viscosity Measurements on acrylamide Polymers in water and in Nonaqueous solvents. Preprints -- Makro Mains. Rep. Fed. de Alemania II, (807), 1979.
- 9.- Enciclopedia de Tecnología Química. Kirk - Olthmer . 1o.- edición en español. UTEHA. (1979).
- 10.- Navarrete, M., Cabrera, L. Introducción al estudio de los radioisótopos. 1a.- edición. Ediciones - del Sector Eléctrico. México (1979)
- 11.- Attix, F.H., Radiation Dosimetry. Vol II 2a. - - Edición. Academia Press. New York (1966)
- 12.- The Encyclopedia of X - rays and gamma rays. - - Clark, G. L. editor, Reinhold Publishing Co. - - New York (1963)

.....

13. - Introduction Manual of Gamma Cell - 200
Atómic Energy of Canada Limited.
14. - Loyola, V. M., Cambios inducidos por dosis variables de radiación gamma en mango manila para su preservación. Tesis Profesional. U.N.A.M. (1973).
15. - Shoemaker, P., Garland, W., Experimentos - de Físico - Química. 2o. - edición. Mc. Graw Hill Book Co. New York. (1968)
16. - Bellido, J.A. Apuntes de Macromoléculas. División de Estudios de Posgrado Fac. de Química 1978
17. - Brandup, J. Immergut, E.H., eds., Polymer - - Handbook, John Wiley and Sons. New York.(1974)
18. - Burillo, G. Ogawa, F. Hydrogel Formation of - - Polyacrylamide in Solution by Gamma Irradiation. enviado para su publicación a Die Makromolekulare Chemie. Mainz, República Federal de Alemania. - Mayo (1980).

- 19.- Burillo, A. G., Ogawa, T., Molecular difusión in hydrogels obtained by gamma - ray irradiation. Preprints Makro Mainz III, (1597), 1979. Rep. - Fed. de Alemania.
- 20.- Alexander, P., Charlesby, A. J. Polymer Sci., 23, 355, (1957).
- 21.- Mori, M., et al. Synthesis of an ammine, carbonate series of cobalt (III) complexes. Bull. Chem. Soc. Japan 29, 883, 1956