

109  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CARACTERIZACION DEL POLIMERO  
ESTIRENO-BUTADIENO CON PERSPECTIVAS  
BIOMICICAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

ALBERTO RODOLFO NAVARRO BARRAGAN



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1993



## **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 está 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.

## INDICE

RESUMEN	I
CAPITULO I. INTRODUCCION	1
-Objetivos	8
CAPITULO II. ASPECTOS FUNDAMENTALES DE BIOCMPATIBILIDAD DE MATERIALES	9
CAPITULO III. CARACTERISTICAS DE HULES COMERCIALES ESTIRENICOS	14
-Polimerización	17
-Morfología	20
-Propiedades	25
-Fuente comercial	30
-Aplicaciones	31
CAPITULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
-Pruebas efectuadas antes de ser sometidos al suero	32
-Microscopía electrónica de barrido	33
-Microscopía electrónica de transmisión	35
-Absorción atómica	37
-Infrarrojo	38
-Cromatografía de permeación en gel	39
-Pruebas efectuadas después de seis meses	40

<b>CAPITULO V.</b>	<b>DISCUSION DE RESULTADOS</b>	<b>41</b>
	-Microscopía electrónica de barrido	42
	-Microscopía electrónica de transmisión	51
	-Absorción atómica	55
	-Infrarrojo	62
	-Cromatografía de permeación en gel	68
<b>CAPITULO VI.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>70</b>
	-Sugerencias para trabajos futuros	72
<b>REFERENCIAS</b>		<b>73</b>

## RESUMEN

La caracterización se llevó a cabo para dos muestras de polímero, A y B, las cuales están compuestas de 30 y 40% de estireno, respectivamente, según datos proporcionados por Industrias Negromex, quienes son los fabricantes. El trabajo, se realizó en dos etapas fundamentales: la primera incluye un análisis de las muestras antes de ser sometidas a suero fisiológico, y la segunda, se refiere al análisis de las muestras después de permanecer por un período de seis meses en el suero.

Durante la primera etapa, se llevaron a cabo pruebas de microscopía electrónica de barrido y transmisión, absorción atómica, polarografía e infrarrojo, para ambas muestras, y cromatografía de permeación en gel únicamente para la muestra de polímero B.

En la segunda etapa, se realizaron pruebas de microscopía electrónica de barrido y transmisión, absorción atómica e infrarrojo, para ambas muestras.

Posteriormente, se procedió a la interpretación de los resultados obtenidos en cada etapa, para cada una de las muestras, de esta manera, pudimos llegar a las conclusiones del trabajo.

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

Conforme transcurren los años, los seres vivos van sufriendo ciertas modificaciones. Aunque muchos factores responsables del envejecimiento no son muy claros, las consecuencias si lo son. Nuestros dientes comienzan a causar problemas y tienen que ser removidos, los huesos se vuelven frágiles y se rompen, la capacidad de ver y oír disminuye y puede perderse por completo, la artritis comienza a causar estragos en las articulaciones, el bloqueo dentro del sistema circulatorio es cada vez mayor y el corazón pierde el control de su ritmo de bombeo vital o sus válvulas llegan a tener fallas. Aparecen tumores casi aleatoriamente en huesos, en la piel y en órganos vitales. Por si todo esto fuera poco, hemos adquirido la capacidad suficiente para mutilar, romper, triturar y desfigurar el cuerpo humano con armas y herramientas poderosas, así como cuando practicamos algún deporte.

Como consecuencia de estas causas naturales y no naturales, cerca de 3 millones de partes artificiales son implantadas a individuos anualmente en los Estados Unidos (1). Se incluyen más de 50 implantes diferentes hechos de más de 40 materiales diferentes y sus combinaciones. El reto en el campo de los biomateriales se encuentra en que los implantes reemplacen tejidos vivientes cuyas propiedades son el resultado de millones de años de evolución. Dichos tejidos tienen la capacidad de crecer y regenerarse. Por lo tanto, el área de los biomateriales representa un compromiso con el cuerpo humano, así como un interesante reto científico.

Los biomateriales son considerados materiales usados en medicina para interactuar con sistemas biológicos. Entre ellos se encuentran el tradicional acero inoxidable, titanio, polietileno, polimetilmetacrilato, hidroxapatita, polímeros modificados, cerámicas, así como uno de los pioneros y de gran importancia como es el hule natural.

Cerca del 80% del hule empleado en medicina es hule natural, mientras que la mayoría del 20% restante son siliconas. La toxicidad marginal del hule natural en células vivas ha estado por mucho tiempo bajo escrutinio (2). Algunos estudios reportan efectos tóxicos severos en células al ser sometidas a equipo médico fabricado con hule natural, como son jeringas y componentes para el uso de la administración intravenosa. Dichos efectos originan ya sea la desaparición de células vivas, deformación, o simplemente detienen su desarrollo.

En consecuencia, muchas empresas dedicadas a la fabricación de este tipo de materiales han tenido que hacer pruebas de biocompatibilidad en laboratorio debido a la variedad importante del hule natural. Sin embargo, la mayoría no aprueba estos exámenes. Los costos de manufactura se ven incrementados con este tipo de pruebas. Además, el costo de los constituyentes del material, así como los costos involucrados en etapas de lavado para remover residuos, nos llevan a pensar que no sería nada extraño que las empresas involucradas opten por un material alternativo.

La venta de todo tipo de termoplásticos elastómeros ha venido creciendo en términos generales a un ritmo de 8% anual (2). Específicamente, en el mercado médico, el uso de este tipo de materiales proyecta un crecimiento anual entre 1987 y 1992 del 11% (2). Existen seis tipos de termoplásticos elastómeros

comercialmente disponibles (2):

a) Mezclas poliolefinicas. Los termoplásticos elastómeros olefinicos son mezclas de termoplástico poliolefinico (usualmente polipropileno o polietileno (2)) y etileno-propileno. Presentan gravedad específica baja, entre 0.8 y 1. Pueden ser usados a temperaturas que van de -40 a 125°C. La resistencia a fluencia en líquidos no polares es buena, sin embargo, la resistencia a los aceites es pobre.

b) Poliuretanos termoplásticos. Estos termoplásticos resistentes a la abrasión son producidos por una reacción de polimerización por condensación de di-isocianato junto con polieter y glicol poliester. Tienen una gravedad específica de 1.14 a 1.20 (2); temperaturas de uso entre -55 y 125°C. Presentan buena resistencia al aceite y pobre al agua. El moldeo por inyección de estos termoplásticos es posible, así como la extrusión y el proceso de capa de soplado, siempre y cuando el material se encuentre completamente seco. Este tipo de termoplástico es ampliamente usado en la fabricación de catéteres, bolsas receptoras de sangre, tubería, cortinas para cirugía, guantes desechables, bulbos de succión y almohadillas hipotérmicas.

c) Copolímeros estirénicos de bloque. Estos polímeros de bloque tienen un segmento rígido compuesto de poliestireno, y un segmento elástico compuesto ya sea de polibutadieno, poliisopreno, etileno-butileno o etileno-propileno. Los copolímeros lineales de 3 bloques son los más usados. Tienen una gravedad específica de 0.9 a 1.1 (2). El intervalo de temperatura de servicio es de -70 a 100°C. Los termoplásticos elastómeros estirénicos se utilizan para la fabricación de productos médicos que no requieren de autoclave (exposición a vapor vivo con temperaturas entre 125 y 135°C). Como ejemplo de estos productos



se encuentran máscaras y tapones.

d) Termoplásticos copoliéster. Se trata de copolímeros de bloque formados por uniones de éter y éster; presentan una gravedad específica de 1.1 a 1.3 (2). La temperatura de servicio es de -55 a 145°C. Estos termoplásticos presentan resistencia a la tensión y un poder de recuperación elástica más bajo que el hule. La sensibilidad a la humedad puede convertirse en un problema. Se requiere de un tratamiento de secado antes de ser procesado. Es común dentro de este grupo de termoplásticos, el moldeo por inyección, el moldeo por soplado, extrusión y moldeo rotacional. Los termoplásticos copoliéster son usados como conectores de cuatro vías, bombas de infusión y resucitadores. Su alta dureza limita el uso para aplicaciones rígidas; normalmente este tipo de termoplásticos no reemplaza al hule natural.

e) Poliamidas termoplásticas. Estos materiales son los más costosos. Las uniones entre amida y éster producen una gravedad específica de 1 a 1.2 (2). Una característica importante de este tipo de material es su alta temperatura de servicio y su resistencia a los solventes.

f) Aleaciones elastoméricas. Dentro de las seis categorías de termoplásticos elastómeros, las aleaciones elastoméricas han tenido el crecimiento más fuerte. Estas aleaciones han logrado reemplazar al hule natural. Cuando la aleación elastomérica seleccionada ha sido utilizada, la esterilización por cualquier método no decolora el producto. Existe una nueva tubería, más ligera, hecha por extrusión-corrugación. Además, las paredes de la tubería están diseñadas de manera que no se colapsen, con la opción a ser desechable. También pueden ser fabricadas caretas y covertedores a precios muy bajos; su alta permeabilidad permite que la humedad circule lejos de la superficie de la piel

y ayuda así a crear un ambiente en el cual no se fomente el crecimiento de bacterias.

Por otro lado, la fabricación de termoplásticos elastómeros específicos para aplicaciones médicas, puede llegar a ser un negocio riesgoso. Frecuentemente, después de que la ingeniería de desarrollo del producto ha sido capaz de identificar al termoplástico elastómero, con propiedades físicas que permiten conocer las necesidades del diseño, resulta que el material, o presenta problemas de componentes tóxicos, o inconvenientes en cuanto al proceso para la obtención de una forma deseada.

Sin un conocimiento preliminar de la biocompatibilidad y la procesabilidad del material, el proceso de selección puede ser costoso y frustrante. Como consecuencia, muchos ingenieros han decidido especificar silicona, así como elastómeros termoestables aún en aquellas aplicaciones médicas que no requieren del uso de materiales termoestables. Por lo tanto, muchas de las ventajas que representa el usar termoplásticos elastómeros son sacrificadas como resultado. A pesar de ello, los termoplásticos elastómeros siguen sorprendiendo por su amplia variedad de aplicaciones médicas.

El mercado de suministro médico total en 1987 representó 14.97 billones de dólares, y se espera un crecimiento anual de 15 a 20% hasta 1992 (3). Los 14.97 billones incluyen jeringas, catéteres y suministro clínico de laboratorio. Si incluimos equipo y dispositivos, entonces el mercado total se incrementará a 26 billones de dólares, de los cuales 5.3 billones se estiman exclusivamente para el mercado de suministro médico total (3). En base a los datos mostrados anteriormente, las empresas encargadas del suministro de termoplásticos elastómeros encuentran cada vez más atractivo el mercado médico. El hecho de

reemplazar los hules termoestables por termoplásticos elastómeros se fundamenta en tres puntos principales (3):

- a) La flexibilidad de diseño y procesabilidad de los termoplásticos elastómeros.
- b) Pureza de los termoplásticos elastómeros.
- c) Costo del material.

