



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO DE  
INJERTO DE N-ISOPROPILACRILAMIDA SOBRE TUBOS DE  
CLORURO DE POLIVINILO MEDIANTE RADIACIÓN GAMMA**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

EVER ARENAS BERUMEN

TUTOR: Dr. Emilio Bucio Carrillo



AGRADECIMIENTOS

AÑO: 2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

A DIOS PADRE E HIJO POR ESTAR SIEMPRE GUIANDO MI CAMINO

AL DR. EMILIO BUCIO CARRILLO POR SER MI TUTOR, MI GUÍA Y  
SOBRE TODO MI AMIGO.

A LA DRA. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA POR SU APOYO,  
SUS OPORTUNOS COMENTARIOS A LO LARGO DE MIS ESTUDIOS DE  
MAESTRÍA PERO SOBRE TODO SU AMISTAD.

AL CONACYT (NÚMERO DE REGISTRO 191601) Y DGEP POR LA BECA  
OTORGADA DURANTE MIS ESTUDIOS.

## DEDICATORIA

A MI ESPOSA LUZ DEL CARMEN MURCIO MANSILLA (MOCHI) POR SU APOYO, COMPRENSIÓN Y RESIGNACIÓN ANTE LAS HORAS ROBADAS.

*Este trabajo se desarrolló en el laboratorio de macromoléculas del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.*

## ABREVIATURAS

### CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

### CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

### CAPÍTULO 3. GENERALIDADES

#### 3.1. MODIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE POLÍMEROS

##### 3.1.1. ANÁLISIS DE SUPERFICIE

###### 3.1.1.1. DEFINICIÓN DE SUPERFICIE

###### 3.1.1.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE SUPERFICIE

###### 3.1.1.2.1. FTIR-ATR

###### 3.1.1.2.2. SEM

###### 3.1.1.2.3. XPS

##### 3.1.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO

###### 3.1.2.1. TGA

###### 3.1.2.2. DSC

##### 3.1.3. MODIFICACIÓN DE SUPERFICIES

###### 3.1.3.1. TRATAMIENTO A LA FLAMA

###### 3.1.3.2. DESCARGA EN CORONA

###### 3.1.3.3. TRATAMIENTO EN PLASMA

###### 3.1.3.4. TRATAMIENTO QUÍMICO

###### 3.1.3.5. MODIFICACIÓN POR RAYOS DE IONES

###### 3.1.3.6. INJERTO POR RADIACIÓN

###### 3.1.3.7. POLIMERIZACIÓN POR PLASMA

###### 3.1.3.8. IRRADIACIÓN CON LÁSER DE BAJA ENERGÍA

###### 3.1.3.9. DEPOSICIÓN DE METALES

#### 3.2. PROCESOS DE RADIACIÓN

##### 3.2.1. RADIACIONES IONIZANTES

##### 3.2.2. IONIZACIÓN DIRECTA E INDIRECTA

##### 3.2.3. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN

###### ELECTROMAGNÉTICA CON LA MATERIA

###### 3.2.3.1. EFECTO FOTOELÉCTRICO

- 3.2.3.2. EFECTO COMPTON
      - 3.2.3.3. PRODUCCIÓN DE PARES
    - 3.2.4. COEFICIENTE DE ABSORCIÓN DE RAYOS GAMMA
    - 3.2.5. FUENTES DE RADIACIÓN
      - 3.2.5.1. RAYOS ALFA
      - 3.2.5.2. RAYOS BETA
      - 3.2.5.3. RAYOS GAMMA
      - 3.2.5.4. OTROS TIPOS DE RADIACIÓN
  - 3.3. EFECTOS DE LA RADIACIÓN IONIZANTE EN POLÍMEROS
    - 3.3.1. ENTRECRUZAMIENTO DE POLÍMEROS
    - 3.3.2. DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS
    - 3.3.3. POLIMERIZACIÓN
    - 3.3.4. INJERTOS
      - 3.3.4.1. IRRADIACIÓN DIRECTA
      - 3.3.4.2. IRRADIACIÓN DIRECTA EN PRESENCIA DE VAPOR
      - 3.3.4.3. PREIRRADIACIÓN OXIDATIVA
      - 3.3.4.4. PREIRRADIACIÓN
  - 3.4. POLÍMEROS
    - 3.4.1. INTRODUCCIÓN
    - 3.4.2. MASA MOLECULAR
    - 3.4.3. CRISTALINIDAD
    - 3.4.4. ENTRECRUZAMIENTO
    - 3.4.5. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA
  - 3.5. CLORURO DE POLIVINILO (PVC)
    - 3.5.1. ESTRUCTURA
    - 3.5.2. PROPIEDADES
    - 3.5.3. USOS
  - 3.6. N-ISOPROPILACRILAMIDA (NIPAAm)
    - 3.6.1. ESTRUCTURA
    - 3.6.2. PROPIEDADES
    - 3.6.3. USOS

## CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1. MATERIALES

4.1.1. MATERIALES PARA LA FORMACIÓN DEL COPOLÍMERO DE INJERTO

4.1.2. MATERIALES PARA LA PURIFICACIÓN DE LA NIPAAm

### 4.2. INSTALACIONES Y EQUIPOS

4.2.1. GAMMA BEAM

4.2.2. FTIR-ATR

4.2.3. TGA

4.2.4. DSC

4.2.5. SEM

### 4.3. METODOLOGÍA

4.3.1. PURIFICACIÓN DE LA NIPAAm

4.3.2. INJERTADO DE LA NIPAAm SOBRE PVC

4.3.3. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE SOLUCIÓN CRÍTICA Y LA TERMOSENSIBILIDAD

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. CINÉTICA DE INJERTO

5.1.1. INJERTO OBTENIDO VARIANDO EL TIEMPO DE REACCIÓN

5.1.2. INJERTO OBTENIDO DE NIPAAm SOBRE PVC

5.1.3. INJERTO OBTENIDO A DOS TEMPERATURAS; 50 °C Y 60 °C

5.1.4. INJERTO OBTENIDO A DOS CONCENTRACIONES; 0.5 M Y 1 M

5.1.5. INJERTO OBTENIDO A DOS INTENSIDADES; 3.0 kGy/h Y 1.4 kGy/h

5.1.6. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE SOLUCIÓN CRÍTICA Y LA TERMOSENSIBILIDAD

5.1.7. ESPECTRO DE INFRARROJO



5.1.8. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

5.1.9. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFÍA

GLOSARIO

|             |   |
|-------------|---|
| AES         | espectroscopía de electrones auger  |
| AFM         | microscopía de fuerza atómica   |
| DSC         | calorimetría diferencial de barrido                                       |
| eV          | electronvolt  |
| $E_{\beta}$ | energía máxima de rayos beta  |
| FTIR-ATR    | reflectancia total atenuada   |
| Gy          | gray  |
| h           | hinchamiento  |
| HREELS      | espectroscopía de electrones de alta resolución                           |
| LCST        | temperatura de solución crítica   |
| m           | metros  |
| M           | molar   |
| min.        | minutos   |
| ml          | mililitros  |
| $M_n$       | masa molar número promedio (antes peso molecular número promedio)         |
| $M_v$       | masa molar viscosidad promedio (antes peso molecular viscosidad promedio) |
| $M_w$       | masa molar peso promedio (antes peso molecular peso promedio)             |
| $M_z$       | masa molar Z promedio (antes peso molecular Z promedio)                   |
| NIPAAm      | N-isopropilacrilamida   |
| PNIPAAm     | poli(N-isopropilacrilamida)   |
| PVC         | cloruro de polivinilo   |
| SEM         | microscopio electrónico de barrido  |
| SIMS        | espectroscopía de iones secundarios                                       |
| SSIMS       | espectroscopía de iones estáticos secundarios                             |
| STM         | microscopía por tuneleo   |
| TGA         | análisis termogravimétrico  |
| $T_s$       | termosensibilidad   |
| $W_f$       | peso final  |

$W_i$       Peso inicial  
XPS      espectroscopía de rayos X

Los polímeros han sido aplicados exitosamente en campos tales como adhesivos, biomateriales, cubiertas protectoras, fricción y desgaste, dispositivos microelectrónicos, etc. En general propiedades de superficie tales como composición química, hidrofobicidad, rugosidad, cristalinidad, conductividad, lubricación y densidad de entrecruzado determinan el éxito de un polímero determinado. A menudo estos no poseen las propiedades de superficie necesarias para estas aplicaciones. Sin embargo tienen excelentes propiedades físicas y químicas, son económicos y fáciles de procesar. Por estas razones, técnicas de modificación de superficies que puedan transformar materiales económicos en productos con valor agregado han cobrado importancia en la industria de los plásticos. En general éstas técnicas alteran las propiedades físicas y químicas de los polímeros en su superficie sin afectar, sus propiedades en masa. Estos tratamientos han sido aplicados para alcanzar los propósitos siguientes:

- a. Producir grupos funcionales específicos en la superficie para interacciones determinadas con otros grupos funcionales
- b. Incrementar la energía de superficie
- c. Incrementar su hidrofobicidad o hidrofiliidad
- d. Hacerlos inertes químicamente
- e. Introducir entrecruzamiento en la superficie
- f. Remover contaminantes en su superficie o capas de átomos enlazados débilmente
- g. Modificar la topología por incremento o decremento en la rugosidad o cristalinidad de la superficie
- h. Incrementar la conductividad eléctrica superficial
- i. Incrementar la lubricidad superficial<sup>(1)</sup>

Por ejemplo, el cloruro de polivinilo (PVC), es el segundo termoplástico mas utilizado en el mundo solo rebasado por el polietileno ya que es muy barato y fácil de procesar, tiene excelentes

propiedades mecánicas y buena durabilidad<sup>(2)</sup>. Ha sido empleado en grandes cantidades para hacer tubos de agua pues es ligero y resistente, sin embargo su aspereza y poca vistosidad hacen del PVC poco atractivo a usos en acabados de casas. Gracias a técnicas de modificación superficial se ha logrado crear nuevos materiales basados en PVC como pisos o muros de casas.

En aplicaciones biomédicas, la respuesta que tenga el cuerpo puede verse afectada por las propiedades químicas de su superficie, topografía y movilidad molecular en superficie<sup>(3)</sup>. Por ejemplo, un buen lente de contacto necesita estar fabricado con un material que permita fácilmente la permeación del oxígeno y que a su vez sea hidrofílico. Está disponible en el mercado un copolímero de alquil acrilato y siloxano que constituye uno de los mejores materiales empleados en la construcción de lentes de contacto. El siloxano incrementa la permeación del oxígeno pero disminuye la hidrofiliidad del material. La técnica que se emplee en la conformación del copolímero es vital para crear un material que sea confortable para su uso.

Las propiedades mecánicas de un compuesto están determinadas por las propiedades físicas de la matriz y ésta puede variarse si es entrecruzada con otro material. Por supuesto la unión de estos dos materiales se ejerce a nivel superficial.

Las mejoras alcanzadas por la modificación superficial no pueden ser logradas sin el entendimiento de las propiedades físicas y químicas de las superficies poliméricas. Por consiguiente se hace imprescindible la caracterización de los materiales a nivel molecular dentro de los primeros nanómetros de superficie. Para ello se han desarrollado técnicas muy sensibles en el estudio de superficies; microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía por tuneleo (STM), espectroscopía de electrones de alta resolución (HREELS), espectroscopía de iones secundarios (SIMS), espectroscopía de iones estáticos secundarios (SSIMS), espectroscopía de rayos X (XPS),

microscopio electrónico de barrido (SEM) y mediciones de ángulo de contacto <sup>(1)</sup>.

El presente trabajo tiene como objetivo general: Obtener el copolímero de injerto PVC-g-NIPAAm mediante el injerto por radiación ionizante por el método de modificación superficial empleando la técnica de preirradiación oxidativa.

Debido a que no se conocen estudios previos de este copolímero se estudiará su cinética de reacción, lo anterior implica cubrir los siguientes objetivos específicos:

(1) encontrar las condiciones óptimas de preparación del copolímero de injerto de N-Isopropilacrilamida (NIPAAm) en cloruro de polivinilo (PVC) por medio del estudio de los siguientes parámetros:

- a. Dosis de preirradiación
- b. Intensidad de dosis
- c. Concentración del monómero
- d. Temperatura y;
- e. Tiempo de reacción

(2) una vez sintetizado el copolímero de injerto se efectuará la caracterización del sistema PVC-g-NIPAAm mediante:

- a. FTIR-ATR
- b. TGA
- c. DSC
- d. SEM
- e. Hinchamiento
- f. Determinación de la Temperatura de Solución Crítica (LCST).

## 3.1. MODIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE POLÍMEROS

### 3.1.1. ANÁLISIS DE SUPERFICIE

En el presente capítulo presentaremos una breve descripción del término 'superficie' y una descripción concisa de varias técnicas de análisis superficial.

#### 3.1.1.1. DEFINICIÓN DE SUPERFICIE

Es muy importante entender el significado de superficie con respecto a varias técnicas de análisis superficial.

En general, superficie no es un término muy bien definido. Una superficie definida por una técnica puede ser la masa definida por otra técnica <sup>(1)</sup>. En el campo del análisis superficial, la definición más apropiada de superficie se relaciona con el espesor que la muestra pueda tener al momento de ser medida por una técnica particular. El mecanismo que determina el espesor de la muestra en cada técnica también varía. La espectroscopía por dispersión de iones (ISS; siglas en inglés) y la espectrometría de masa de iones secundarios (SIMS) emplean iones de baja energía que son detenidos por las primeras capas de átomos de la superficie por lo que el espesor de la muestra será solo de unas cuantas decenas de nanómetros. El espesor de la superficie para técnicas tales como la de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopia de electrones Auger (AES), que es determinada por la energía cinética de fotoelectrones emitidos y electrones Auger, es típicamente de 1-10 nm. Para otras técnicas espectroscópicas tales como la de energía dispersa de rayos X (EDX) y reflexión interna total atenuada (ATIR), el espesor de la superficie puede ser un micrómetro o más.

#### 3.1.1.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE SUPERFICIE



Hay muchos factores importantes que deben ser considerados en la elección de una técnica de análisis de superficie; Espesor de la muestra, información relativa a la superficie, análisis del ambiente que rodea dicha superficie y características de la muestra.

Cuando se involucran técnicas de análisis de superficie lo primero que debemos preguntarnos es: ¿Qué información de la superficie queremos conocer? Cada técnica provee diferente información por lo que será necesario utilizar varias técnicas. La elección de la(s) mejor(es) técnica(s) dependerá de distintos factores, y es difícil establecer reglas para una elección.

Cuando se requiere alta resolución se hace necesario el uso de una imagen superficial en 3 dimensiones; AFM, STM y SEM son las técnicas apropiadas. Cuando se requiere conocer la sensibilidad de la superficie ante agentes químicos entonces la técnica de ángulo de contacto y SIMS son buenas elecciones. Si la cuantificación y la información del estado químico es lo que se requiere, XPS puede ser en definitiva una buena elección. Si se está investigando pequeñas cantidades (partes por millón) de impurezas en una muestra, entonces SIMS es lo mas adecuado. Es importante notar que antes de que se pueda elegir una técnica apropiada para el análisis, es necesario entender las limitaciones y capacidades de cada técnica, entonces será posible identificar la información relevante de cada estudio.

#### 3.1.1.2.1. FTIR-ATR

Esta técnica ha sido muy útil para la caracterización de superficies poliméricas <sup>(1)</sup>. Se basa en el hecho de que cuando un haz de radiación pasa de un medio de alta densidad a uno de baja densidad, ocurre reflexión. La superficie a analizar se presiona contra un elemento de reflexión interna, como se muestra en la figura 3.1.

La radiación es reflejada internamente desde la interfase entre la muestra y el elemento de reflexión interna, asimismo penetra una cierta distancia mas allá de la interfase; típicamente 1 micrómetro.

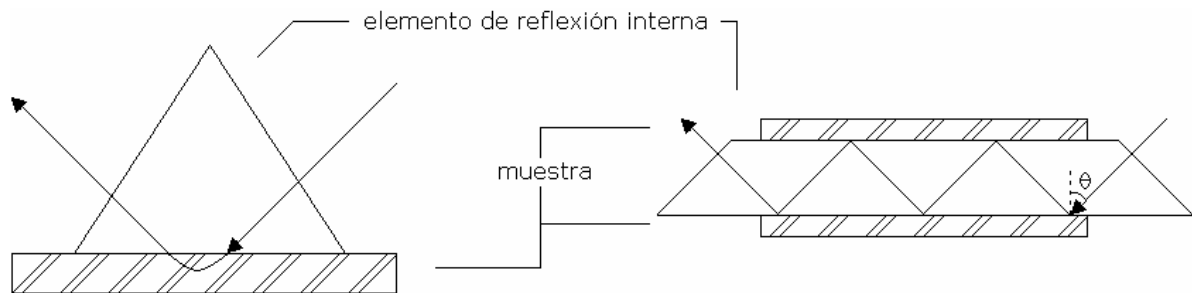


Figura 3.1 Representación esquemática del camino seguido por un rayo de luz en un elemento para una reflexión y múltiples reflexiones

Esta técnica no es muy sensitiva debido a la 'gran' penetración, no obstante es una técnica muy útil cuando no se requiere sensibilidad superficial.

#### 3.1.1.2.2. SEM

Esta técnica ha jugado un rol importante en la determinación de microestructuras poliméricas. Cuando un rayo de electrones incide en una muestra, se producen electrones de fondo, electrones secundarios y rayos X<sup>(4)</sup>. El rayo de electrones primario puede ser enfocado en una escala de nanómetros. Electrones de alta energía son usados para obtener una alta resolución espacial mientras que los electrones de baja energía son usados para el detalle superficial. Electrones secundarios son producidos en las partes más superficiales de la muestra, unos cuantos nanómetros, mientras que los electrones de fondo tienen alta energía y provienen de más allá de 1 $\mu$ m. Ambos dan contraste (elementos pesados aparecen brillantes y mientras que ligeros aparecen oscuros) y contraste topográfico.

Por esta técnica no se puede producir alta resolución debido a que para ello es necesario electrones de alta energía los cuales causarán daños estructurales al polímero a menos que se aplique una cubierta de algún metal como oro.

#### 3.1.1.2.3. XPS

También conocida como espectroscopia de electrón para análisis químico (ESCA), es probablemente la técnica más usada en la caracterización de superficies poliméricas. Cuando interaccionan rayos X con los electrones internos de un átomo se origina una transferencia total de energía del fotón al electrón que causa que este último salga del átomo. El fotoelectrón así emitido posee una energía cinética que puede ser medida y por diferencia energética con el fotón inicial (rayo X) se puede saber la energía de enlace del electrón en el átomo.

Comparando esta energía con energías de enlace de distintos átomos previamente medidas es posible identificar el elemento. También es posible proporcionar información estructural. El espesor del análisis fluctúa entre 3 y 5 nm.

#### 3.1.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO

El termino "Análisis Térmico" es frecuentemente usado para describir el conjunto de técnicas experimentales analíticas que investigan el comportamiento de una muestra en función de la temperatura. Esta definición parece demasiado general para algunos autores <sup>(5), (6)</sup> por lo que la acotan en los siguientes aspectos:

- a. Se refiere a las técnicas: calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico diferencial (DTA), análisis termogravimétrico (TGA), análisis termomecánico (TMA), análisis dinámico mecánico (DMA), termogravimetría diferencial

(DTG), calorimetría dinámica adiabática (DAC) y análisis electrotérmico (ETA) principalmente.

- b. En las técnicas de caracterización antes mencionadas, la temperatura de la muestra y la propiedad física de interés deben ser medidas lo más continuamente posible.
- c. Tanto la temperatura de la muestra como la propiedad física de interés deben ser registrados automáticamente.

Rara vez el propósito de un análisis térmico es el de la mera evaluación de alguna propiedad en función de un cambio continuo de temperatura. Es más frecuente el análisis de la curva resultante para estudiar modificaciones físicas y químicas que ocurran durante el calentamiento de la muestra. Entonces la interpretación de una curva de este tipo consiste en relacionar las características propias de la curva (picos, discontinuidades, cambios de pendiente, etc.) con el calentamiento al que fue sometida la muestra, por ejemplo reacciones químicas o transiciones de fase resultante del cambio en la temperatura de la muestra.

Las técnicas de análisis térmico descritas anteriormente se clasifican dentro de 3 grupos dependiendo del parámetro medido:

- a. Valores absolutos (peso)
- b. Diferencias entre alguna propiedad de la muestra y esa misma propiedad pero medida en una muestra de referencia (diferencias de temperatura)
- c. Tasa de cambio a la cual cambia la propiedad de interés con la temperatura o el tiempo (razón de pérdida de peso)

La tabla 3.1 resume las técnicas de análisis térmico con tipos y propiedades físicas.

#### 3.1.2.1. TGA

La termogravimetría es la rama del análisis térmico que examina el cambio de masa de una muestra en función de la temperatura. Es de notar que algunos procesos térmicos no provocan cambios de masa en la muestra (fusión, cristalización, transición vítrea), mientras que otros si lo hacen como la absorción, desorción, sublimación, vaporización, oxidación, reducción y descomposición.

El análisis termogravimétrico se usa para caracterizar la descomposición y la estabilidad térmica de materiales bajo una variedad de condiciones, y para examinar la cinética de los procesos físico-químicos en la muestra. Los cambios de masa característicos de un material están fuertemente relacionados con las condiciones experimentales tanto de la muestra como del equipo lo que se refleja en la forma de la curva obtenida.

La curva así obtenida, expresa el cambio de peso con la temperatura, da información de la composición de la muestra, su estabilidad térmica, su descomposición térmica y de productos formados<sup>(7)</sup>.

La curva de TGA esta usualmente graficada con el cambio de masa ( $\Delta m$ ) expresado como porcentaje en el eje de las ordenadas y la temperatura (T) o tiempo (t) en el eje de las abscisas. Una curva típica se muestra en la figura 3.2.

La reacción está caracterizada por dos temperaturas  $T_i$  y  $T_f$ , que son la temperatura de descomposición inicial y la temperatura final, respectivamente.  $T_i$  es la mínima temperatura a la cual un comienzo de cambio de masa para un conjunto de condiciones experimentales ocurre.

| <b>Tipo de propiedad</b> | <b>Propiedad física medida</b>                           | <b>Nombre de la técnica</b>                |
|--------------------------|--|--|
| Peso                     | Peso de la muestra                                       | Termogravimetría                           |
|                          | Razón de pérdida de peso                                 | Termogravimetría derivada                  |
| Térmica                  | Temperatura de la muestra                                | Curva de calentamiento<br>(o enfriamiento) |
|                          | Diferencia de temperatura entre la muestra y el estándar | Análisis térmico diferencial               |
|                          | Diferencia de energía entre la muestra y el estándar     | Calorimetría diferencial de barrido        |
|                          | Calor específico   | Calorimetría adiabática dinámica           |
| Dimensional              | Longitud y volumen de la muestra                         | Dilatometría                               |
| Mecánica                 | Compresibilidad, Elongación                              | Análisis termomecánico                     |
|                          | Rigidez  | Análisis de torsión                        |
| Eléctrica                | Resistencia, Conductancia                                | Análisis electrotérmico                    |
| Magnético                | Susceptibilidad magnética, Fuerza magnética              | Termomagnetometría                         |
| Volatilidad              | Cantidad de partículas volátiles totales                 | Detección de gas                           |
|                          | Presión de productos volátiles                           | Análisis de volatilización térmica         |
|                          | Naturaleza y cantidad de productos volátiles específicos | Análisis de gas                            |
|                          | Cantidad de condensación de núcleos                      | Análisis de termo partículas               |

Tabla 3.1. Propiedades más comúnmente medidas por análisis térmico y las técnicas empleadas <sup>(6)</sup>.

Similarmente,  $T_f$  representa la temperatura mas baja por el cual el proceso responsable de cambio de masa ha sido completado. Tanto  $T_i$ ,  $T_f$  como su intervalo ( $T_i-T_f$ ) no tienen valores absolutos y dependen de las condiciones experimentales <sup>(5)</sup>.