Cualquiera de los factores anteriores, o la combinación de ellos, puede llevar a la reducción del costo total del producto, y como consecuencia, los termoplásticos elastómeros tendrán dentro del mercado médico un lugar superior al de los hules termoestables tradicionales.

Los termoplásticos elastómeros, pueden ser procesados en cualquier equipo en donde se trabajen materiales termoplásticos. Tales equipos incluyen máquinas de moldeo estandar por inyección con diversos tipos de equipo de extrusión. Por otro lado, los materiales termoestables requieren de un equipo de vulcanización especial y no pueden ser manejados por cualquier persona, se necesita gente con conocimientos en ingeniería de termoplásticos. La comodidad que representa la procesabilidad de los termoplásticos elastómeros, al usar equipo convencional para materiales termoplásticos, ofrece la oportunidad de fabricar equipo en un lugar pequeño, sin mayores complicaciones.

Actualmente, los fabricantes de productos médicos pueden disfrutar de las ventajas que ofrecen los termoplásticos sobre los hules termoestables en cuanto al procesamiento. Entre ellas se encuentran (3): fabricación mucho más rápida, maquinaria convencional, mínimo de aditivos requerido y su capacidad para reutilizarlo, entre otras. Existen numerosos aditivos químicos, así como rellenos, los cuales son agregados a la goma de hule con el objeto de formar uniones cruzadas, además de proporcionar

las propiedades necesarias para formar los hules termoestables. Lo anterior, requiere de procesos catalíticos, los cuales ocasionan problemas a los que frecuentemente se enfrentan los hules termoestables en aplicaciones biomédicas. Por ejemplo, cuando se hacen pruebas a cultivos celulares, cierta formulación de hule termoestable es utilizada como control positivo ya que los extractos de otro tipo de formulaciones no aprobarían las pruebas de citotoxicidad.

En consecuencia, la industria médica tiene que enfocar un área de proceso para lavar y remover extractos de hule termoestable sobre la superficie para reducir la toxicidad de estos materiales a niveles aceptables. El proceso de lavado y extracción antes mencionados, incrementan substancialmente los costos del material termoestable final. La limpieza de los termoplásticos elastómeros, en cuanto a toxicidad, hace evidente la superioridad de estos materiales en aplicaciones médicas. Después de su fabricación, no es necesario lavar los termoplásticos elastómeros, ya que en muchos casos habrán de pasar las pruebas de toxicidad sin ningún problema.

OBJETIVOS

- Determinar la biocompatibilidad de algunos polímeros de ingeniería.
- Desarrollar la tecnología necesaria para fijar la coexistencia, de los materiales en estudio, en un ser vivo.
- Experimentar con diversas técnicas instrumentales, para posteriormente, comparar entre ellas.
- Sentar las bases de una regulación.

## CAPITULO II

### ASPECTOS FUNDAMENTALES DE BIOCMPATIBILIDAD DE MATERIALES

Cualquier tipo de material, incluyendo los termoplásticos elastómeros, deberá someterse a ciertos requerimientos clínicos para que posteriormente pueda ser considerado como un producto médico. Dichos requerimientos se encuentran, por encima y más allá, de los criterios de desempeño funcional normales que cualquier producto no médico debe conocer.

Es importante hacer notar, que las pruebas del producto médico deberán realizarse con el producto final, lo cual significa que los materiales que hayan podido pasar las pruebas hechas antes de ser procesados, no necesariamente aprobarán las pruebas como producto final, debido a cambios originados durante el proceso de los materiales. Este es un punto predominante, en la etapa de desarrollo del producto para la selección de materiales, sin embargo, esto no ocurre en las agencias reguladoras las cuales controlan la entrada del producto al mercado. Por esta razón, las compañías médicas llevan a cabo pruebas médicas internas, y de esta manera, toman unicamente como complemento las pruebas médicas mínimas hechas por los proveedores.

Para aplicaciones médicas, todos los termoplásticos elastómeros deberán ser capaces de resistir uno o más ciclos de esterilización, dependiendo del producto y de las aplicaciones para las cuales se destinen. En muchos casos, existen problemas de decoloración, así como pérdida de recuperación, debido en muchas ocasiones, a los sistemas estabilizadores empleados en los materiales.

A pesar de que muchas compañías utilizan frecuentemente gas de óxido de etileno para llevar a cabo la esterilización, algunas otras compañías médicas están esterilizando por radiación, para estar lo más seguro posible de que el proceso se ha llevado a cabo, además de resultar más económico (3).

Sin embargo, en los hospitales los productos se re-esterilizan bajo condiciones de autoclave, las cuales muchos termoplásticos elastómeros no toleran. Como consecuencia, los fabricantes de productos médicos han decidido agregar una advertencia en la envoltura de los productos médicos que no puedan re-esterilizarse, lo cual acarrea un aumento en el costo del producto. Por lo tanto, es deseable que cualquier termoplástico elastómero pueda someterse a todas las condiciones de esterilización posibles.

Por otro lado, el requisito más severo para los termoplásticos elastómeros, formulados para aplicaciones médicas, sigue siendo que no sean tóxicos, además de la biocompatibilidad (4). Algunas compañías fabricantes de termoplásticos elastómeros, a través de sus esfuerzos en el desarrollo tecnológico, se han preocupado por escoger materiales componentes con toxicidad biológica conocida. Este acercamiento las ha forzado a eliminar componentes que mostraban muchos potenciales, debido a que también presentan problemas de toxicidad. Esto, de alguna manera ha obligado a las empresas interesadas a utilizar materiales componentes con pureza muy alta. La llegada de los análisis químicos de materiales componentes, resulta ser una parte esencial para asegurarnos de la biocompatibilidad de los termoplásticos elastómeros. En consecuencia, es posible para los proveedores de materiales que incluyan pruebas de biocompatibilidad desde el inicio del desarrollo del producto.

Los termoplásticos elastómeros formulados para aplicaciones médicas deben ser estables hidrolíticamente. Muchas de las aplicaciones de estos materiales involucran exposición en sangre y otros fluidos biológicos. La esterilización por vapor, mencionada anteriormente, constituye uno de los esfuerzos ambientales más severos relativos a la hidrólisis. Muchos uretanos termoplásticos, así como los poliésteres, son muy susceptibles a la hidrólisis (4).

Un requisito muy importante que deben presentar los termoplásticos elastómeros para aplicaciones médicas, es la estabilidad a la temperatura. En muchas ocasiones, estos materiales deben someterse a temperaturas alrededor de 150<sup>o</sup>F, bajo condiciones de humedad alta. En consecuencia, es necesario adecuar pruebas de moldeo para asegurar que los productos no se deformen al estar presentes en circunstancias similares. Muchas veces, este tipo de problemas puede solucionarse haciendo estudios de optimización en el área de procesos y en el departamento de empaque del producto.

En ciertas aplicaciones, el diseño del material requiere que el elastómero sea translúcido o simplemente que tenga un tono claro, de manera que se pueda ver con claridad ya sea el flujo o las posibles burbujas del fluido presentes en el interior del dispositivo. Este requisito, elimina a muchos termoplásticos elastómeros opacos, que no fueron formulados específicamente para este tipo de aplicaciones.

Muchos ingenieros encargados del desarrollo de productos, se encuentran investigando el uso potencial de los termoplásticos elastómeros como una vía de reemplazo del silicón, en determinadas aplicaciones médicas, dado su bajo costo de producción. En muchas circunstancias, las propiedades



físicas superiores del silicón son requeridas para el adecuado funcionamiento del dispositivo. Existen muchas otras aplicaciones en donde el uso del silicón no procede, sin embargo, el uso de algún termoplástico puede ser considerado. Este tipo de lógica, es especialmente válida si el costo y la facilidad de fabricación son factores en la decisión. Debido a que muchos termoplásticos elastómeros pueden ser reciclados sin llegar a perder significativamente sus propiedades físicas, los costos por desecho pueden ser minimizados comparados con el uso de silicón, el cual no se recicla fácilmente. Gracias a que muchos fabricantes de aparatos médicos cuentan con equipo para procesar termoplásticos para su producción de componentes plásticos, resulta ser una labor relativamente sencilla el comenzar a procesar termoplásticos elastómeros aún sin experiencia previa.

A continuación, se sintetizan algunas de las pruebas que se llevan a cabo para la evaluación biológica de materiales dentales (5):

a) Prueba de toxicidad sistemática a corto plazo: ruta oral. Esta prueba, está diseñada para estimar la toxicidad del material bajo estudio después de una administración oral a corto plazo.

b) Prueba de toxicidad sistemática aguda: ruta intravenosa. Esta prueba, está diseñada para valorar la toxicidad aguda del material, bajo pruebas seguidas por administración intravenosa del material de prueba o del extracto acuoso.

c) Prueba de toxicidad por inhalación.

Esta prueba, está diseñada para valorar la toxicidad de materiales dentales, que presentan una volatilidad significativa

a temperatura ambiente o bajo condiciones de uso normales.

d) Prueba de hemólisis (prueba in vitro directamente sobre los materiales).

La prueba de hemólisis, ha sido diseñada para determinar la actividad hemolítica de los materiales, a partir de la incubación durante 90 minutos del material en solución salina, y la presencia de sangre de conejo necesaria en los últimos 60 minutos del experimento.

Existen muchos otros apartados, sin embargo, la finalidad del presente trabajo no ha sido la de presentar todos y cada uno de ellos.

### CAPITULO III

#### CARACTERISTICAS DE HULES COMERCIALES ESTIRENICOS

Los estirénicos, son una clase importante de termoplásticos elastómeros; fueron introducidos al mercado a mediados de la década de los 60 por la compañía química Shell. Constituyen casi el 50% de los termoplásticos elastómeros producidos en todo el mundo, incluyendo los Estados Unidos (6). Como todos los termoplásticos elastómeros, los estirénicos sufren transiciones reversibles al fundirse, y son procesados fácilmente como los termoplasticos. Sin embargo, la ausencia de entrecruzamientos químicos reduce su resistencia tanto al calor como a los solventes. De aquí, que sus aplicaciones se encuentren confinadas a productos de baja demanda como son adhesivos, aislantes de cables, calzado y mezclas poliméricas.

Historicamente, este grupo de polímeros ha contribuido significativamente al conocimiento que se tiene actualmente acerca de los termoplásticos elastómeros.