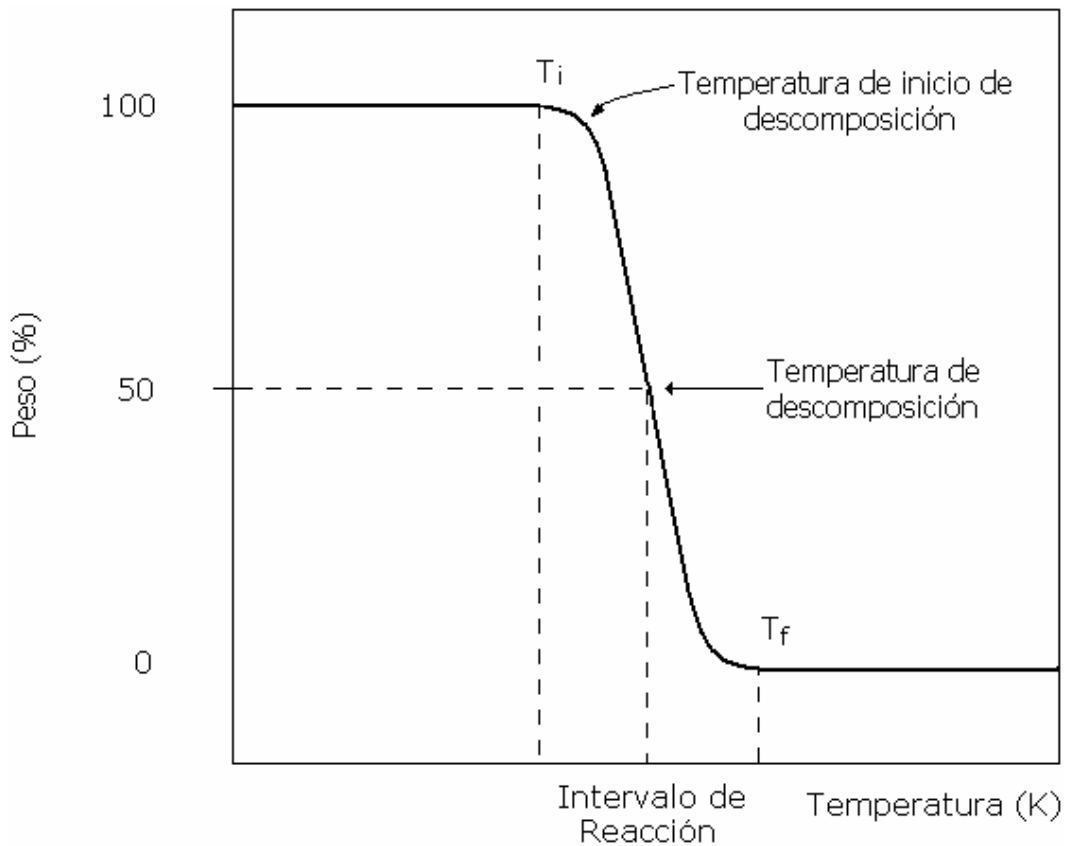


Figura 3.2 Curva TGA.

### 3.1.2.2. DSC

En esta técnica tanto la muestra como la referencia son mantenidos a la misma temperatura <sup>(8)</sup>. La cantidad de energía que debe ser suministrada o quitada de la muestra para mantener una diferencia de temperatura de cero entre la muestra y la de referencia es el parámetro experimental graficado en las ordenadas en la curva resultante <sup>(6)</sup>. La razón de energía absorbida por la muestra es proporcional al calor específico de la muestra ya que este a cualquier temperatura determina la cantidad de energía térmica necesaria para cambiar la temperatura un intervalo dado.

Cualquier transición acompañada por un cambio en el calor específico produce una discontinuidad en el signo de la energía, y los cambios de entalpía exotérmica o endotérmica dan picos cuyas áreas son proporcionales al cambio de entalpía total. Ver figura 3.3.

La calorimetría diferencial de barrido ha sido empleada para determinar algunas constantes físicas de las sustancias, y también para medir entalpías tanto de las reacciones químicas como de los cambios de fase <sup>(8)</sup>.

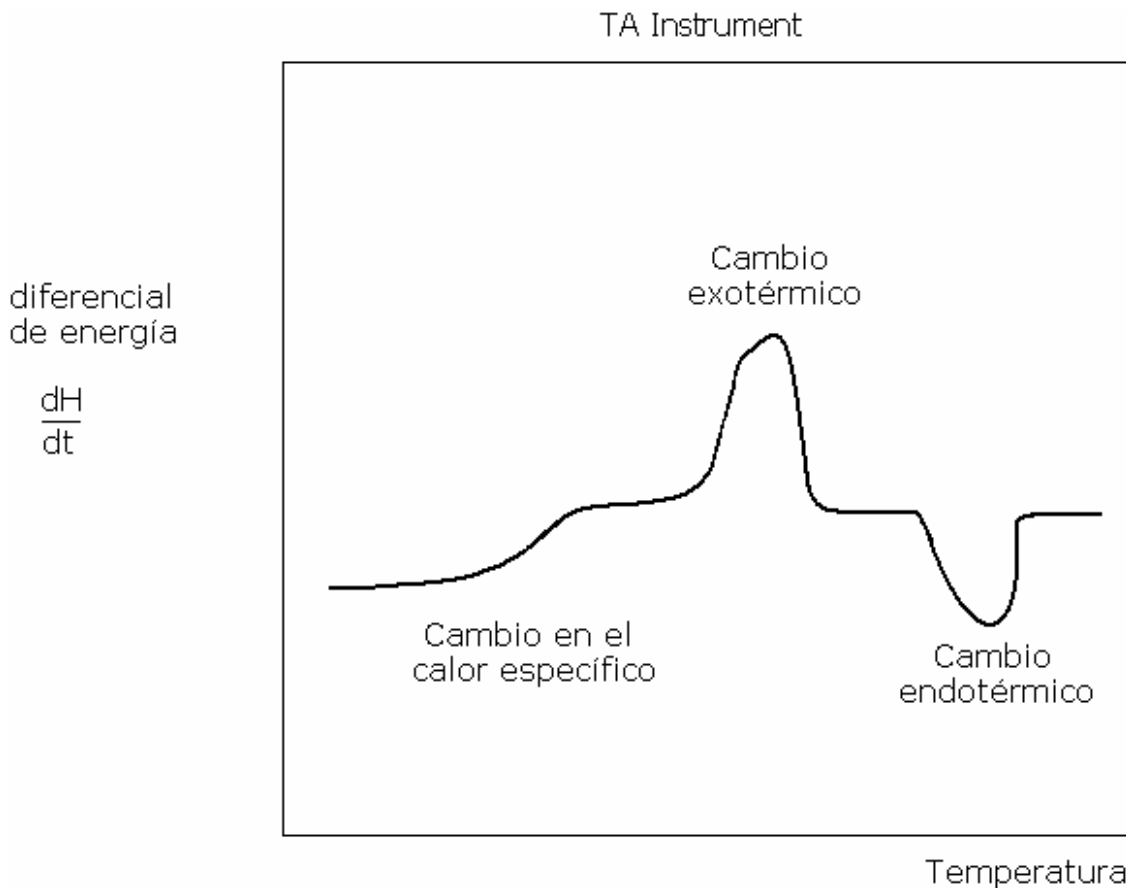


Figura 3.3 Curva DSC. Se aprecian tanto los cambios endotérmicos como los exotérmicos

los cuales son proporcionales al área bajo la curva. Los cambios de propiedad

como el calor específico representan cambios en la continuidad de la curva.

### 3.1.3. MODIFICACIÓN DE SUPERFICIES

La modificación de superficies poliméricas se ha constituido en una importante área de investigación. Como se mencionó



anteriormente cada vez más se aprovechan las propiedades en masa de los polímeros conjuntándolas con las características superficiales de otros materiales (metales, monómeros e incluso otros polímeros) por medio de una serie de métodos que se reseñan a continuación.

#### 3.1.3.1. TRATAMIENTO A LA FLAMA

Método muy común para tratar poliolefinas y otros productos poliméricos a nivel industrial. El sistema es muy sencillo y fácil de transportar, consiste en un quemador y un tanque de combustible. Este método oxida la superficie del polímero con objeto de mejorar la unión de este con algún adhesivo o una impresión aumentando el tiempo de permanencia de ambos.

#### 3.1.3.2. DESCARGA EN CORONA

Industrialmente es muy popular en el tratamiento continuo de películas poliméricas. En este se crea un plasma mediante la ionización del aire producido por un alto campo eléctrico. La presión del plasma (descarga en corona) causa varios cambios físicos y químicos en la superficie del polímero que mejoran, al igual que en el tratamiento a la flama, la adherencia y/o la impresión sobre sus superficies.

#### 3.1.3.3. TRATAMIENTO EN PLASMA

Es probablemente la técnica más versátil que existe ya que la modificación superficial que se obtiene dependerá del material (en estado gaseoso) que se utilice. Por ejemplo el tratamiento de películas en plasma de oxígeno puede incrementar la energía de superficie del polímero mientras que en plasma de fluoruro la disminuye. Por esta técnica se suelen modificar superficies de tan solo unos cuantos cientos de angstrom por lo que no se ven afectadas las propiedades en masa del polímero.

#### 3.1.3.4. TRATAMIENTO QUÍMICO

Se utiliza cuando la superficie a modificar es lo suficientemente grande como para no poderse tratar por otros métodos. Se emplea regularmente para transformar superficies lisas en rugosas logrando así mayor adherencia y/o para transformar superficies hidrofóbicas en hidrofílicas.

#### 3.1.3.5. MODIFICACIÓN POR HAZ DE IONES

Se emplea para texturizar superficies, especialmente fluoropolímeros y así incrementar su adhesión. La textura producida dependerá de la energía del rayo de iones y la dosis empleada. Así mismo durante la exposición ocurren diferentes tipos de reacciones químicas como la reducción, oxidación, entrecruzamiento, implantación de iones, pérdida de heteroátomos, pérdida de aromaticidad vía apertura del anillo las cuales ocurrirán dependiendo de la energía, dosis y el tipo de ión empleado así como la naturaleza del polímero.

También es empleado para la metalización de superficies siempre y cuando se puedan formar enlaces entre el ión metálico y el polímero como los ocurridos por el Titanio y el Polietileno. Esta técnica se emplea en la interconexión de circuitos durante la fabricación de microchips.

#### 3.1.3.6. INJERTO POR RADIACIÓN

Esta es otra técnica muy versátil en la modificación de superficies poliméricas ya que las características resultantes dependerán del monómero empleado y el tipo de fuente de radiación. Las fuentes más comunes de radiación son electrones de alta energía, radiación gamma, luz ultravioleta y luz visible. El injertado es usualmente llevado a cabo mediante la irradiación directa del polímero en presencia de un monómero usualmente contenido en un solvente. Alternativamente el injerto puede ser logrado irradiando

inicialmente el material en presencia de aire y posteriormente colocado en una solución que contenga al monómero en un baño de temperatura. La rama de la ciencia que se encarga de estudiar los efectos de la radiación ionizante en la materia se llama Química de Radiaciones.

#### 3.1.3.7. POLIMERIZACIÓN POR PLASMA

Esta técnica produce películas poliméricas muy delgadas sobre prácticamente cualquier superficie con buena adherencia. Las películas es depositada en fase vapor sobre un substrato que no ve modificadas sus propiedades en masa. Aún que la técnica está en sus inicios todavía se auguran aplicaciones en biomateriales y en microelectrónica.

#### 3.1.3.8. IRRADIACIÓN CON LÁSER DE BAJA ENERGÍA

Emplea un láser ultravioleta y en ocasiones infrarrojo permitiendo aplicaciones muy específicas como el tratamiento de áreas superficiales muy pequeñas y bien localizadas. Los cambios físicos y químicos obtenidos dependen de la intensidad del láser y tiempo de exposición.

#### 3.1.3.9. DEPOSICIÓN DE METALES

Muchas propiedades como la conductividad eléctrica y ciertas características ópticas de los metales pueden ser dadas a los polímeros mediante esta técnica. Una forma de hacerlo consiste en colocar al polímero dentro de una solución de una sal metálica y un agente reductor (deposición por electroreducción). Otra forma es por deposición en vacío donde se crean vapores del metal de interés por calentamiento en una cámara de vacío y la deposición ocurre gracias a un tratamiento previo de un plasma (usualmente Argón) que origina radicales libres en la superficie quienes a su vez reaccionan con el metal.

## 3.2. PROCESOS DE RADIACIÓN

### 3.2.1. RADIACIONES IONIZANTES

Las radiaciones ionizantes pueden ser definidas como aquellas que poseen suficiente energía como para convertir al menos un átomo neutro o molécula en un par iónico; un componente con carga positiva y otro con carga negativa.

La energía depositada por esta radiación está muy localizada y tiene suficiente energía como para romper enlaces, los cuales se pueden reconfigurar después de un periodo de tiempo corto. Este es precisamente la base fisicoquímica del uso de las radiaciones ionizantes en la investigación y procesamiento industrial de los polímeros.

Este tipo de ionización no es el único medio por el cual las radiaciones depositan energía en un absorbedor para crear un par de iones. También es posible la excitación en la cual un átomo o molécula es llevada a un nivel energético mayor lo suficiente como para liberar un electrón y formar un par iónico.

### 3.2.2. IONIZACIÓN DIRECTA E INDIRECTA

Las radiaciones ionizantes pueden ser divididas en dos grandes grupos. El primero consiste de partículas cargadas como electrones, protones, partículas alfa e iones pesados que tienen suficiente energía como para causar ionización por repulsión al colisionar con el material absorbente. Tales radiaciones producen ionización directa. La ionización indirecta consiste de partículas no cargadas (radiación electromagnética y partículas neutras), y por consiguiente no hay repulsiones electrostáticas sino choques directos, los cuales pueden originar liberación de electrones secundarios o protones del núcleo (por retroceso) dando lugar a excitaciones e ionizaciones en el absorbedor<sup>(9)</sup>.

### 3.2.3. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA CON LA MATERIA.

Si bien es cierto existen muchos tipos de radiaciones ionizantes y cada uno de ellos produce distintos efectos nos ocuparemos únicamente de la radiación electromagnética por ser la de interés en el presente trabajo.

Los rayos gamma son emitidos por el núcleo, cuando éste se encuentra en un estado de excitación y decae a un nivel energéticamente inferior. Este hecho es distinto a la emisión de rayos X, que tiene lugar cuando ocurre una transición entre un estado excitado mayor del átomo a otro estado excitado inferior, por el cambio de un electrón a un nivel inferior. Como estos procesos ocurren entre dos niveles definidos de energía, las radiaciones resultantes tienen una dimensión energética específica.

El modo de interacción de los rayos X y gamma con la materia es similar, difiriendo solamente en la cantidad de energía que disipan en el material al ser absorbidos; la mayor parte de la ionización causada por los rayos X o gamma resulta en ionización secundaria. Los tres mecanismos de interacción de la radiación electromagnética con la materia son:

- a. Efecto Fotoeléctrico
- b. Efecto Compton
- c. Producción de Pares

#### 3.2.3.1. EFECTO FOTOELÉCTRICO

Un cuanto, de baja energía, interacciona con la materia como un paquete que es absorbido completamente. Como resultado de la transferencia de energía total, un electrón, llamado fotoelectrón, es lanzado fuera del átomo desde su interior con una energía cuyo valor es la diferencia entre la energía del cuanto original y la de amarre del electrón en el núcleo.

El fotoelectrón, a su vez pierde energía causando producción de pares iónicos. La vacante orbital es ocupada por otro electrón proveniente de niveles energéticos mayores emitiéndose un rayo X con una energía específica igual a la diferencia entre las energías de amarre de los electrones a ambos niveles. Algunas veces este rayo X, puede colisionar con otro electrón del mismo átomo y cederle su energía lanzándolo del átomo, este fenómeno se conoce como emisión de electrones Auger.

#### 3.2.3.2. EFECTO COMPTON

Cuando un rayo gamma tiene una mayor energía que en el caso previo, no es absorbido completamente al interaccionar. Al causar el lanzamiento de un electrón, desvía su trayectoria para continuarla con menor energía, mayor amplitud de onda y en consecuencia menor frecuencia, con mejor oportunidad de encontrar electrones en su camino a quienes comunicarles su energía.

El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones, antes de ser absorbido por efecto fotoeléctrico.

#### 3.2.3.3. PRODUCCIÓN DE PARES

Si el rayo gamma incidente es lo suficientemente energético, al momento de ser absorbido por la materia se transforma en masa y da origen a 2 partículas beta, una con carga negativa y la otra con carga positiva.

Como se producen dos partículas de masa equivalente, es necesaria al menos una energía equivalente a dos veces la masa del electrón (1.02 MeV). Si la energía del rayo gamma inicial es mayor que este valor, el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. La partícula negativa (negatrón) a su vez causa ionización posterior y la partícula positiva (positrón) existe hasta que interacciona con otro electrón y se aniquilan, produciéndose ahora dos rayos gamma de 0.51 MeV cada uno, conocidos como radiación

de aniquilación, por lo que este proceso puede ser considerado hasta cierto punto como el inverso de la producción de pares.

Resumiendo, el efecto fotoeléctrico es el predominante cuando interaccionan rayos gamma con energías menores de 60 KeV cuando atraviesan Aluminio y menores de 600 KeV si plomo es el medio de absorción. El efecto Compton predomina para energías de rayos gamma entre 60 KeV y 1.5 MeV en aluminio y entre 600 KeV y 5 MeV en plomo. La producción de pares es el principal mecanismo de interacción para energías mayores al límite donde se produce principalmente el efecto Compton.

Debe tomarse en cuenta, que la emisión e interacción de las radiaciones con la materia están en relación muy estrecha. Así, frecuentemente en vez de emitir un rayo gamma, el núcleo interacciona con sus capas electrónicas externas y causa la emisión de un electrón. Este proceso se llama conversión interna y los electrones son llamados electrones por conversión. Al mismo tiempo, puede tener lugar la emisión de rayos X cuando la vacante es ocupada por otro electrón de un nivel energético mayor, o en su lugar producirse la emisión de electrones Auger por un mecanismo igual a la conversión interna.

También pueden darse otros tipos de interacciones como el tipo de decaimiento conocido por captura electrónica, en el cual tiene lugar la emisión de rayos X o electrones Auger o la transición isomérica; cuando un núcleo en un estado excitado o metaestable decae a un estado base estable, puede realizarse la emisión de rayos gamma o electrones por conversión y de rayos X o electrones Auger (10).

#### 3.2.4. COEFICIENTE DE ABSORCIÓN DE RAYOS GAMMA

Cuando un flujo de rayos gamma pasa a través de la materia, el número de radiaciones detectadas decrece exponencialmente con el espesor del material absorbente.

Por tanto, existe una relación análoga a la ley fundamental del decaimiento radiactivo. Los rayos gamma son absorbidos según una ley exponencial caracterizada por un espesor medio y un coeficiente de absorción.

Se llama espesor medio o capa hemirreductora al espesor del material absorbente requerido para absorber la mitad de los rayos gamma iniciales. Mientras que el coeficiente de absorción es un factor que mide la disminución en cuanto a la intensidad de la radiación al atravesar la materia, por unidad de longitud del medio atravesado (llamado coeficiente de absorción lineal) o por unidad de masa (coeficiente de absorción másico).

Para propósitos de modificación superficial en polímeros, empleando rayos gamma, los coeficientes de absorción solo tienen trascendencia si se trata con materiales de muy alto espesor y alta densidad así como fuentes de rayos gamma muy bajas lo que no es el caso para el presente trabajo.

### 3.2.5. FUENTES DE RADIACIÓN

Como se ha podido ver existen varios tipos de partículas y fotones con los que pueden producirse ionización y por consiguiente también existen varias formas de hacer interaccionar la radiación con la materia. Cada una de ellas es un campo de estudio amplio por lo que nos restringiremos a aquellos empleados en química de radiaciones.

Las fuentes de radiación usadas en esta rama de la ciencia pueden ser divididas en dos grupos, aquellas que emplean isótopos radiactivos naturales o artificiales y las que emplean algún tipo de acelerador de partículas.

El primer grupo incluye las fuentes de radiación clásicas como el radio y el radón (naturales) o el Cobalto-60, Cesio-137 y el Estroncio-90 (artificiales). El segundo grupo incluye a los rayos X



(originados de tubos de rayos X), a los electrones acelerados por dispositivos como el acelerador Van de Graaff, el betatrón o el ciclotrón.

#### 3.2.5.1. RAYOS ALFA

Las partículas alfa son núcleos de Helio que han perdido ambos electrones y por consiguiente tienen doble carga positiva. Ellos son emitidos por núcleos radioactivos (Polonio-210, Radio-226, Radón-222) y tienen energías discretas que son características del radioisótopo<sup>(11)</sup>.

Este tipo de partícula resulta extremadamente pesada y grande en relación a los otros tipos de radiación nuclear, por lo que su trayectoria es muy corta, o sea que entregan toda su energía en las colisiones presentes en un corto trayecto. El resultado en superficie es un camino corto (del orden de milímetros o centímetros), recto de átomos o moléculas ionizadas<sup>(10)</sup>.

#### 3.2.5.2. RAYOS BETA

Las partículas beta son electrones rápidos emitidos por núcleos radioactivos. A diferencia de las partículas alfa las partículas beta emitidas por un elemento radiactivo no tienen la misma energía y varían desde un valor cero hasta un máximo ( $E_{\beta}$ ) característico del elemento. Son mucho más pequeñas, rápidas y ligeras que las partículas alfa. En consecuencia, causan una ionización específica menor, su trayectoria resulta más larga y hacia diversas direcciones.

#### 3.2.5.3. RAYOS GAMMA

Es radiación electromagnética de origen nuclear con energías de 40 KeV a 4 MeV.

Los rayos gamma emitidos por isótopos radiactivos son monoenergéticos. Puede suceder que un mismo elemento emita

rayos gamma de distintas energías (por ejemplo el Cobalto-60 emite rayos gamma de 1.332 MeV y 1.173 MeV en igual cantidad).

A diferencia de las partículas alfa y beta, quienes pierden su energía gradualmente al pasar por la materia, los rayos gamma tienden a ceder la mayor parte de su energía en una interacción, sin embargo dado que no poseen masa tienden a recorrer grandes distancias antes de que sean absorbidas<sup>(11)</sup>.

El resultado del paso de los rayos gamma en la materia es que una parte de los rayos gamma son absorbidos mientras que el resto de ellos lo atraviesan con su energía y trayectoria original.

Los rayos gamma absorbidos pueden generar a su vez emisiones secundarias de electrones (por conversión o Auger) y rayos X quienes a su vez generarán caminos de entidades ionizadas creando en su totalidad una intrincada red de átomos o moléculas ionizadas.

#### 3.2.5.4. OTROS TIPOS DE RADIACIÓN

Existen otros tipos de radiación que pueden ser empleados en la modificación de superficies poliméricas. Estas pueden agruparse en (1) Radiación Ionizante y (2) Radiación No Ionizante. Dentro de la primera tenemos a los rayos X con energías comprendidas entre 0.1 KeV y 250 KeV<sup>(11)</sup>. El impacto que tienen sobre el material es que no producen ionización directa y los efectos creados en el mismo dependerán de los efectos secundarios producidos. Dentro de la segunda tenemos a la luz ultravioleta, infrarroja<sup>(1)</sup> y visible que también pueden iniciar reacciones químicas en superficie, pero no ocurren por ionización sino por excitación electrónica. Las reacciones de este tipo son estudiadas en fotoquímica, cuya diferencia principal con la química de radiaciones es la energía de las partículas empleadas para iniciar la reacción.

### 3.3. EFECTOS DE LA RADIACIÓN IONIZANTE EN POLÍMEROS

Los polímeros sin importar su origen o naturaleza pueden ser modificados por exposición a la radiación. Los cambios químicos producidos son similares a aquellos producidos por métodos químicos, y el principal interés de estudio en la modificación de superficies radica en averiguar cuan pequeño puede ser un cambio químico para producir un gran cambio en las propiedades físicas del polímero.

Los principales cambios químicos que toman lugar el irradiar un polímero son dos: Entrecruzamiento y Degradación<sup>(11)</sup>.

### 3.3.1. ENTRECruzAMIENTO DE POLÍMEROS

Es un proceso por el cual dos cadenas moleculares separadas llegan a unirse dando origen a una nueva molécula con una masa molar promedio mayor.

La unión de estas cadenas suele ser aleatoria pudiendo enlazarse en las partes finales o intermedias. La cantidad de uniones depende de la dosis aplicada y del tipo de uniones químicas. La cadena principal de estos polímeros debe contar con al menos un enlace Carbono-Hidrógeno para que se lleve a cabo el entrecruzamiento.

Conforme se irradia el sistema se forman dímeros y trímeros. Cada entrecruzamiento reduce el número de moléculas separadas e incrementa la masa molar del conglomerado. La irradiación continua y los entrecruzamientos también, tomando importancia aquellos originados en la misma molécula en distintas partes de la misma. Lo que no disminuye el número de moléculas separadas. Propiedades como la viscosidad se incrementan gradualmente.

Llega un punto conocido como el punto de gelación en el que el polímero se torna insoluble y comienza a formarse una red tridimensional con ayuda de las moléculas separadas.

### 3.3.2. DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

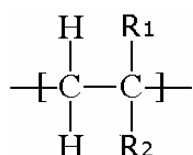
Es el proceso opuesto al entrecruzamiento en el sentido de que involucra una reducción en la masa molar promedio. Es de hecho el rompimiento de la cadena polimérica; el material pierde gradualmente sus propiedades llegando a convertirse en su mínima unidad posible como polvo o pirolizado.

Durante la irradiación tanto la degradación como el entrecruzamiento pueden suscitarse.