Los copolímeros de bloque, a diferencia de los copolímeros aleatorios, presentan distintas secuencias de la misma unidad repetida alternada en la estructura de la cadena. Dependiendo de la estructura espacial, pueden existir dibloques, tribloques, multibloques, bloques de estrella o bloques combinados (figura 1).

Partiendo del hecho que el segmento rígido de los estirénicos debe ser un poliestireno, solamente las moléculas de polímero que tengan poliestireno, y derivados de poliestireno como bloques finales, podrán ser termoplásticos elastómeros.

Debido a las numerosas cadenas de polímero, los bloques finales de estireno forman una especie de isla (dominio duro), en un mar de polibutadieno. Esta es la razón por la cual, los tribloques, multibloques  $(AB)_n$ , bloques radiales  $(AB)_x$  y bloques combinados, son capaces de producir termoplásticos elastómeros. Los dibloques no son termoplásticos elastómeros.

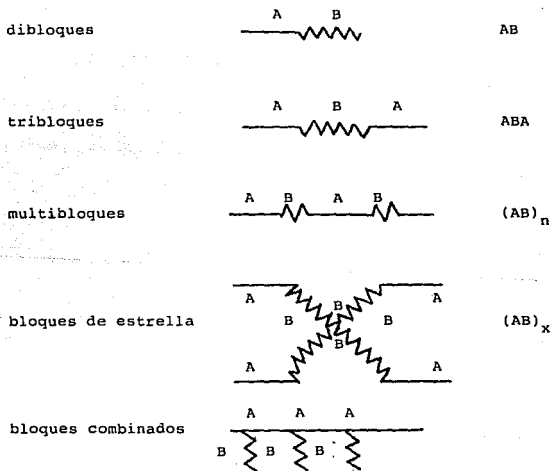


FIGURA 1. VARIACION ESTRUCTURAL DE COPOLIMEROS DE BLOQUE

El copolímero de tribloque estireno-butadieno-estireno (SBS), es el principal termoplástico elastómero estirénico comercial (figura 2). La versión hidrogenada del mismo polímero, usualmente conocido como estireno-etileno-buteno-estireno (SEBS) copolímero de bloque, es también un elastómero y ha encontrado una aplicación substancial en mezclas y modificaciones de impacto de los termoplásticos.

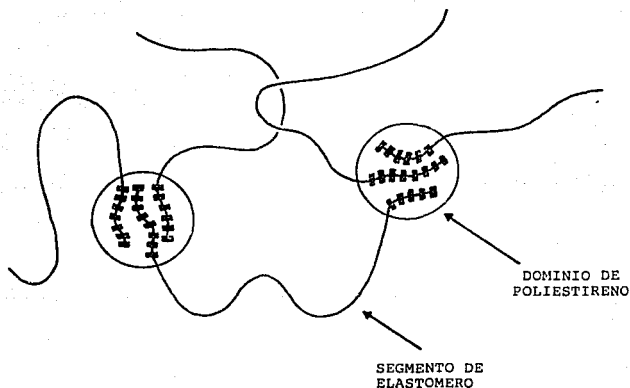


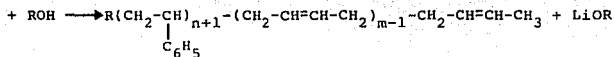
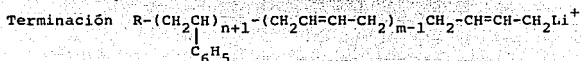
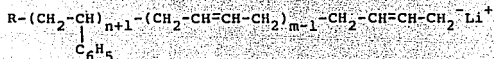
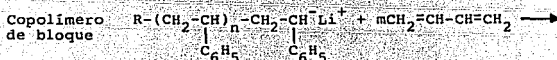
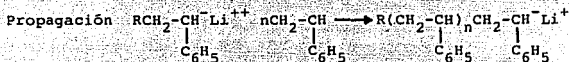
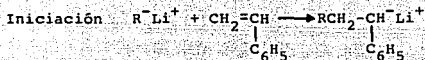
FIGURA 2. ESTRUCTURA DEL COPOLIMERO DE BLOQUE DE POLI(ESTIRENO-B-ELASTOMERO-B-ESTIRENO)

### Polimerización

Las rutas de polimerización viva, aniónica y carbocatiónica, proporcionan la mejor ruta para la síntesis de las estructuras de los copolímeros de bloque. Llegado el momento en el cual no existe transferencia de cadenas, o cuando se ha alcanzado el paso de la terminación de la cadena, el peso molecular de cada secuencia puede ser controlado precisamente para proporcionar una distribución de peso molecular más estrecha. El crecimiento de la cadena puede terminarse al inducir una reacción química que origine grupos finales, así como bloques finales deseables, a partir de la síntesis de un bloque combinado con otra estructura de bloque. La solución de polímero se debe mantener aislada de  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  y otras impurezas que actúan como inhibidores para el proceso de polimerización. La reacción es transportada a un solvente inerte, por ejemplo, ciclohexano bajo una atmósfera de nitrógeno.

El isopreno y butadieno son los dos mayores monómeros (componentes de bloque suave), que han sido exitosamente polimerizados con estireno. Los compuestos organolíticos, son los catalizadores más comunes para esta reacción.

La polimerización, se lleva a cabo siguiendo un proceso de dos o tres etapas. En el proceso de tres etapas, tanto el n-butil litio como el butil litio han sido utilizados como catalizadores. Este último, es preferido debido a su mayor capacidad como iniciador (6)(7)(8), y a su baja producción de polímeros dibloque. La terminación de la cadena de polímero vivo, se lleva a cabo añadiendo un componente capaz de reaccionar de manera irreversible con el litio. Los pasos de la reacción se muestran a continuación:



Los compuestos difuncionales y monómeros, cloruro de dibencilo, diésteres, diclorosilanos y divinil benceno, han sido usados para dos cadenas vivas, y de ésta manera, se duplica el peso molecular del polímero. El divinil benceno proporciona materiales con ramificaciones elevadas, mientras que otros componentes proporcionan productos tanto lineales como ramificados, dependiendo de su funcionalidad. Los dienos pueden sufrir, ya sea reacciones 1,4 o 1,2. Estas últimas, introducen ramificaciones en la columna vertebral del polímero, la cual, al ser hidrogenada produce materiales copolímeros de bloque SEBS.

La polimerización en dos etapas puede llevarse a cabo usando, ya sea un compuesto de dilitio, o un agente de conexión difuncional. En el primer caso, el monómero dieno es polimerizado primeramente, seguido por la polimerización con el monómero de estireno. El proceso de dos etapas, para formar copolímeros de tribloque toma, cuando mucho, la mitad del tiempo necesario para el proceso de tres etapas, y produce menos estructuras de polímeros dibloque. Sin embargo, este tipo de reacciones requiere precisión en la estequiometría de la reacción de conexión.

La técnica de polimerización aniónica viva, puede ser usada para producir copolímeros de bloque ramificado de estrella, utilizando agentes terminales tri o tetra funcionales (9).

Además, dependiendo en los radios de reactividad de los dos monómeros, un monómero puede reaccionar primero seguido por la reacción del segundo monómero, para formar una estructura de copolímero de bloque. Una región de transición de composición, se exhibe donde la mitad del bloque puede ser un copolímero aleatorio de los dos monómeros, gradualmente cambiando de concentración del primer al segundo monómero. Es por eso, que al ser agregados butadieno y estireno simultáneamente al alquil litio, el primer bloque del dieno es formado, seguido del bloque del copolímero, disminuyendo la concentración del dieno y aumentando la concentración del monómero de estireno para que posteriormente, se lleve a cabo la formación de la estructura del bloque final de poliestireno puro.

Estos copolímeros de dibloque, presentan morfologías y propiedades físicas diferentes que los copolímeros de di y tri bloques puros. La composición, también puede ser modificada al agregar modificadores polares apropiados como éteres, diaminas,



álcalis, y también al controlar la temperatura de la reacción. Los polímeros de dibloque que presentan degradación composicional, y sus productos hidrogenados, han sido usados para la preparación de asfaltos modificados y adhesivos.

### Morfología

#### Características morfológicas

Los copolímeros de bloque estirénicos, proporcionan características morfológicas únicas dependiendo en su composición, y en como han sido procesados. La dispersión de bloques estirénicos en una matriz elastomérica, puede ser muy pequeña, lo cual trae como resultado un polímero con un alto grado de transparencia. Al marcar el bloque del dieno con  $OsO_4$  (tetraóxido de osmio), y examinándolo al microscopio electrónico (figura 3), podemos apreciar características morfológicas muy interesantes. A un bajo contenido de monómero de estireno, el poliestireno se dispersa como esferas en la matriz del elastómero (figura 4) (10). Al aumentar el contenido del monómero de estireno, la dispersión cambia a una forma cilíndrica, y tanto esferas como cilindros, pueden ser observadas en la matriz formada.

Cuando el contenido de poliestireno alcanza un nivel del 50%, tanto el poliestireno como el polidieno forman una especie de laminillas. Cuando existe más de 50% de contenido de poliestireno, tiene lugar una inversión de fases y la mezcla de esferas y laminillas de poliestireno se convierten en nuevas esferas de butadieno, contenidas en la matriz de poliestireno. El material que contiene 30% de poliestireno, muestra una formación hexagonal uniforme de esferas de poliestireno localizadas en la matriz del elastómero (10).

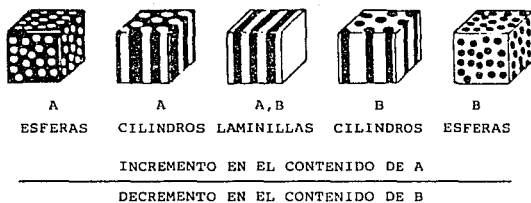
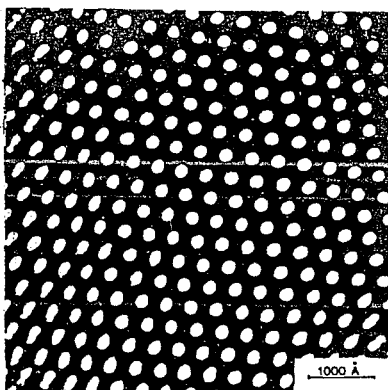


FIGURA 3. (A) CAMBIOS DE LA MORFOLOGIA DE UN COPOLIMERO DE BLOQUE A-B-A COMO FUNCION DE LA COMPOSICION



(B) MICROSCOPIA ELECTRONICA DE UN COPOLIMERO DE BLOQUE (S-1)<sub>n</sub>X  
 (LA FASE DE POLI-ISOPRENO PERMANECE EN NEGRO)

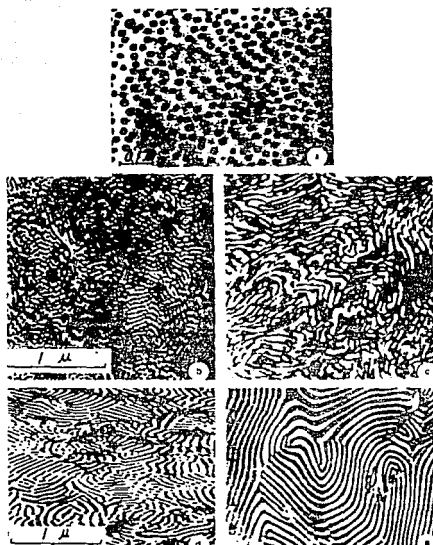


FIGURA 4. VARIACION DE LA MORFOLOGIA DEL COPOLIMERO DE BLOQUE CON LA COMPOSICION:

(A) SBS-1 (20% BUTADIENO); (B,C) SBS-3 (40% BUTADIENO); (D,E) SBS-5 (60% BUTADIENO): CAMBIO DE MORFOLOGIA DE ESFERAS (A), A CILINDROS (B,C), A LAMINILLAS ALTERNADAS (D,E), MIENTRAS EL CONTENIDO DE BUTADIENO SE INCREMENTA DE 20 A 60% DE (A) A (E). LOS POLIMEROS SON DILUIDOS EN TOLUENO Y SE TIENEN CON TETRAOXIDO DE OSMIO, DE MANERA QUE LA FASE DE POLIBUTADIENO ES NEGRA Y LA FASE DE POLIESTIRENO ES BLANCA.