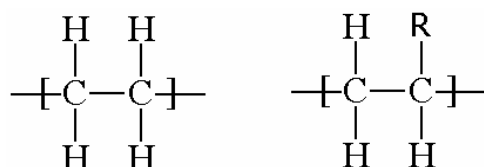
Algunos polímeros son más propensos al entrecruzamiento y otros a la degradación.

Una guía, aproximada, para saber si un polímero se degradará o entrecruzarán consiste en identificar las unidades repetitivas en su estructura.

Aquellos polímeros que tengan unidades de la forma:



Se degradarán, mientras que aquellos que contengan unidades:



se entrecruzarán<sup>(11)</sup>. Lo anterior es debido a los grupos  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$ . Si estos son lo suficientemente voluminosos evitarán que las cadenas se acerquen bastante y formen un enlace. Por otro lado si son muy pequeños y existe por lo menos un hidrógeno en el grupo  $-\text{CH}_2-$  entonces en entrecruzamiento puede originarse, a menos que  $\text{R}$  sea un buen grupo saliente lo que derivará en degradación.

### 3.3.3. POLIMERIZACIÓN

La radiación puede iniciar la polimerización mediante la producción de radicales libres, quienes a su vez propagan la reacción por medios comparables con aquellos obtenidos por un catalizador químico actuando como iniciador.

Hay muchas ventajas con la radiación, se puede aplicar en una gran variedad de intensidades y por consiguiente rangos de iniciación.

El efecto de la temperatura es de poca importancia en la formación del radical por lo que puede ser mejor controlada en la propagación.

La falta de un iniciador químico implica que el producto no se encontrará contaminado y no se requerirán pasos adicionales de purificación.

El efecto de aditivos, solventes, etc. puede ser fácilmente controlado usando una amplia gama de dosis de irradiación y temperaturas.

Además de poder ser posible la polimerización en gases y líquidos la irradiación permite la polimerización en fase sólida.

Es de sorprender que el paso de propagación, que requiere considerable movilidad por parte de las especies reaccionantes, puede ocurrir fácilmente en estado sólido.

#### 3.3.4. INJERTOS

La producción de polímeros injertados es un buen ejemplo de la habilidad que posee la radiación para iniciar reacciones en estado sólido.

En materiales injertados, una base de polímero formada por unidades monoméricas A se une en sitios específicos con otro polímero, formado por unidades monoméricas B. Las propiedades fisicoquímicas del polímero A y del polímero B pueden ser completamente diferentes, pero el injerto de ambos traerá la combinación de dichas propiedades en la medida que sean cambiadas haciendo del injertado un método de gran valor<sup>(9)</sup>.

Existen varios métodos para formar injertos mediante el uso de la radiación que se reseñan a continuación.

#### 3.3.4.1. IRRADIACIÓN DIRECTA

Método en el cual se irradia un polímero A en presencia de una solución (acuosa) de un monómero B.

Para evitar que el monómero B se polimerice solo (forme el homopolímero) se agrega a la solución un inhibidor<sup>(9)</sup>. Así mismo se debe eliminar el oxígeno presente de la solución para que éste no reaccione, formando óxidos y peróxidos, y entre en competencia con el monómero B.

#### 3.3.4.2. IRRADIACIÓN DIRECTA EN PRESENCIA DE VAPOR

Este método es parecido al anterior en el sentido de que el polímero A y el monómero B están en contacto directo en el momento de la irradiación, pero a diferencia el monómero B se encuentran en fase vapor. Los vapores provienen de una solución la cual para evitar la formación del homopolímero durante la irradiación se protegen mediante un blindaje (chaqueta de plomo).

No se requiere de un inhibidor aunque sigue siendo necesaria la eliminación del oxígeno.

#### 3.3.4.3. PREIRRADIACIÓN OXIDATIVA

Consiste en irradiar A en presencia de oxígeno o aire para formar óxidos y peróxidos<sup>(9)</sup>, los cuales son térmicamente inestables.

Posteriormente el material se pone en contacto con un monómero B en ausencia de oxígeno, se calienta y entonces los grupos óxido y peróxido se romperán homolíticamente permitiendo la formación de enlaces con el monómero, el cual se polimerizará por medios convencionales.

#### 3.3.4.4. PREIRRADIACIÓN

El polímero A se irradia a vacío o en una atmósfera inerte para formar radicales libres dentro de si mismo, a continuación se pone en contacto con un monómero B, asegurándose que el polímero A este libre de oxígeno.

La reacción puede ocurrir rápidamente aunque en algunos casos se requiere calentamiento para llevar a cabo la reacción.

Por este método no se logra la formación uniforme del injerto en superficie debido a la recombinación de radicales libres y a la poca penetración del monómero B.

### 3.4. POLÍMEROS

#### 3.4.1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros pueden ser definidos simplemente como moléculas grandes (macromoléculas) que constan de pequeñas unidades o monómeros. El arreglo de estas unidades, los diferentes tipos de cadenas que pueden ser sintetizadas y las formas en que estas cadenas pueden doblarse, resulta en una clase de materiales que es caracterizada por un enorme e intrigante rango de materiales <sup>(12)</sup>.

El tamaño y la forma de los polímeros están inmediatamente relacionados con sus propiedades. La forma de estos está también relacionada con el tamaño de las distintas unidades que conforman las macromoléculas y de las fuerzas de atracción entre ellos <sup>(13)</sup>.

#### 3.4.2. MASA MOLECULAR

Las propiedades de cualquier polímero, ya sea plástico, fibra o goma resultan de la combinación de la masa molar y de la estructura química que posea <sup>(14)</sup>. Respecto de la masa molar los polímeros sintéticos son generalmente polidispersos, lo que significa que las moléculas individuales no son todas del mismo tamaño y hay un rango de masas molares por consiguiente. De esta forma solo los valores promedio pueden ser calculados para un determinado polímero.

Actualmente existen distintos tipos de masas molares promedio dependiendo del método aplicado en su medición <sup>(15)</sup>.

Por consiguiente deben ser definidos dependiendo del tipo de información considerada. Los más comunes son:

1 Masa Molar Número promedio ( $M_n$ )

Se define como la masa total dividida entre el número total de moles presentes <sup>(16)</sup>

$$M_n = \frac{W}{\sum_i N_i}$$

2 Masa Molar Peso Promedio ( $M_w$ )

Matemáticamente se expresa como

$$M_w = \frac{\sum_i M_i W_i}{\sum_i W_i}$$

Donde:  $W_i$  es el peso de la especie  $i$

$M_i$  es la masa molar de la especie  $i$

3 Masa Molar Viscosidad Promedio ( $M_v$ )

Derivada de la relación de viscosidad de Mark-Houwink tenemos

$$M_v = \left( \frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a}$$

Donde:  $N_i$  es el número de moles de la especie  $i$

$M_i$  es la masa molar de la especie  $i$

Debe hacerse hincapié que  $M_v$  no es un auténtico número promedio pero depende de 'a' que es un parámetro que depende del sistema polímero-solvente que se use <sup>(16)</sup>.

4 Masa Molar Z Promedio ( $M_z$ ).

Muy poco utilizado y obtenido por experimentos de sedimentación es determinado por

$$M_{z+c} = \frac{\sum_i N_i M_i^{3+c}}{\sum_i N_i M_i^{2+c}} ; c=0,1,2,\dots$$

De las anteriores relaciones se obtiene la siguiente relación que se cumple siempre para un mismo polímero;

$$M_n < M_v \leq M_w < M_z < M_{z+c} ; c=1,2,\dots$$



### 3.4.3. CRISTALINIDAD

Cuando un polímero tiene una alta estereoregularidad con poca o nula ramificación o cuando tiene grupos altamente polares que originan fuertes interacciones dipolo-dipolo puede existir, si las condiciones lo favorecen, en forma cristalina. Tal cristalinidad es distinta de los cristales iónicos pero se presenta en ciertas regiones de la matriz polimérica donde ordenamientos de tramos moleculares son posibles. Ver figura 3.4.

La cristalinidad en los polímeros implica fuerzas atractivas entre moléculas grandes con respecto a las zonas amorfas esto se refleja en una mayor densidad, dureza y generalmente propiedades mecánicas superiores<sup>(14)</sup>.

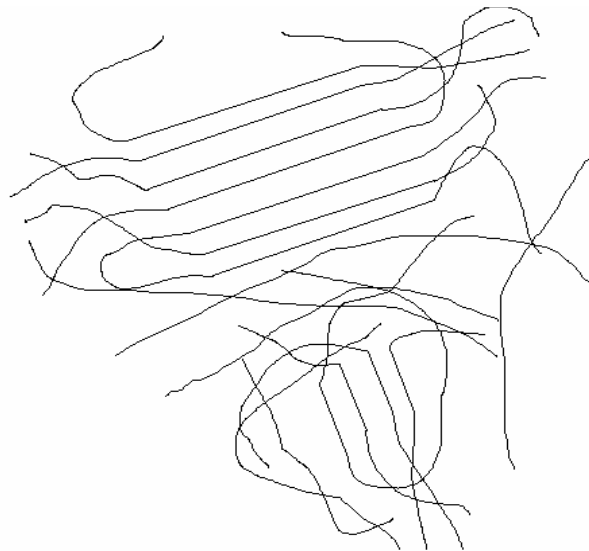


Figura 3.4. Representación esquemática de una matriz polimérica mostrando zonas de cristalinidad.

### 3.4.4. ENTRECruzAMIENTO

El entrecruzamiento es la unión entre moléculas en distintas partes de la misma lo que provoca una restricción en la libertad de las cadenas poliméricas a fluir entre ellas haciendo al polímero menos fusionable.

Así mismo los polímeros entrecruzados son también insolubles, aunque pueden exhibir hinchamiento en presencia de

ciertos solventes, el grado de insolubilidad y fusión que presente un polímero dependerá del grado de entrecruzamiento que presente.

#### 3.4.5. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA

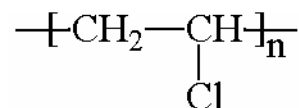
Todos los polímeros por debajo de cierta temperatura exhiben propiedades características típicas de los sólidos quebradizos o vidrio.

Conforme la temperatura se eleva se alcanza un punto en el que las propiedades del polímero cambian a aquellas parecidas a las de una goma. Esta temperatura se llama 'temperatura de transición vítrea,  $T_g$ '. Difiere del punto de fusión en que ésta marca la temperatura a la cual la mayoría de las cadenas poliméricas ganan algo de libertad translacional.

En otras palabras, el polímero deja de ser un estado rígido y pasa a uno 'moldeable'.

#### 3.5. CLORURO DE POLIVINILO (PVC)

##### 3.5.1. ESTRUCTURA



##### 3.5.2. PROPIEDADES

Existen dos tipos de cloruro de polivinilo, el flexible y el rígido. Ambos tienen alta resistencia a la abrasión y a los productos químicos. Pueden estirarse hasta 4 veces y se suele copolimerizar con otros monómeros para modificar y mejorar la calidad de la resina. Las resinas de PVC casi nunca se usan solas, sino que se mezclan con diferentes aditivos.

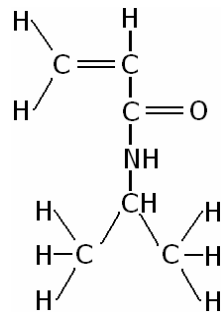
##### 3.5.3. USOS

El PVC flexible se destina para hacer manteles, cortinas para baño, muebles, alambres y cables eléctricos; El PVC rígido se usa en la fabricación de tuberías para riego, juntas, techado y botellas.

De interés particular es su reciente aplicación en dispositivos médicos tales como catéteres, cánulas, productos urológicos y tubos flexibles para conexiones extracorporales <sup>(17)</sup>.

### 3.6. N-ISOPROPILACRILAMIDA (NIPAAm)

#### 3.6.1. ESTRUCTURA



#### 3.6.2. PROPIEDADES

Monómero empleado en la preparación de hidrogeles termosensibles que se hinchan en medio acuoso. Es representativo de los polímeros que tienen LCST (Low Critical Solution Temperature), definido como la temperatura crítica a la cual un polímero en solución sufre una transición de fase de soluble a insoluble sobre la LCST.

#### 3.6.3. USOS

Actualmente se le emplea en investigación en su forma polimérica, la cual tiene la propiedad de ser un 'material inteligente' esto es que responde ante un cambio externo definido. La PNIPAAm al calentarse se colapsa y precipita a aproximadamente 32 °C (LCST). Lo anterior significa que en medio acuoso se comporta como material hidrofílico, por debajo de esa temperatura y por encima de ella como material hidrofóbico lo que le confiere utilidad en la liberación de compuestos <sup>(18)</sup>.

#### 4.1. MATERIALES

A continuación se enlistan y describen los materiales empleados en las diversas etapas del presente trabajo.

##### 4.1.1. MATERIALES PARA LA FORMACIÓN DEL COPOLÍMERO DE INJERTO

###### a. PVC $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n-$

Proveedor: Spectra Hardware Inc.

Características: PVC de alta densidad con diversos aditivos, masa molar por unidad de 62.5 g/mol, cash #: 9002-86-2

Forma: Tubo flexible y transparente

Medidas: 0.25 cm. de diámetro interior, 0.09 cm. de espesor y 3 cm. de largo

###### b. NIPAAm $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONHCH}(\text{CH}_3)_2$

Proveedor: Aldrich

Características: pureza 97%, masa molar 113.16 g/mol, punto de fusión 60-63 °C, cash # 2210-25-5

Forma: Agujas de color blanco

##### 4.1.2. MATERIALES PARA LA PURIFICACIÓN DE LA NIPAAm

###### a. Hexano $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

Proveedor: Aldrich

Características: pureza 99.5 %,  $\rho = 0.659$  g/ml 25 °C, punto de ebullición 69 °C, cash # 110-54-3

Forma: Líquido transparente

###### b. Tolueno $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

Proveedor: Aldrich

Características: pureza 99.5 %,  $\rho = 0.8654$  g/ml 25 °C, punto de ebullición 110-111 °C, cash # 108-88-3

Forma: Líquido transparente

#### 4.2. INSTALACIONES Y EQUIPOS

En seguida se enlistan las instalaciones y equipos utilizados.

#### 4.2.1. GAMMABEAM

En esta instalación se irradiaron las muestras de PVC antes de ser injertadas.

Modelo: 651-PT

Isótopo: Cobalto 60 (para irradiación)

Actividad: 25,000 Curies

Características: La figura 4.1 muestra un diagrama de la instalación con sus respectivas características

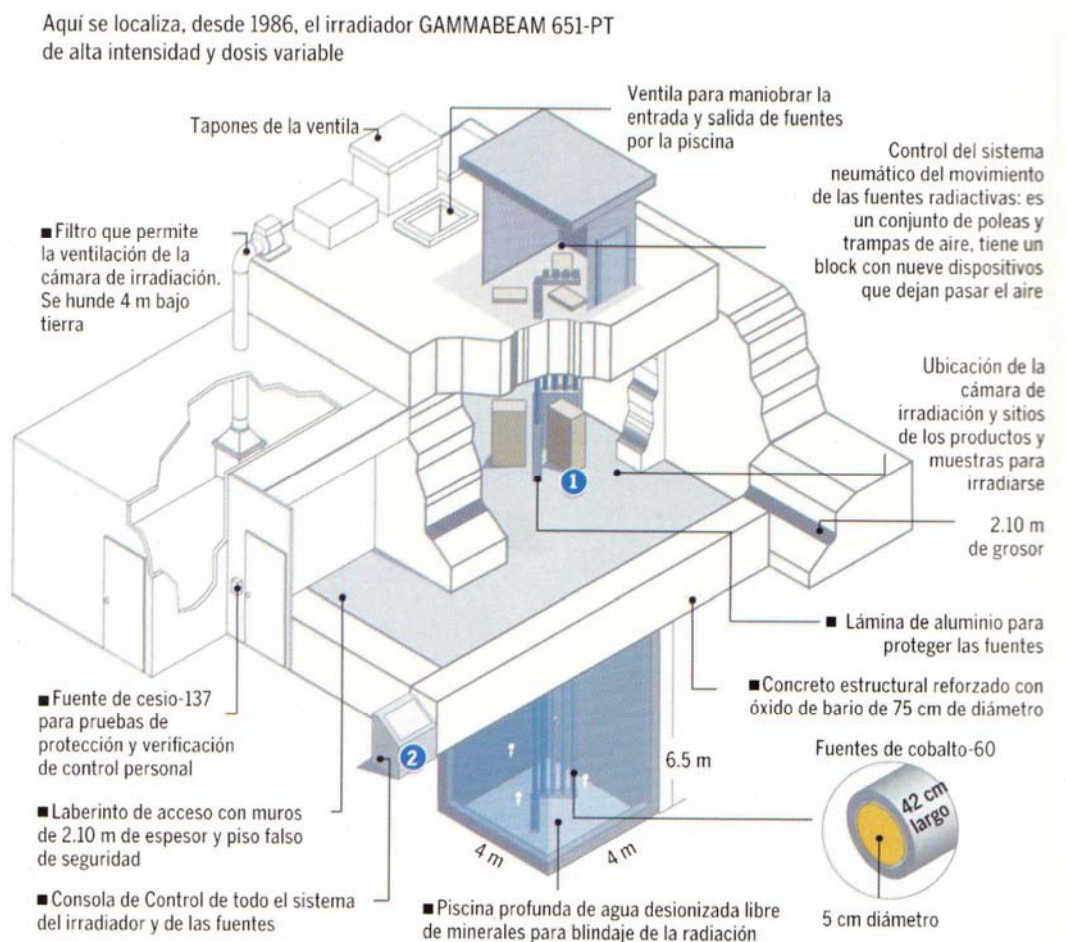


Figura 4.1. Irradiador Gamma Beam 651-PT con estructura blindada. Fuente: Dr. Epifanio

Cruz Zaragoza ICN-UNAM

#### 4.2.2. FTIR-ATR

En este equipo se determinaron los espectros infrarrojos del PVC antes y después de ser injertados;

Marca: Perkin Elmer

Modelo: Paragon 500

ATR: Seleniuro de Zinc (ZnSe)

Condiciones de Operación: 4000 – 700  $\text{cm}^{-1}$

Ubicación: Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

#### 4.2.3. TGA

En este equipo se determinaron las temperaturas de descomposición del PVC antes y después de ser injertados;

Marca: TA Instruments, New Castle, DE

Modelo: Q50

Condiciones de Operación: Atmósfera de Nitrógeno con un calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Ubicación: Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

#### 4.2.4. DSC

En este aparato se registraron los cambios físicos y químicos del PVC antes y después de ser injertados;

Marca: TA Instruments, New Castle, DE

Modelo: 2010

Condiciones de Operación: Calentamiento a razón de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Ubicación: Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

#### 4.2.5. SEM

En este se tomaron fotografías del material antes y después de ser injertados del orden de  $\mu\text{m}$ .

Marca: JEOL

Modelo: JSM 5200

Ubicación: Center for biomedical engineering, University of New Mexico, Albuquerque

### 4.3. METODOLOGÍA

A continuación se describen paso a paso la metodología utilizada durante el desarrollo del presente trabajo.

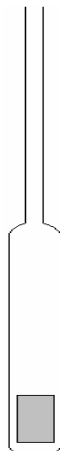
#### 4.3.1. PURIFICACIÓN DE LA NIPAAm

- a. Se preparó una mezcla 50% - 50% de Tolueno-Hexano.
- b. Se calentó la mezcla hasta ebullición.
- c. Se interrumpió el calentamiento y se procede a disolver la N-isopropilacrilamida.
- d. Una vez disuelto el compuesto se tapó el vaso de precipitados con papel aluminio y se etiquetó.
- e. Se introdujo al congelador y se dejó ahí por 24 horas para el crecimiento de cristales.
- f. Una vez pasado el tiempo se sacó del congelador y se comprobó la presencia de la N-isopropilacrilamida precipitada.
- g. Se Filtró a vacío.
- h. Una vez que ya no se detectó visualmente la caída de Hexano - Tolueno se desconectó la línea de vacío.
- i. Se trasladó la NIPAAm a un vaso de precipitados limpio y seco.
- j. Se tapó con papel aluminio horadado y se colocó en un desecador por 24 horas.
- k. Pasado el tiempo se vació el contenido del vaso de precipitados en un frasco color ámbar el cual se etiquetó.

#### 4.3.2. INJERTADO DE LA NIPAAm SOBRE PVC

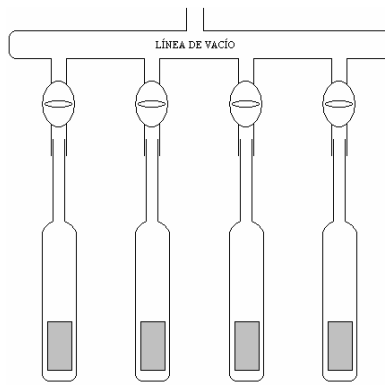
- a. Irradiación de tubos de PVC
  - i. Todos los tubos fueron irradiados a una de las dos intensidades de dosis siguientes: 3.0 kGy/h, 1.4 kGy/h
  - ii. Se identificaron debidamente cada uno de los tubos.
  - iii. Se Irradiaron las muestras.

- iv. Una vez irradiadas se introdujeron las muestras al congelador.
- b. Preparación de soluciones de N-IPAAm en solución acuosa a diferentes concentraciones
    - i. Se pesaron las cantidades de sustancia necesarias dentro de un matraz aforado de 50 ml.
    - ii. Se agregó agua bidestilada hasta el aforo.
    - iii. Se agitó hasta dilución completa.
    - iv. Se vació en un frasco debidamente identificado.
    - v. Las soluciones fueron utilizadas inmediatamente.
  - c. Preparación de ampolletas
    - i. Se unió un tubo de vidrio de 10 cm. de largo y 0.5 cm de diámetro interno con un tubo de ensaye marca Pyrex 'USA'.
    - ii. Se introdujo un tubo de PVC debidamente identificado en la ampolleta, como se observa en la siguiente figura;

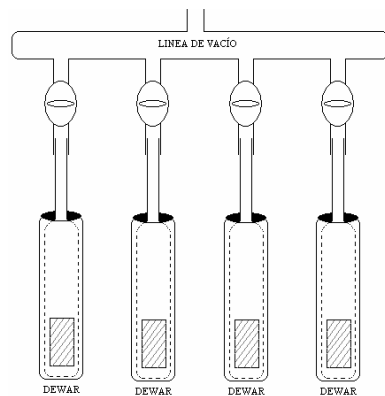


- iii. Se colocaron 5ml de la solución (N-IPAAm en agua) preparada en dicho tubo.
- d. Eliminación del oxígeno de las ampolletas y sellado a vacío
    - i. Se armó un dispositivo como el siguiente;





ii. Se introdujeron las ampolletas en Dewars con nitrógeno líquido como s



iii. Se esperó 1 minuto a que se congelara el contenido de las ampolletas.

iv. Se abrió la línea de vacío por 5 minutos.

v. Se cerró la línea de vacío.

vi. Se Quitó el Dewar y se introdujeron las ampolletas en vasos de precipitados con agua a temperatura ambiente con objeto de que se descongelaran totalmente las muestras y se liberara el oxígeno atrapado.

vii. Se repitieron los pasos ii al vi hasta que se observó que ya no se liberaban burbujas de la masa congelada.

viii. Se selló los tubos por la parte estrecha con ayuda de un soplete.

Nota: No se debe desprender el tubo de la línea de vacío

e. Colocación en el baño maría de las ampolletas

- i. Se colocaron todas las ampollitas dentro de un vaso de precipitados y se fijaron con el fin de que no floten libremente durante el calentamiento en el baño.
  - ii. Se Introdujeron en un baño maría a temperatura de 50 ó 60 °C asegurándose de que el agua cubriera las ampollitas en su totalidad.
  - iii. Se dejó en el baño maría durante el tiempo de reacción requerido.
  - iv. Al terminar el tiempo de reacción se retiraron las ampollitas y se dejaron enfriar.
- f. Lavado y pesado de las películas
- i. Se abrieron las ampollitas.
  - ii. Se retiraron los tubos de PVC injertados de las ampollitas.
  - iii. Se retiró el exceso de polímero formado, colocando los tubos de PVC injertados dentro de frascos con 20 ml de agua destilada. Se colocó un agitador magnético en cada frasco y se dejaron en agitación durante 24 horas.
  - iv. Concluido el tiempo se retiraron los tubos de PVC injertados del recipiente con agua.
  - v. Los tubos de PVC injertados, se colocaron en un desecador a vacío por 24 horas con la finalidad de eliminar la humedad.
  - vi. Una vez libres de humedad se pesaron cada uno de los tubos.
  - vii. Con los datos obtenidos se elaboraron las gráficas presentadas en esta tesis.
  - viii. A partir de las gráficas se determinaron las condiciones óptimas del injerto.