### Formación del dominio

Como se mencionó anteriormente, distintos dominios de poliestireno son esenciales para actuar como entrecruzamientos físicos, para influenciar las propiedades mecánicas del sistema. Ello requiere, que el poliestireno sea inmisible con las unidades elastoméricas, aún cuando se encuentren unidas covalentemente en su totalidad.

Termodinámicamente, las condiciones para la inmiscibilidad requieren de un valor positivo en el cambio de energía libre de mezclado. Este último, es una función del cambio de entalpía, el cambio de entropía y de la temperatura absoluta. El cambio de entropía para la solución de polímero-polímero, es muy pequeño debido al alto peso molecular de los polímeros. El cambio de entalpía es función, a su vez, de las fracciones de volumen y de los parámetros de solubilidad de los bloques individuales. El cambio de entalpía para SEBS es mayor que para SIS. Sin embargo, el cambio de entalpía para SEBS es aún mayor que para SBS. El cambio de entropía siempre es positivo, esto es, deberá ser pequeño y aproximarse a cero para formar distintas estructuras de dominio de poliestireno (11). El cambio de entropía, disminuye al aumentar el peso molecular de los segmentos, y las cadenas de segmentos se vuelven rígidas.

La cadena de poli-isopreno es la más flexible de los sistemas, debido a sus grupos  $-CH_3$  a lo largo de la columna del polímero. El polibutadieno, es una estructura más rígida que el poli-isopreno, y la estructura del polietilen buteno, es más rígida que la estructura del polibutadieno. Por lo tanto, es necesario un peso molecular crítico, Mc, de cada segmento del copolímero de bloque para crear formaciones de dominios distintos, y para desarrollar el comportamiento de los

termoplásticos elastómeros (tabla 1) (12). El Mc para el segmento del elastómero, sigue un orden decreciente de diferencia del parámetro de solubilidad para cada estructura diferente. La temperatura también influye en el dominio, al disminuir la rigidez de los segmentos de la cadena. Por lo tanto, la estructura química y la temperatura influyen considerablemente en las fuerzas intermoleculares, así como la rigidez de la cadena, al determinar las condiciones ideales para la formación del dominio.

TIPO DE ELASTOMERO	PESO MOLECULAR CRITICO (Mc)
Poli-isopreno	6,100
Polibutadieno	1,900
Poli(etilen-butileno)	1,660

TABLA 1. PESO MOLECULAR CRITICO DE BLOQUES ELASTOMERICOS

Cuando las películas de SBS se ponen en contacto con la solución, el tipo de solvente empleado durante el proceso también influye en la morfología de la capa. Cuando es usado un solvente inerte, o no interactivo, los dominios de poliestireno aparecen esféricos. Cuando se usa un buen solvente para el poliestireno, se forman dominios cilíndricos. En algunos solventes buenos para poliestireno, la fase de poliestireno aparece siendo continua. Durante la evaporación del solvente, se forma una capa relativamente rígida e inelástica. Por otro lado, cuando es usado un buen solvente para el elastómero, entonces los dominios de poliestireno se dispersan en una matriz

elastomérica continua, y después de la evaporación del solvente, se produce un material suave y elástico (13). Distintas formaciones de dominios, lo cual es importante para muchas propiedades físicas del copolímero de bloque, dependen de un número de parámetros moleculares como son:

- a) Interacción intermolecular (diferencia en el parámetro de solubilidad de los segmentos duro y suave).
- b) Interacción intramolecular (rigidez en los segmentos de la cadena).
- c) Peso molecular de los segmentos.

Además, la temperatura y el método de preparación o de fabricación, también influyen en la morfología.

Una teoría de formación del dominio, toma en consideración interacciones tanto intermoleculares como intramoleculares y su dependencia en el peso molecular, y predice pesos moleculares críticos para cada segmento de formación del dominio a una temperatura en particular. Una de las predicciones de esta teoría consiste en que un homopolímero de un segmento, como el poliestireno, no será miscible con el copolímero de bloque, a menos que el peso molecular del homopolímero sea mucho menor que el peso molecular del copolímero de bloque (14). Lo anterior, ha sido confirmado experimentalmente (15).

#### Propiedades

Las propiedades físicas y reológicas de los copolímeros de bloque estirénicos, se ven afectadas por los siguientes factores:

- a) Tipo y contenido del segmento duro.
- b) Tipo de segmento suave y peso molecular del segmento.
- c) Peso molecular total.

#### d) Variación estructural.

##### Temperatura de servicio

La temperatura de servicio más alta de un copolímero de bloque estirénico, depende del tipo de segmento duro usado en la reacción de síntesis del polímero. Por ejemplo, la sustitución de estireno por  $\beta$ -metil estireno incrementa, tanto la temperatura de servicio, como la resistencia a la tracción (16) (17), ya que el  $\beta$ -metil estireno, presenta una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) más alta ( $145^{\circ}\text{C}$ ) que el poliestireno ( $100^{\circ}\text{C}$ ). Sin embargo, los copolímeros de bloque de poli- $\beta$ -metil estireno no están disponibles comercialmente. Debido a la baja temperatura de polimerización del  $\beta$ -metil estireno, es difícil hacer bloques con alto peso molecular a partir de este monómero.

##### Dureza

La dureza de los polímeros SBS depende en gran medida, del contenido de estireno presente. Al aumentar la cantidad de poliestireno, el polímero se vuelve suave, débil y finalmente se transforma en un termoplástico duro y cristalino. De hecho, los copolímeros de bloque SBS con un alto contenido de poliestireno, son conocidos en el mercado con el nombre de resinas "K".

##### Estabilidad térmica y a la oxidación

Los segmentos elastoméricos ejercen influencia substancial tanto en la estabilidad térmica, como en las propiedades mecánicas del termoplástico elastómero. La presencia de dobles enlaces en los segmentos de poli-isopreno y polibutadieno, los hace susceptibles a la oxidación y ataque de ozono. Los

copolímeros que presentan una estructura elastomérica parafínica saturada, como el SEBS, son completamente resistentes a la oxidación.

#### Comportamiento ante esfuerzos de tensión

Cuando los termoplásticos elastómeros son sometidos a esfuerzos (figura 5), el segmento del elastómero sufre primeramente una elongación reversible, para posteriormente transmitir el esfuerzo al dominio duro. Luego, sufre una deformación irreversible justo antes de romperse. En contraste, en los hules vulcanizados la mayor parte de la elongación es reversible.

Los termoplásticos elastómeros tienden a producir niveles significativos de estabilidad con la temperatura. Al respecto, los dominios de poliestireno actúan como entrecruzamientos y como rellenos reforzadores. El copolímero de bloque estirénico, presenta esfuerzos suavizantes (efecto de Mullin), al repetir el ciclo de esfuerzos de manera similar para elastómeros vulcanizados rellenos (18).



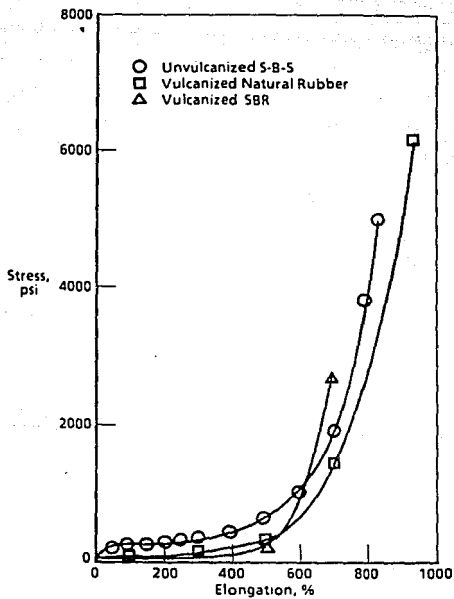


FIGURA 5. ESFUERZOS DE TENSION DE ELASTOMEROS (18)

### Propiedades reológicas y procesabilidad

La viscosidad de un copolímero de bloque, es más alta que la de su correspondiente copolímero aleatorio, debido a que se requiere de un trabajo adicional para destruir la estructura del dominio ordenado del copolímero de bloque. Partiendo del hecho que la formación del dominio, depende de la incompatibilidad entre los bloques de segmentos duro y suave, las propiedades de flujo de los copolímeros de bloque dependerán de los siguientes parámetros:

- a) Peso molecular del polímero.
- b) Peso molecular entre cada uno de los enredos.
- c) Grado de incompatibilidad.
- d) Temperatura de transición vítrea.

La tabla 2 presenta una conformidad de datos para una serie de cinco copolímeros de bloque. El Kraton 1102, es un copolímero de bloque estirénico que presenta, además de estireno, un porcentaje de butadieno. El SIS y  $\zeta$ I $\zeta$ , son copolímeros de tribloque, formados por estireno y  $\zeta$ -metil estireno con isopreno.  $SD_xS$  y  $\zeta D\zeta$ , son copolímeros de bloque de estireno y  $\zeta$ -metil estireno con dimetil siloxano.  $M_n$ , proporciona el peso molecular total de los sistemas;  $\theta$  es la diferencia en los parámetros de solubilidad de los dos bloques, y representa la incompatibilidad para las estructuras del dominio.  $M_c$ , proporciona el peso molecular del bloque central, y la última columna nos muestra la velocidad de conformidad, que es inversamente proporcional a la viscosidad.