#### 4.3.3. DETERMINACIÓN DE LA LCST Y LA TERMOSENSIBILIDAD

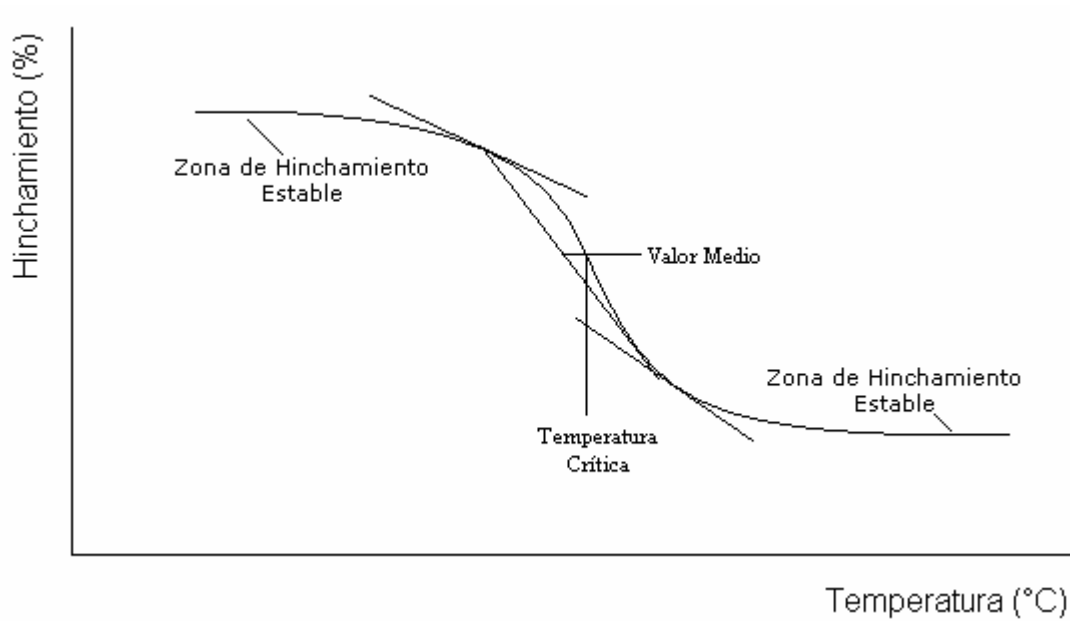
- a. Se pesaron las películas y se registraron los datos.

- b. Se introdujeron los tubos injertados de PVC en frascos limpios con una cantidad aproximada de 200 ml de agua bidestilada.
- c. Se taparon los frascos y se introdujeron en un baño por 3 horas (tiempo óptimo de hinchamiento) a diferentes temperaturas.
- d. Concluidas las 3 horas se retiró el PVC injertado del baño y se secó con papel absorbente.
- e. Se pesó inmediatamente cada tubo injertado en una balanza analítica y se registró el primer dato (ya que la película pierde peso a partir de que se extrae del frasco) y se regresó el tubo injertado al baño.
- f. Se repitió 3 veces la medición para cada muestra.
- g. Se continuó el hinchamiento a la temperatura siguiente.
- h. Una vez obtenido los datos se procedió a calcular el % de hinchamiento (%h) a partir de la fórmula siguiente:

$$\%h = \frac{w_f - w_i}{w_i} \times 100\%$$

Donde;  $W_f$  es el peso final,  $W_i$  es el peso inicial.

- i. Se graficaron los resultados.
- j. A partir de la gráfica se determinó la LCST del material de acuerdo a como se muestra en el dibujo siguiente:



- k. Con los datos finales se determinó la termosensibilidad a partir de la siguiente fórmula:

$$Ts = Hs / H\infty$$

Donde;  $H_s$  es el hinchamiento estable por debajo de la LCST,  $H_\infty$  es el hinchamiento estable por encima de la LCST.

## 5.1. CINÉTICA DE INJERTO

### 5.1.1. INJERTO OBTENIDO VARIANDO EL TIEMPO DE REACCIÓN

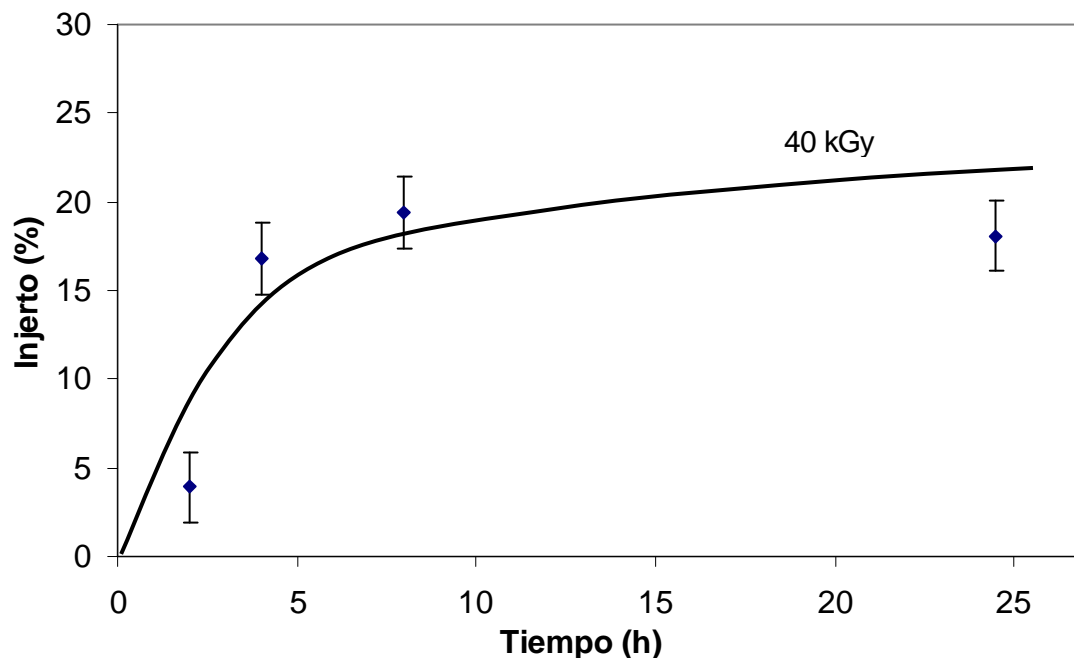


Figura 5.1 Porcentaje de injerto en función del tiempo de reacción. Concentración 1M, temperatura 60 °C, tiempo de reacción 20 h, dosis 40 kGy, intensidad de radiación 3 kGy/h

En la figura 5.1 se puede apreciar que el porcentaje de injerto alcanza su máximo valor a 20 horas de reacción, para una dosis de 40 kGy, obteniéndose injertos de aproximadamente 22%.

### 5.1.2. INJERTO OBTENIDO DE N-ISOPROPILACRILAMIDA (NIPAAm) SOBRE CLORURO DE POLIVINILO (PVC)

Como puede observarse en la figura 5.2 al aumentar la dosis se incrementa el porcentaje de injerto, esto se debe al aumento de centros activos, que originan el crecimiento de la cadena polimérica injertada.

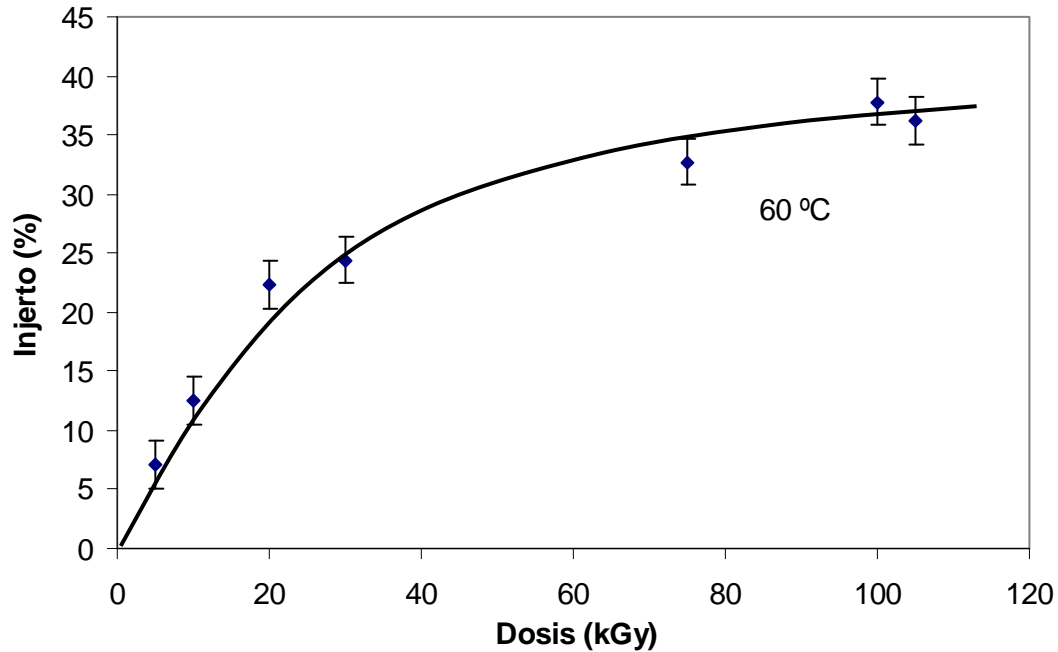


Figura 5.2 Porcentaje de Injerto en función de la dosis, concentración 1M, tiempo de reacción 20 h, intensidad de radiación 3.0 kGy/h, temperatura de reacción 60 °C.

Un análisis más detallado de la curva (figura 5.2) nos permite observar un aumento en el injerto; a una dosis de 30 kGy se logró un injerto de 25%.

Se observa poco incremento en el injerto a dosis superiores a 80 kGy, lo cual nos indica que arriba de esta dosis se encuentra la meseta.

Lo anterior es debido a la formación de centros activos favorecidos por el aumento de la dosis de preirradiación.

Así se alcanza el injerto máximo de 35 % para las condiciones mencionadas.

### 5.1.3. INJERTO OBTENIDO A DOS TEMPERATURAS; 50 °C y 60 °C

La figura 5.3 muestra un incremento del injerto en función de la dosis, logrando un máximo de injerto del 35 % a 60 °C y 14 % a 50 °C. Se observa un incremento substancial en el injerto al aumentar la temperatura de 50 a 60 °C, lo que indica que el proceso

de polimerización cambia con la temperatura. Hay que recordar que la polimerización es función de la temperatura, la concentración, etc. (19).

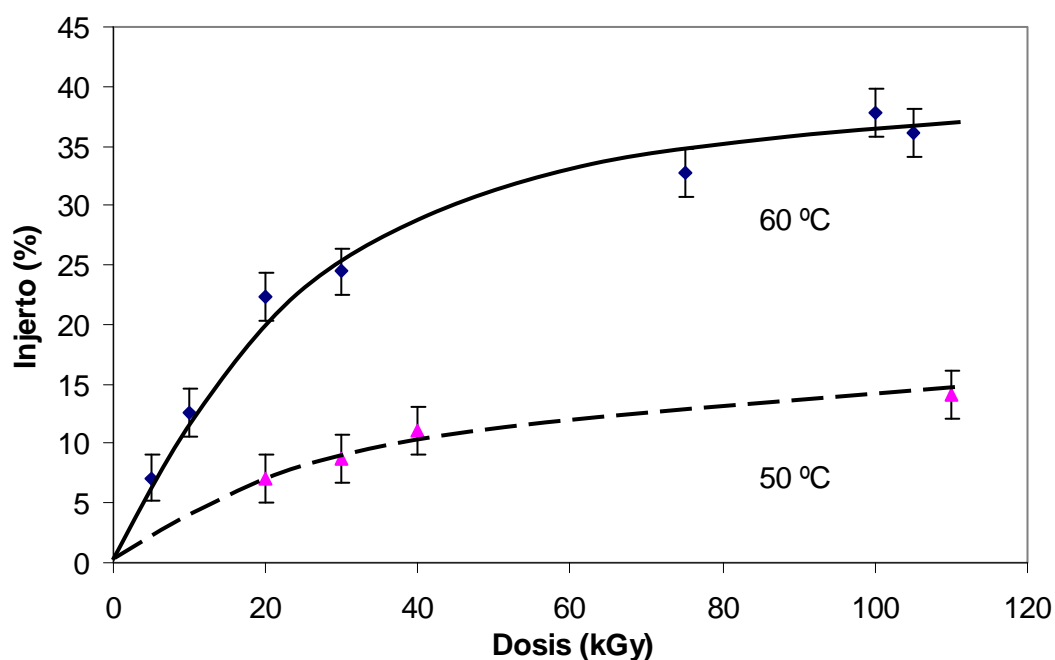


Figura 5.3 Porcentaje de Injerto en función de la dosis a diferentes temperaturas; concentración 1M, tiempo de reacción 20 h, intensidad de radiación 3.0 kGy/h.