Por otro lado, el alto valor de velocidad de conformidad para el SIS, en comparación con el  $SD_xS$ , se atribuye a una mayor incompatibilidad es sus bloques (diferencia grande en el

parámetro de solubilidad  $\theta$ ). Una comparación similar entre SIS y  $SD_xS$ , así como aquella entre  $\zeta I\zeta$  y  $\zeta D\zeta$ , muestra que la viscosidad tiene un efecto mayor en la incompatibilidad que el peso molecular.

Polímero (a)	$M_n \times 10^{-3}$	$\theta$ cal <sup>1/2</sup> cm <sup>-3/2</sup>	$M_c$ del bloque central	Temp. °C	Velocidad de conformidad MPa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Kraton 1102	75	0.8	3000	130	2.40
SIS	102	1.1	7000	130	0.25
$SD_xS$	53	1.7	12000	130	0.04
$\zeta I\zeta$	132	0.7	7000	200	0.05
$\zeta D\zeta$	87	1.3	12000	200	0.06

(a) Todos los polímeros al 30% en peso de bloque final.

TABLA 2. PROPIEDADES DE FLUJO DE TERMOPLASTICOS ELASTOMEROS

El comportamiento de flujo de los copolímeros de bloque estirénicos es no-Newtoniano, por lo que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de corte, además, mientras mayor sea el peso molecular mayor será la viscosidad del sistema. A una tasa de corte constante, la viscosidad disminuye con la temperatura, lo cual es una característica de la mayoría de los polímeros.

#### Fuente comercial

Los copolímeros de bloque estirénicos, fueron en su inicio

comercializados por la compañía química Shell, a mediados de la década de los años 60. Desde entonces, un gran número de compañías se encargan de la manufactura, así como del abastecimiento de termoplásticos elastómeros basados en copolímeros de bloque estirénicos. La compañía química Dow ha desarrollado una tecnología mediante la cual, la formación de dibloques se minimiza. La compañía Exxon, en colaboración con Dow, ha formado una nueva compañía de nombre DESCO, con el objeto de producir versiones mejoradas de copolímeros de bloque estirénicos.

#### Aplicaciones

Los copolímeros de bloque estirénicos, son usualmente mezclados con resinas, aceites, así como aditivos, con el objeto de formar compuestos para ser procesados en productos finales. Los copolímeros de bloque, representan menos del 58% del peso total del compuesto final. Los compuestos siempre se fabrican con una aplicación específica en mente. Dentro de las aplicaciones más frecuentes de los termoplásticos elastómeros se encuentran las siguientes:

- sustitutos del hule
- adhesivos y selladores
- modificadores de asfalto
- mezclas poliméricas
- aditivos lubricantes
- estirénicos modificados

## CAPITULO IV

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

La caracterización, se llevó a cabo para dos muestras de polímero (A y B), las cuales están compuestas por estireno y butadieno. La muestra A presenta 30% de estireno, mientras que la muestra B presenta 40% de estireno. Los datos anteriores fueron proporcionados por Negromex, el fabricante.

El proceso de caracterización de las muestras, se realizó en dos etapas fundamentales:

- a) Análisis de los polímeros A y B, antes de ponerse en contacto con suero fisiológico.
- b) Análisis de los polímeros A y B, después de permanecer durante 6 meses en suero fisiológico.

#### Pruebas efectuadas antes de ser sometidos al suero

Las pruebas realizadas a los polímeros, antes de ponerlos en contacto con suero fisiológico, fueron las siguientes:

1. Microscopía electrónica de barrido.
2. Microscopía electrónica de transmisión.
3. Absorción atómica.
4. Infrarrojo.
5. Cromatografía de permeación en gel.

Las pruebas de microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, fueron realizadas en laboratorios del Instituto de Física, U.N.A.M. Las pruebas de absorción

atómica e infrarrojo, fueron realizadas en la Facultad de Química, U.N.A.M. Las pruebas de cromatografía de permeación en gel, se llevaron a cabo en laboratorios de Negromex.

### Microscopía electrónica de barrido

El sistema de barrido, puede usarse para formar una imagen en distintos modos de operación, como son: emisorio, reflectivo, absorptivo, transmisivo, rayos X, catodoluminiscencia, así como conductividad inducida por el haz. Para describir un SEM (siglas provenientes de "Scanning Electron Microscope"), nos referiremos a la figura 6, en donde se muestran esquemáticamente las partes necesarias para la formación de una imagen en SEM.

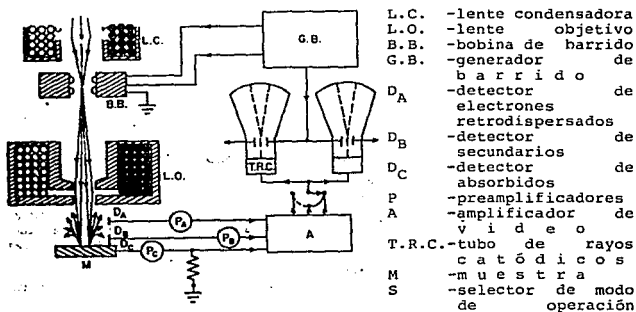


FIGURA 6. DIAGRAMA DEL SISTEMA DE FORMACION DE IMAGENES EN SEM

Ante todo, debemos enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra ( $\approx 100 \text{ \AA}$ ), esto lo hacemos colocando el área de observación en el foco de una lente llamada objetivo; los electrones emitidos por la muestra son recolectados por los detectores apropiados los cuales son, generalmente, cajas de Faraday adaptadas a un fotomultiplicador de centelleo cuya señal se amplifica sucesivamente (ganancia de hasta  $10^5$ ), y se utiliza para modular la polarización de rejilla de un tubo de rayos catódicos (TRC), de manera que se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada, y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo.

La imagen completa de la muestra se construye finalmente, por medio de un generador de barrido que defleca tanto el haz incidente como el haz del TRC sincrónicamente (aunque la desviación de éste último es mayor), de manera que a cada punto de área barrida de la muestra corresponde otro en la pantalla. La amplificación viene dada, entonces, como la razón entre el área barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente en la muestra.

La resolución de este dispositivo se encuentra, desde luego, limitada por varios factores; los más importantes son los siguientes (19):

a) Aberraciones de las lentes. De hecho, esta es la limitación mayor y más importante. Entre ellas se encuentran:

-la coma: aberración proveniente de diferencias en la distancia focal de los rayos que inciden en la lente, haciendo un ángulo distinto de cero con el eje óptico.

-curvatura del campo: si las distancias focales de puntos fuera del eje óptico no son iguales, los discos de confusión mínima no

estarán en el mismo plano sino en una superficie curva, por lo tanto, la imagen no será enfocada en un plano.

-distorsión: se manifiesta como deformaciones en la imagen, causadas por defectos en la geometría de las lentes.

-astigmatismo: se presenta cuando las lentes no son axialmente simétricas.

b) Tamaño del haz incidente sobre la muestra. La resolución, no puede ser mayor que el diámetro del haz electrónico, ya que la señal detectada es un promedio de las intensidades reflejadas por cada punto matemático, en el área finita que cubre el haz.

c) Razón señal-ruido. Los amplificadores usados introducirán ruido al sistema, y este, deberá ser muy pequeño en comparación a la señal colectada, para que la información recogida sea útil.

d) Campos extraños y vibraciones mecánicas. Estos pueden distorsionar el barrido del haz, y por lo tanto, deteriorar la calidad de la imagen.

### Microscopía electrónica de transmisión

En este caso, se hace incidir el haz electrónico tal y como sale de las lentes condensadoras sobre la muestra. Supongamos que se trata de un sólido cristalino, de manera que los electrones al atravesarlo se difractarán. El microscopio, puede ser operado de modo que se produzca un patrón de difracción, o una imagen del área iluminada por los electrones. Los fenómenos esenciales que permiten hacer esto, se producen en la lente objetiva, y pueden ser explicados en términos de un tratamiento geométrico de esta parte fundamental del instrumento.

La figura 7, muestra un haz de electrones incidiendo paralelo al eje óptico sobre la muestra. Como resultado, tanto el haz transmitido (electrones que no se difractaron), como los haces



difractados, se reunirán en distintos puntos sobre el plano focal, atrás de la lente, formándose un patrón de difracción. Más adelante, se reunirán todos los haces que provienen de un punto, creándose una imagen ampliada.

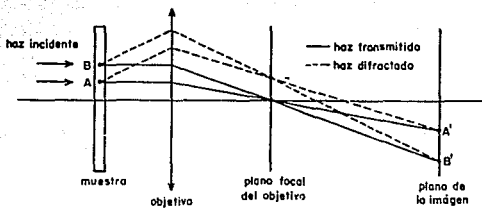


FIGURA 7. FUNCION DE LALENTE OBJETIVA

Una vez que los electrones dejan la lente objetiva, puede ponerse un diafragma en el plano focal del objetivo, de manera que sólo se permita pasar uno de los haces enfocados allí. Si se deja el transmitido, se dice que hacemos microscopía de campo claro; y si es uno de los difractados el que formará la imagen, se denomina campo oscuro. La ampliación de la imagen real formada atrás del objetivo (primera imagen intermedia), se lleva a cabo por las lentes intermedia y proyectora. Una pantalla fluorescente, se coloca en el plano imagen de la lente proyectora, de manera que si existen diferencias en el número de electrones que llegan a cada punto, se registran diferencias correspondientes de luz emitida por la pantalla. Variaciones en la ampliación, usualmente se realizan combinando la corriente de la lente objetiva y/o proyectora.

Si la lente intermedia se enfoca, no en el plano de la primera imagen intermedia, sino en el plano focal del objetivo, y la abertura del objetivo se quita, entonces se obtiene una imagen del patrón de difracción formado allí. El área de la que se obtiene el patrón de difracción, es la misma que la vista en el modo de imagen. Por lo tanto, para localizar dicha área con precisión, se coloca un diafragma en el plano de la imagen. Este modo de operación se llama difracción de área selecta (SADP).

En la mayoría de los estudios en sólidos cristalinos, deben conocerse correlaciones cuantitativas entre las imágenes obtenidas y los patrones de difracción, por lo tanto, existen una serie de técnicas para obtener dichas correlaciones, y una gran variedad de modos de operación adicionales, entre los cuales podemos citar, además de campo claro y campo oscuro normal, campo oscuro de haz débil, campo oscuro múltiple, contraste de fase, estereomicroscopía y microscopía de Lorentz, entre otros (19).

### Absorción atómica

La absorción atómica es una técnica espectroscópica, en la cual, se hace pasar por la flama la radiación de una fuente externa de luz, que emite la línea espectral correspondiente a la energía necesaria para una transición electrónica, del estado normal a un estado excitado (20).

Los gases de la flama, se consideran como un medio que contiene átomos libres y no excitados, capaces de absorber radiación de una fuente externa, cuando dicha radiación corresponde exactamente a la energía requerida para una transición del elemento investigado, de un estado electrónico normal, a un

estado mayor de excitación. La radiación no absorbida pasa entonces a través del monocromador, que aísla la línea espectral excitante de la fuente de luz, y se envía hacia el detector. La absorción de la radiación de la fuente de luz depende de la población del estado normal, la cual, es proporcional a la concentración de la solución rociada en la flama. La absorción, se mide por medio de la diferencia entre las señales transmitidas, en presencia y ausencia del elemento analizado.

### Infrarrojo

La región infrarroja, abarca las regiones del espectro comprendidas entre los números de onda de  $12800$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, lo que corresponde a las longitudes de onda de  $0.78$  a  $1000\text{ }\mu\text{m}$ . La espectroscopia de infrarrojo, tiene amplias aplicaciones en análisis cualitativo. Su principal utilización, ha sido la identificación de compuestos orgánicos, ya que los espectros correspondientes suelen ser complejos y contienen numerosos máximos y mínimos, que pueden servir para realizar comparaciones. En efecto, el espectro de infrarrojo de un compuesto orgánico, representa una de sus propiedades físicas y químicas características.

Con excepción de los isómeros ópticos, no existen, teóricamente, dos compuestos que absorban exactamente en la misma forma. La selección de la longitud de onda en la región infrarroja, puede realizarse por medio de filtros de interferencia, prismas o rejillas de difracción.

Los instrumentos de infrarrojo son, generalmente, del tipo de compensación a cero, en los que la potencia del haz de referencia se reduce o atenúa, para igualar la del haz que

atraviesa la muestra. Se logra la atenuación, imponiendo un artificio que elimina una fracción variable del haz de referencia (21).

#### Cromatografía de permeación en gel

La cromatografía de permeación en gel, es un método que nos sirve para calcular el peso molecular de macromoléculas y consiste en una columna de separación hecha de un gel macroporoso; dichos poros presentan diámetros variables. El gel se encuentra hinchado con el disolvente. En la columna, se vierte una solución de polímero, y luego se eluye bajo un flujo constante de disolvente. La elución, tiene lugar a presiones de aproximadamente 10 atmósferas. Los geles empleados, bajo esas condiciones, no deben comprimirse. El volúmen de elución, servirá para poder calcular el peso molecular del polímero (22).

También, intentamos llevar a cabo polarografía a las muestras, sin embargo, después de un estudio previo a la experimentación, la cual no se llevó a cabo, se concluyó que no es un método adecuado para este trabajo en particular. Los motivos son los siguientes:

- a) Los potenciales requeridos son muy altos y muy cercanos entre sí, lo cual, dificulta el reconocimiento del compuesto detectado.
- b) El disolvente necesario para realizar el experimento, resulta ser muy costoso.

Pruebas efectuadas después de seis meses

Las pruebas realizadas a los polímeros, después de permanecer por un período de seis meses en suero fisiológico, son las siguientes:

1. Microscopía electrónica de barrido.
2. Microscopía electrónica de transmisión.
3. Absorción atómica.
4. Infrarrojo.

Las pruebas hechas en la primera etapa referentes a la cromatografía de permeación en gel, no fue necesario aplicarlas a esta segunda etapa, ya que simplemente se utilizan para aproximar el peso molecular de las muestras analizadas.

La preparación de las muestras se llevó a cabo, para cada una de las técnicas, de manera similar a la preparación hecha en la primera etapa.

## CAPITULO V

### DISCUSION DE RESULTADOS

Con el objeto de presentar los resultados y discusión de los mismos, con claridad, este capítulo se encargará de proyectar cada una de las pruebas por separado y en el orden siguiente:

1. Microscopía electrónica de barrido.
2. Microscopía electrónica de transmisión.
3. Absorción atómica.
4. Infrarrojo.
5. Cromatografía de permeación en gel.

### Microscopía electrónica de barrido

En el presente trabajo se llevaron a cabo estudios, tanto en la superficie, como en el interior del material. Para ello, se realizaron cortes de 5 a 7  $\mu\text{m}$  de espesor, los cuales fueron posibles gracias al ultramicrotomo "Sorvall Porter MT2". Posteriormente, las muestras fueron colocadas en un porta-muestras cilíndrico de aluminio, de 6 mm de diámetro, se fijaron con pintura de plata; después se les llevó a una campana en donde se les hizo pasar gas de tetraóxido de osmio al 2%. Para terminar con la preparación, las muestras se colocaron en un sistema de deposición iónica para ser cubiertas con una capa muy fina de oro.

Finalmente, se procedió a observar las muestras el microscopio de barrido JEOL 5200, donde se tomaron las fotografías correspondientes.

#### a) Muestra A

Las figuras 8, 9 y 10, corresponden a la muestra A antes de ser sometida a suero fisiológico. En la figura 8, tomada a 500 aumentos, se puede apreciar una estructura con una gran porosidad, la cual puede verse con mayor claridad en las figuras 9 y 10. Estas dos últimas figuras tomadas a 3500 y 7500 aumentos, respectivamente, muestran claramente pequeñas partículas esféricas distribuidas en la superficie del material.

Las figuras 11, 12 y 13, corresponden a la muestra A después de permanecer durante seis meses en suero fisiológico. La figura 11, tomada a 750 aumentos, presenta un aspecto general de la superficie de la muestra; se puede apreciar una estructura laminar en capas, las cuales, pueden verse con mayor claridad en

las figuras 12 y 13 (tomadas a 1500 y 3500 aumentos, respectivamente). Existe una diferencia en la microestructura del material, la cual, se apoya en la formación de precipitados al permanecer en el suero.



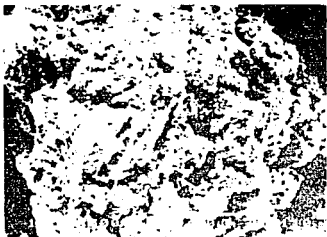


FIGURA 8



FIGURA 10



FIGURA 9



FIGURA 11

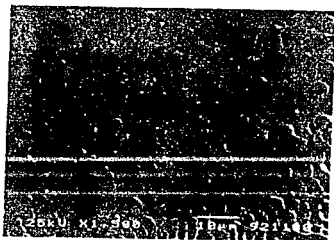


FIGURA 12



FIGURA 13

**b) Muestra B**

Las figuras 14, 15 y 16, corresponden a la muestra B antes de ser sometida a suero fisiológico. En la figura 14, tomada a 500 aumentos, podemos distinguir numerosas partículas con aparente estructura globular, las cuales quedan confirmadas, a pesar del pobre contraste, en las figuras 15 y 16. Estas dos últimas figuras, fueron tomadas a 3500 y 7500 aumentos, respectivamente.

La figura 17, muestra una distribución de tamaño aproximado, de las partículas distinguibles con anterioridad. Para su realización, se tomó un área en particular de la figura 16, y se contó el número de partículas de un mismo tamaño, a lo largo de dicha área.

Las figuras 18, 19 y 20, corresponden a la muestra B después de permanecer durante seis meses en suero fisiológico. En la figura 18, tomada a 500 aumentos, se observan partículas esféricas con algunos espacios vacíos, lo cual, se observa con mayor claridad en las figuras 19 y 20. En estas últimas figuras tomadas a 3500 y 7500 aumentos, respectivamente, no existe desgaste interno dentro de las partículas, sino corrosión inter-particular, lo cual, se apoya en la observación experimental de precipitados al ser sometida al suero.

La figura 21, muestra una distribución de tamaño aproximado de las partículas mencionadas anteriormente. Su elaboración, se llevó a cabo de manera similar a la figura 17, apoyada en esta ocasión, de la figura número 20.



FIGURA 14



FIGURA 15



FIGURA 16

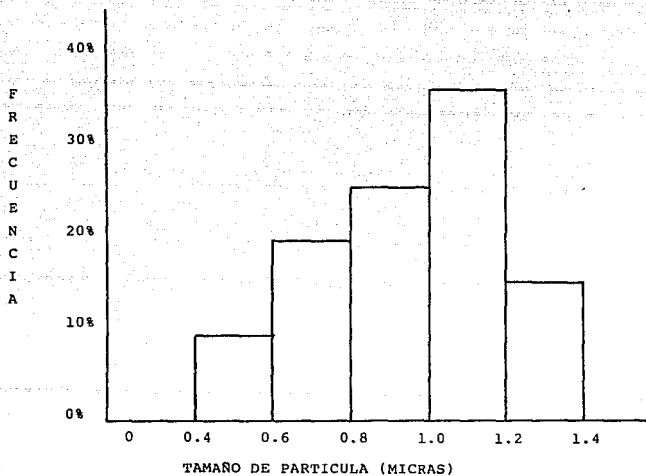


FIGURA 17. DISPERSION DE TAMAÑO DE PARTICULA DE LA MUESTRA B  
(ANTES DE SER SOMETIDA A SUERO FISIOLÓGICO)

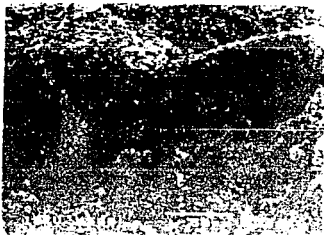


FIGURE 18



FIGURA 19



FIGURA 20

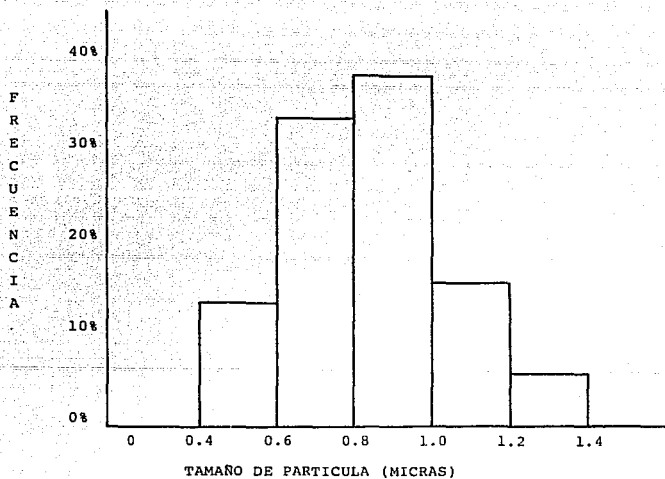


FIGURA 21. DISPERSION DE TAMAÑO DE PARTICULA DE LA MUESTRA B (DESPUES DE SER SOMETIDA A SUERO FISIOLOGICO)

### Microscopía electrónica de transmisión

Las muestras analizadas, tuvieron que ser sometidas a cortes muy finos, para lo cual, fue necesario hacer inclusiones en una resina EPON con el objeto de facilitar el trabajo, ya que los polímeros resultaron ser muy elásticos. Los cortes ultrafinos, fueron hechos con ayuda del ultramicrotomo "Sorvann Portez Blum MT2". Para terminar con la preparación, las muestras se tiñeron con tetraóxido de osmio al 2%.

Posteriormente, se observaron las muestras al microscopio electrónico de transmisión, JEM-100CX, donde se tomaron las fotografías correspondientes.

#### a) Muestra A

Debido a las características mecánicas del material, no fue posible hacer los cortes con la misma técnica empleada para la muestra B, por lo que la microscopía electrónica de transmisión para la muestra A, no se pudo llevar a cabo.

#### b) Muestra B

La figura 22, corresponde a la muestra B antes de ser sometida a suero fisiológico. En ella, tomada a 88000 aumentos, se presenta un corte de la muestra, de la cual, sobresale la matriz del material con una serie de partículas muy pequeñas sobre ella.

La figura 23, corresponde a la muestra B después de permanecer durante seis meses en suero fisiológico. En ella, tomada a 88000 aumentos, se observa claramente como la matriz ha perdido varias de esas pequeñas partículas presentes en la



figura anterior, lo cual, nos lleva a suponer que dichas partículas forman parte del precipitado.



FIGURA 22

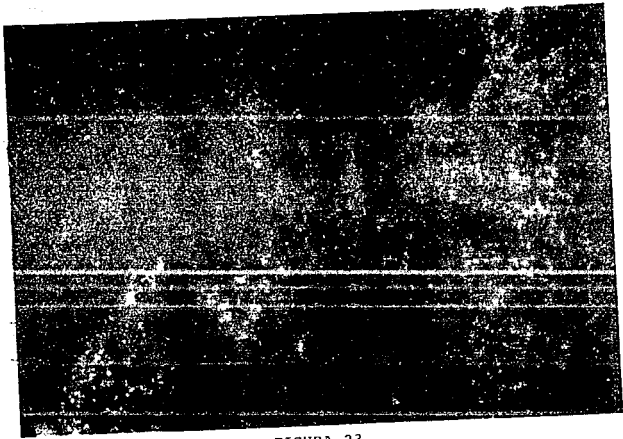


FIGURA 23

### Absorción atómica

Para llevar a cabo la absorción atómica, primeramente se incineraron pequeñas cantidades de las muestras, A y B, en una mufla a 500°C. Con dichas cenizas, se realizaron diluciones en ácido nítrico, de 1 en 10, con ayuda de una parrilla eléctrica para hacer más eficiente el proceso. Después, se prepararon soluciones de sodio, potasio y calcio, para poder construir la curva patrón.

Finalmente, se midió la absorbancia, tanto de las muestras patrón, como de las muestras A y B. Los resultados de las mediciones se muestran a continuación:

a) Calcio (antes de someterse al suero)

Concentración (µg/ml)	Absorbancia
1	0.028
3	0.066
5	0.090
A	0.030
B	0.040

## b) Calcio (después de someterse al suero)

Concentración ( $\mu\text{g/ml}$ )	Absorbancia
1	0.022
3	0.062
5	0.104
A	0.012
B	0.041

## c) Potasio (antes de someterse al suero)

Concentración ( $\mu\text{g/ml}$ )	Absorbancia
1	0.167
1.5	0.236
2	0.290
A	0.052
B	0.134

## d) Potasio (después de someterse al suero)

Concentración ( $\mu\text{g/ml}$ )	Absorbancia
1	0.130
1.5	0.162
2	0.230
A	0.038
B	0.041

## e) Sodio (antes de someterse al suero)

Concentración ( $\mu\text{g/ml}$ )	Absorbancia
20	0.028
40	0.050
60	0.070
A	0.026
B	0.023

## f) Sodio (después de someterse al suero)

Concentración ( $\mu\text{g/ml}$ )	Absorbancia
0.25	0.062
0.5	0.145
1.0	0.222
A	0.114
B	0.119

Posteriormente, se realizó la regresión lineal con ayuda de los datos anteriores para las muestras A y B, de manera que en el caso del calcio tenemos que para una absorbancia de 0.030 la concentración de A es igual 0.975 ug/ml. A continuación se presentan los datos obtenidos al efectuar las regresiones:

a) Calcio (antes de someterse al suero)

Concentración ( $\mu\text{g/ml}$ )	Absorbancia
A=0.975	0.030
B=1.624	0.040

b) Calcio (después de someterse al suero)

Concentración ( $\mu\text{g/ml}$ )	Absorbancia
A=0.528	0.012
B=1.943	0.041

## c) Potasio (antes de someterse al suero)

Concentración ( $\mu\text{g/ml}$ )	Absorbancia
A=0.045	0.052
B=0.711	0.134

## d) Potasio (después de someterse al suero)

Concentración ( $\mu\text{g/ml}$ )	Absorbancia
A=0.140	0.038
B=0.170	0.041

## e) Sodio (antes de someterse al suero)

Concentración ( $\mu\text{g/ml}$ )	Absorbancia
A=17.78	0.026
B=14.92	0.023

## f) Sodio (después de someterse al suero)

Concentración ( $\mu\text{g/ml}$ )	Absorbancia
A=0.442	0.114
B=0.466	0.119



Por último, se realizó la corrección por dilución. Los resultados obtenidos son los siguientes:

a) Calcio

Concentración ( $\mu\text{g}$ )		Diferencia porcentual
antes	después	
A=9.78	A=5.28	A=0.004%
B=162	B=19.4	B=0.576%

b) Potasio

Concentración ( $\mu\text{g}$ )		Diferencia porcentual
antes	después	
A=4.5	A=71.1	A=0.006%
B=1.4	B=1.7	B=0.298%

c) Sodio

Concentración ( $\mu\text{g}$ )		Diferencia porcentual
antes	después	
A=177.8	A=88.4	A=0.099%
B=149.2	B=93.2	B=0.030%

Es importante mencionar que el peso de la muestra A antes y después de someterse al suero fisiológico no es el mismo ya que, para fines prácticos, se trabajó con muy poco material. Como consecuencia, la pérdida de material durante la experimentación se presenta como diferencia porcentual. Lo mismo ocurre para la muestra B.

En el caso de la muestra A, el calcio presentó la menor diferencia porcentual, es decir, al terminar la experimentación la muestra A perdió el 0.004% del calcio original.

En el caso de la muestra B, el sodio presentó la menor diferencia porcentual.

### Infrarrojo

Para llevar a cabo el infrarrojo, los polímeros en estudio fueron disueltos en tolueno, para posteriormente, ser llevados al aparato de infrarrojo en donde se obtuvieron sus respectivos espectros.

La interpretación de los espectros obtenidos, se realizó en base al trabajo realizado por Ralph L. Shriner, quien presenta su método en la referencia número 23.

#### a) Muestra A

Las figuras 24 y 25 corresponden, respectivamente, a la muestra A antes y después de haberse sometido a suero fisiológico. Existe la presencia de bandas a 2900, 1600, 1440 y 970  $\text{cm}^{-1}$ . En particular, las bandas a 1600 y 1440  $\text{cm}^{-1}$  parecen representar anillos aromáticos; el suero parece estar atacando dichos anillos, ya que se presenta un cambio significativo en estas bandas. La presencia de la banda a 2900  $\text{cm}^{-1}$  parece indicar la existencia de dobles ligaduras, las cuales parecen haber sido degradadas, lo cual se pone de manifiesto con la variación de dicha banda.

#### b) Muestra B

Las figuras 26 y 27 corresponden, respectivamente, a la muestra B antes y después de haberse sometido a suero fisiológico. Existe la presencia de bandas a 2900, 1600, 1440, 970 y 700  $\text{cm}^{-1}$ . En particular, las bandas a 1600 y 1440  $\text{cm}^{-1}$  parecen representar anillos aromáticos, como en el caso anterior; el suero parece estar atacando dichos anillos, ya que se

presenta un cambio en estas bandas. La presencia de la banda a  $2900\text{ cm}^{-1}$  parece indicar dobles ligaduras, las cuales parecen haber sido degradadas; esto se manifiesta con el cambio de dicha banda. Posiblemente, las probables impurezas que al final del proceso se asentaron en el fondo del recipiente que contenía al suero, queden también manifiestas en las figuras.

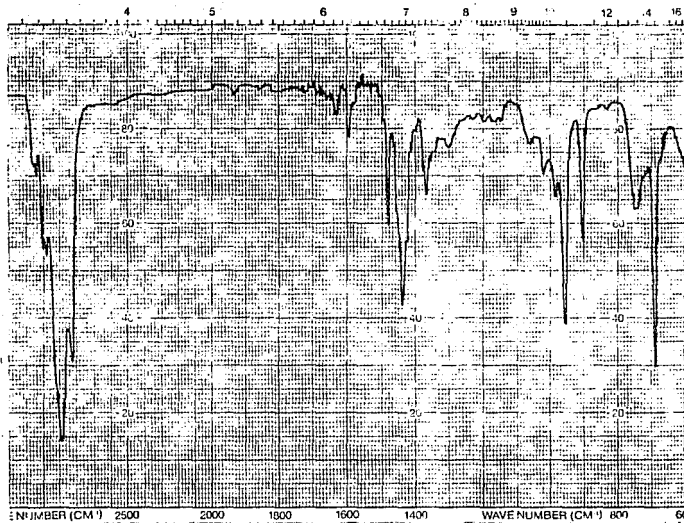


FIGURA 24

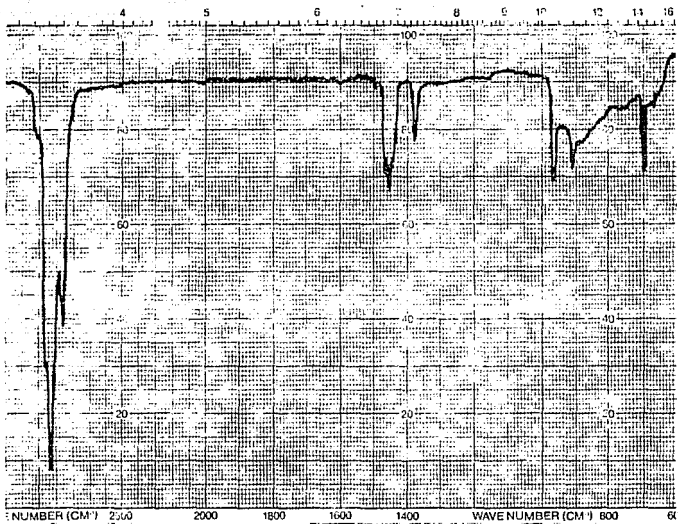


FIGURA 25

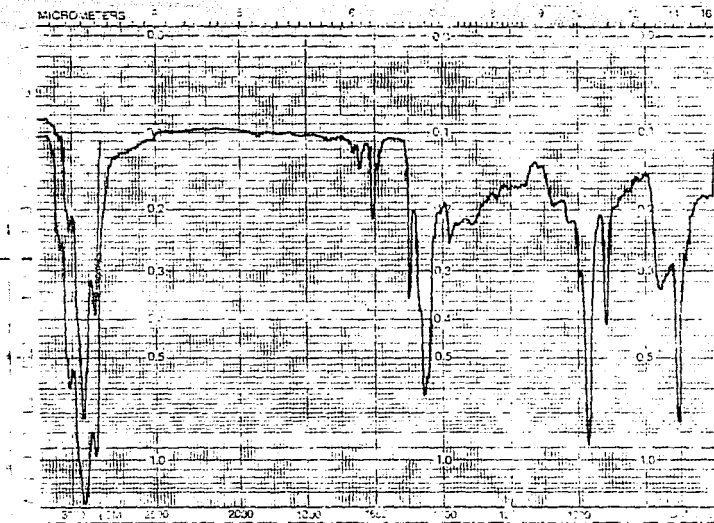


FIGURA 26

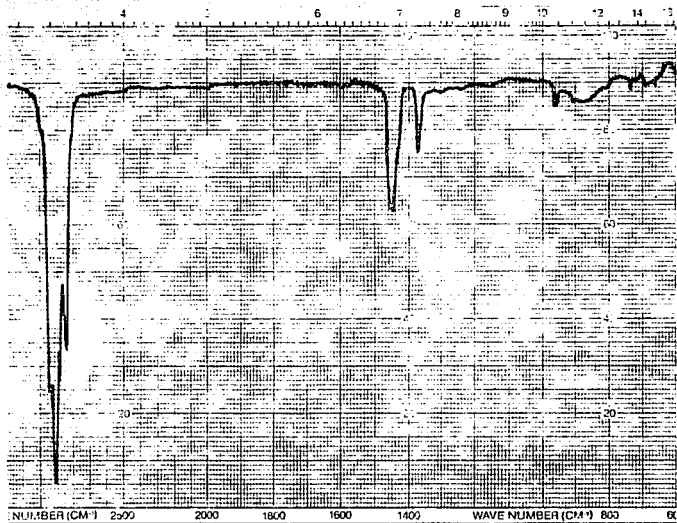


FIGURA 27



Cromatografía de permeación en gel

a) Muestra A

La cromatografía de permeación en gel para la muestra A, no fue proporcionada por el fabricante.

b) Muestra B

La figura 28, corresponde al cromatograma de la muestra B; en él se grafica la intensidad del detector en función del tiempo. Se distinguen 2 picos, a 25.223 y 22.743 minutos. Probablemente, el primer pico se debe a solventes o agregados (como antioxidantes, colorantes y materiales cerámicos), mientras que el segundo pico se presenta a causa del polímero.

En la figura 29, se grafica la amplitud del cromatograma en función del logaritmo del peso molecular. En ella, aparece una distribución unimodal, obteniéndose del software del aparato empleado los siguientes valores:

Mn = 293760

Mw = 318551

Mz = 340460

donde:

Mn, es el peso molecular en número, obtenido a partir de mediciones de propiedades coligativas.

Mw, es el peso molecular en peso, obtenido a partir de mediciones de dispersión de luz.

Mz, es el peso molecular z, obtenido a partir de mediciones de sedimentación.

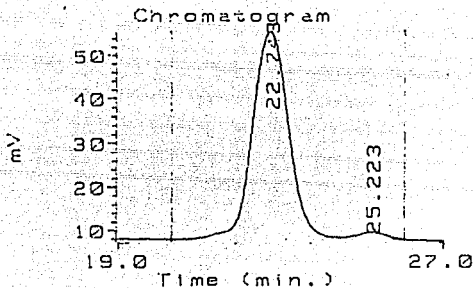


FIGURA 28

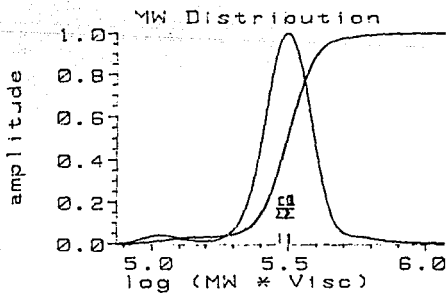


FIGURA 29

## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES

La caracterización de las muestras de polímero llevada a cabo en el presente trabajo, se compone de cinco pruebas experimentales (in vitro), dentro de las cuales, se incluye un análisis antes y después de ser sometidas a suero fisiológico.

La muestra A, presentó bandas a 2900, 1600, 1440 y 970  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de infrarrojo. Con estos datos, se propuso la existencia de anillos aromáticos que posteriormente serían atacados por el suero, lo cual quedó demostrado con los cambios presentes en las bandas a 1600 y 1440  $\text{cm}^{-1}$ . Dicha aseveración pudo confirmarse en la microscopía electrónica de barrido, ya que después de seis meses de permanecer en el suero, se observa una diferencia en la microestructura del material como consecuencia de la formación de precipitados en el fondo del recipiente (los cuales no fueron analizados). Por otro lado, la absorción atómica llevada a cabo para la muestra A presenta pérdidas de Ca, K y Na al finalizar la experimentación. El sodio, presentó la mayor diferencia porcentual con 0.099%.

La muestra B, presentó bandas a 2900, 1600, 1440, 970 y 700  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de infrarrojo lo cual, como en el caso anterior, nos llevó a pensar que los anillos aromáticos presentes han sido atacados; esto se manifiesta con el cambio que sufrieron, en particular, las bandas a 1600 y 1440  $\text{cm}^{-1}$ . También parece existir degradación de dobles ligaduras, dados los cambios en la banda del espectro a 2900  $\text{cm}^{-1}$ . Por lo que se refiere a la microscopía electrónica de barrido, se distingue

corrosión inter particular en la muestra, además de una distribución de tamaño diferente después de seis meses. La microscopía electrónica de transmisión nos proporciona algo similar, ya que se aprecia un número menor de partículas pequeñas sobre la superficie del material después del período de prueba. En cuanto a la absorción atómica, hubo pérdida del material en los tres casos, siendo el calcio el elemento que presentó la mayor diferencia porcentual con 0.576%. La cromatografía de permeación en gel, nos proporcionó un peso molecular en peso de 318551 para la muestra B.

Los resultados de este trabajo, se pueden sintetizar en la siguiente tabla:

MUESTRA	cambio en morfología	pérdida de sodio	pérdida de potasio	pérdida de calcio
A	si	si	si	si
B	si	si	si	si

elasticidad extrema	cambio en bandas a 1600 y 1440 $\text{cm}^{-1}$	degradación de dobles ligaduras
si	si	no
no	si	si

### Sugerencias para trabajos futuros

Con los experimentos hechos hasta el momento, no podemos asegurar de manera definitiva que los polímeros puedan o no, tener aplicaciones biomédicas. Las pruebas hechas hasta ahora, nos permiten conocer mejor la estructura de los materiales, así como algunas de sus propiedades y comportamiento. Tenemos evidencia del cambio en la morfología de las muestras como consecuencia de la experimentación, así como de pérdidas en algunos elementos como el sodio.

Sin embargo, la necesidad de experimentar con más técnicas es evidente, ya que de esta manera, podremos corroborar los resultados obtenidos al momento, además de encontrar nuevas características de los materiales que nos permitan con mayor certeza, saber si hemos encontrado una posibilidad más y mejor, para un material biomédico.

Una posible técnica a emplear en un futuro sería la resonancia magnética nuclear, en la cual, se pueden detectar las pequeñísimas cantidades de energía absorbida o emitida cuando el núcleo pasa de un nivel de energía a otro, por lo tanto, podríamos identificar el tipo de protones presentes.

Hasta ahora, sólo nos hemos enfocado a métodos instrumentales, sin embargo, podemos sugerir que se lleven a cabo pruebas con base en métodos químicos, tomando como base el estudio realizado por Ralph L. Shriner, quien presenta su trabajo en la referencia número 23. Esta sería otra forma de demostrar la presencia, por ejemplo, de anillos aromáticos. En algunos casos, dichos anillos se pueden identificar por medio de sus constantes físicas. En algunos otros, se tendrán que realizar procedimientos como nitraciones, halogenaciones u oxidaciones.

REFERENCIAS

1. Hench, L. L. *Science*, 208, 826-830, 1980.
2. Isaacs, P. A. *Elastomerics*, 26-28, April 1989.
3. Williams, J. L. *TPE*, 203-213, 1988.
4. Delsler, R. J., Carew, R. *TPE*, 141-151, 1988.
5. International Organization for Standardization, *Biological Evaluation of Dental Materials*, 11-16, 1984.
6. Morton, M. *Anionic Polymerization: Principles and Practices*. Academic Press, NY, 1983.
7. McGrath, J. E., ed. *Anionic Polymerization, Kinetics, Mechanics and Synthesis*. ACS Polymer Symp. Series No. 166, ACS, Washington, DC, 1981.
8. Dreyfuss, P., et al. *Rubber Chem & Tech*, 53, 728, 1980.
9. Legge, N. R., Davison, S., et al. *ACS Symp. Series No. 285*, ACS, Washington, DC, Chapter 9, 1985.
10. Matsuo, M. *Japan Plastics*, 2, July 6, 1968.
11. Marrs, O., et al. *ACS Rubber Division Meeting*, Denver, CO, Oct. 1973.
12. Roe, R. J., Zin, W. C. *Macromolecules*, 17, 89, 1973; Ferry, J. B. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley and Sons, NY, 374, 1980.
13. Bi, L. K., Fetter, L. J. *Macromolecules*, 8, 98, 1975.

14. Meir, D. J. Polym. Prep., 18, 340, 1977.
15. Roe, R. J., Zin, W. C. Macromolecules, 17, 189, 1984.
16. Morton, M. Rubber Chem & Tech, 56, 1069, 1983.
17. Saam, J. C., et al. J. Inst. Rubber Ind., 7, 69, 1973.
18. Fisher, E., Henderson, J. F. Rubber Chem & Tech, 40, 1313, 1967.
19. Barrio, R. Microscopía Electrónica. U.N.A.M., México, D.F., 1978.
20. Willard, H. H. Métodos Instrumentales de Análisis. Compañía Editorial Continental S.A. de C.V., NY, 1982.
21. West, D. M., Skoog, D. A. Análisis Instrumental. McGraw Hill, México, D.F., 1981.
22. Bellido, J. A. Macromoléculas. U.N.A.M., México, D.F., 1981.
23. Shriner, R. L. Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos. Limusa, México, D.F., 1982.