#### 5.1.4. INJERTO OBTENIDO A DOS CONCENTRACIONES; 0.5 M Y 1 M

En la figura 5.4 se observa un injerto inferior al 5 % a una concentración 0.5M; con el incremento de concentración de monómero a 1M se logran injertos de 35 % para dosis similares. Si bien la tendencia de la curva sigue siendo la misma, un incremento en la concentración implica un mayor injerto.

Un mayor hinchamiento es debido a un incremento en el injerto ya que a cadenas poliméricas mas largas se tiene una mayor absorción de agua como se apreciar en los hinchamientos obtenidos a 26 °C para los cuales injertos de 11 y 38 % resultan en hinchamientos de aproximadamente 3 y 19 % respectivamente.

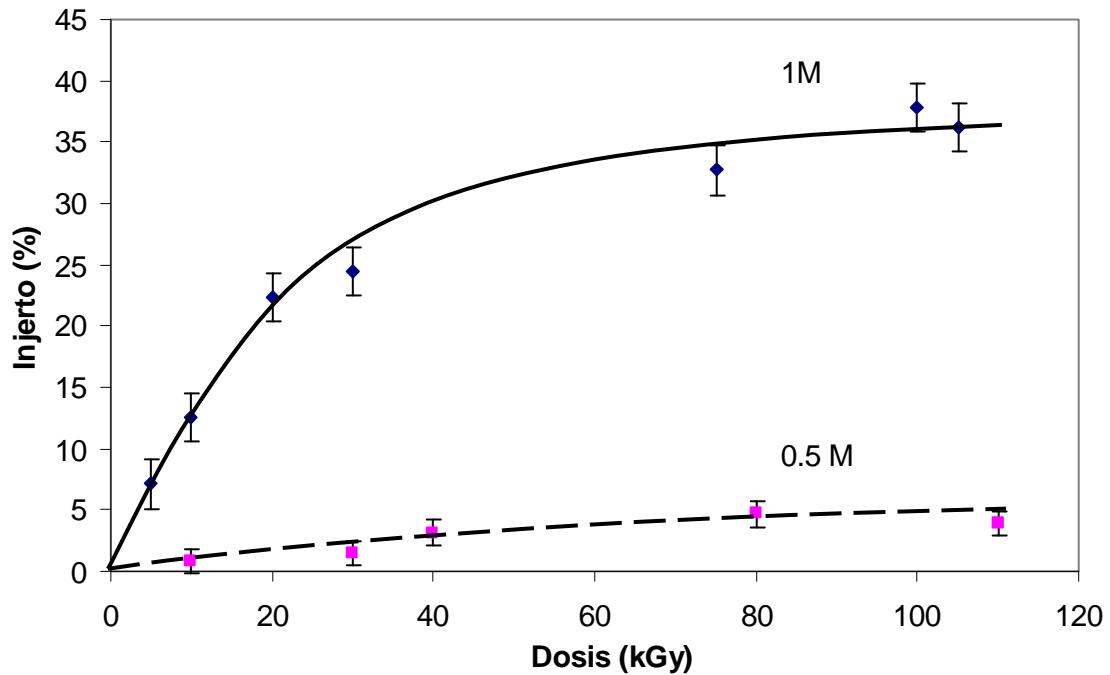


Figura 5.4 Porcentaje de injerto en función de la dosis a distintas concentraciones de monómero. Temperatura 60 °C, tiempo de reacción 20 h, intensidad de radiación 3.0 kGy/h

Los datos obtenidos indican que los procesos de polimerización, y sobre todo las condiciones, deben ser tomados en cuenta primero cuando se piensa en la modificación de superficies mediante injerto por radiación. A mayor concentración de monómero mayor porcentaje de injerto, en este caso la máxima concentración fue 1M debido a que concentraciones mayores precipita el monómero.

#### 5.1.5. INJERTO OBTENIDO A DOS INTENSIDADES; 3.0 kGy/h Y 1.4 kGy/h

La polimerización se ve favorecida por un aumento de la concentración y la temperatura, sin embargo hay un factor, como la intensidad de radiación, que también favorece el porcentaje de injerto, lo cual se puede observar en la figura 5.5.



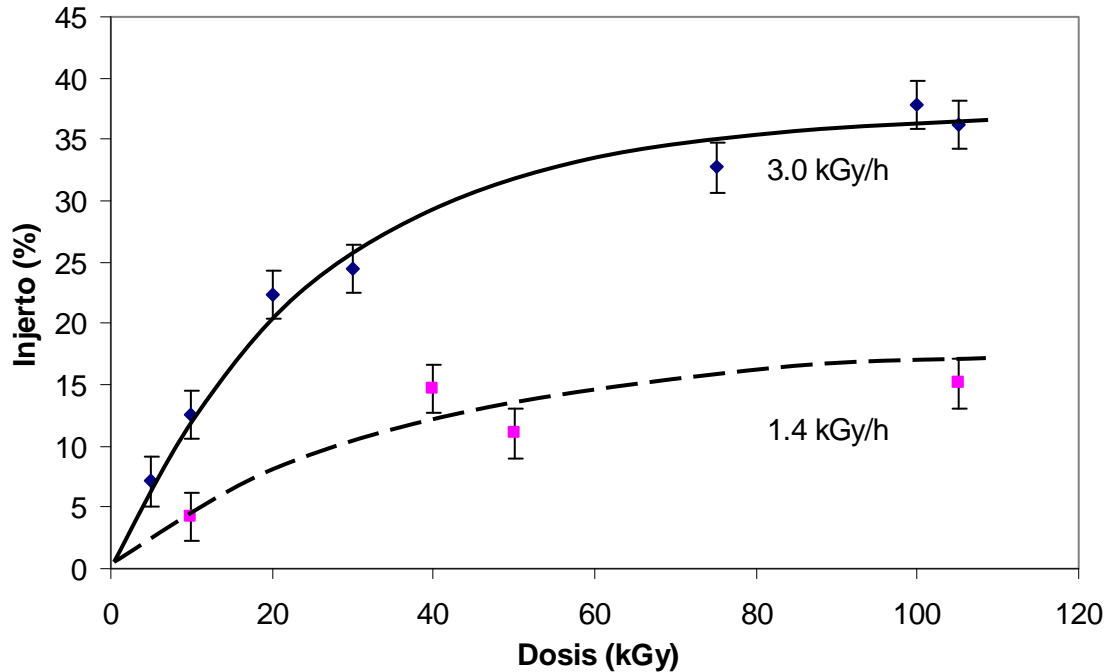
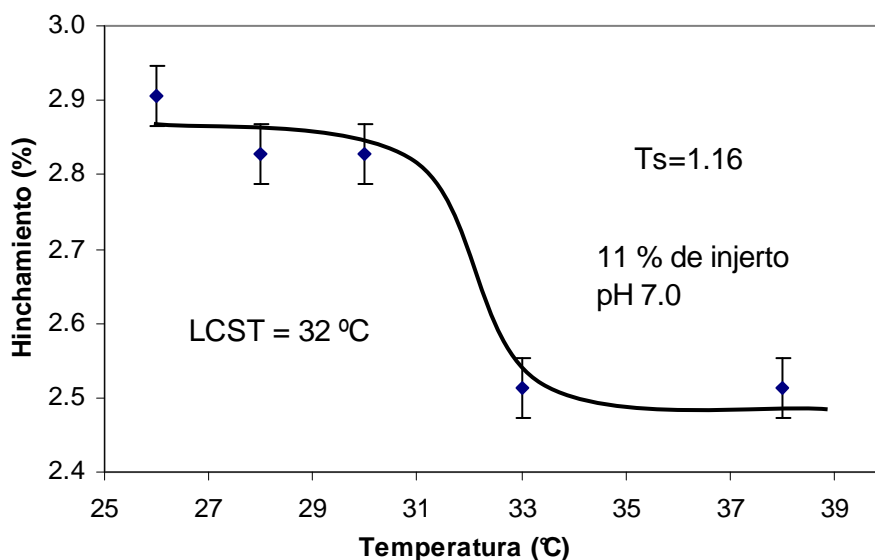


Figura 5.5 Porcentaje de injerto en función de la dosis a diferentes intensidades de radiación. Concentración 1M temperatura 60 °C, tiempo de reacción 20 h.

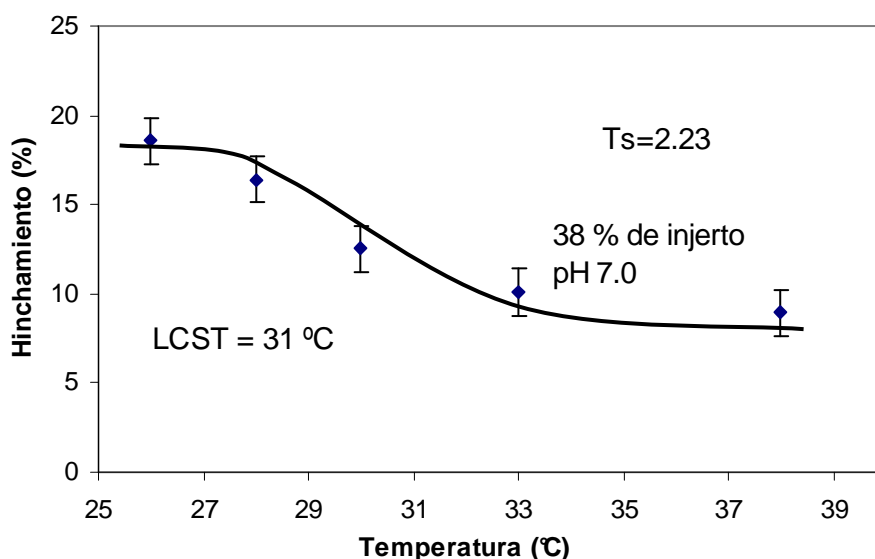
La intensidad de radiación marca la producción de centros activos en una unidad de tiempo, es decir que a 3 kGy/h se generan más centros activos que a 1.4 kGy/h y a pesar de ello ambos materiales reciben la misma cantidad de energía (dosis).

#### 5.1.6.DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE SOLUCIÓN CRÍTICA (LCST) Y LA TERMOSENSIBILIDAD (Ts)

Como se puede observar en la figura 5.6 existe un cambio en el hinchamiento para los copolímeros de injerto independientemente del porcentaje de injerto (5a 11% y 5b 38% de injerto); es decir a temperaturas inferiores a 31 °C se logra el máximo hinchamiento, después de esta temperatura el hinchamiento disminuye drásticamente, lo cual se conoce como la LCST; comportamiento típico del PNIPAAm, las moléculas se contraen aproximadamente entre 31 °C y 32 °C pasando de un estado hidrofílico (cadenas poliméricas extendidas) a un estado hidrofóbico (cadenas poliméricas contraídas, con la subsiguiente liberación de agua).



(a)



(b)

Figura 5.6 Porcentaje de hinchamiento en función de la temperatura. Se observa el cambio de hinchamiento de hidrofílico a hidrofóbico. Tiempo de hinchamiento 3 h.

Se aprecia también que un mayor valor de injerto implica un mayor valor de termosensibilidad la cual es de 1.16 para 11% (a) y 2.23 para 38 % de injerto (b). Lo anterior es debido a que cadenas de polímero largas implican mayor cantidad de moléculas de agua adsorbidas mismas que son liberadas al momento de contraerse éstas.

### 5.1.7. ESPECTRO DE INFRAROJO

Una vez que tenemos nuestro tubo injertado procedemos a realizar una serie de pruebas de caracterización para confirmar la modificación del tubo de PVC mediante el injerto de la NIPAAm.

La figura 5.7 muestra evidencia de que se ha logrado con éxito la obtención del copolímero de injerto. Se antepone los infrarrojos de la NIPAAm pura, el PVC virgen y el copolímero de injerto para facilitar su comparación.

Para la N-IPAAm (a) se observa el espectro con señales características en  $3268$  y  $1542\text{ cm}^{-1}$  (N-H) y  $1655\text{ cm}^{-1}$  (C=O).

Para En el inciso (b) mostramos el IR del PVC; se pueden apreciar 3 picos característicos a  $2925$  y  $1430\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ ),  $1267\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CHCl}-$ ).

Finalmente en el inciso (c) observamos el espectro del tubo resultante en el que apreciamos la presencia de los grupos característicos de ambos componentes, además se observa un pico a  $1149\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace formado por el PVC y la PIPAAm (C-O-C) lo que demuestra que se ha logrado obtener el copolímero deseado.

### 5.1.8. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Otras técnicas de caracterización que se desarrollaron, fueron el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) a los tubos de PVC y al copolímero de injerto.

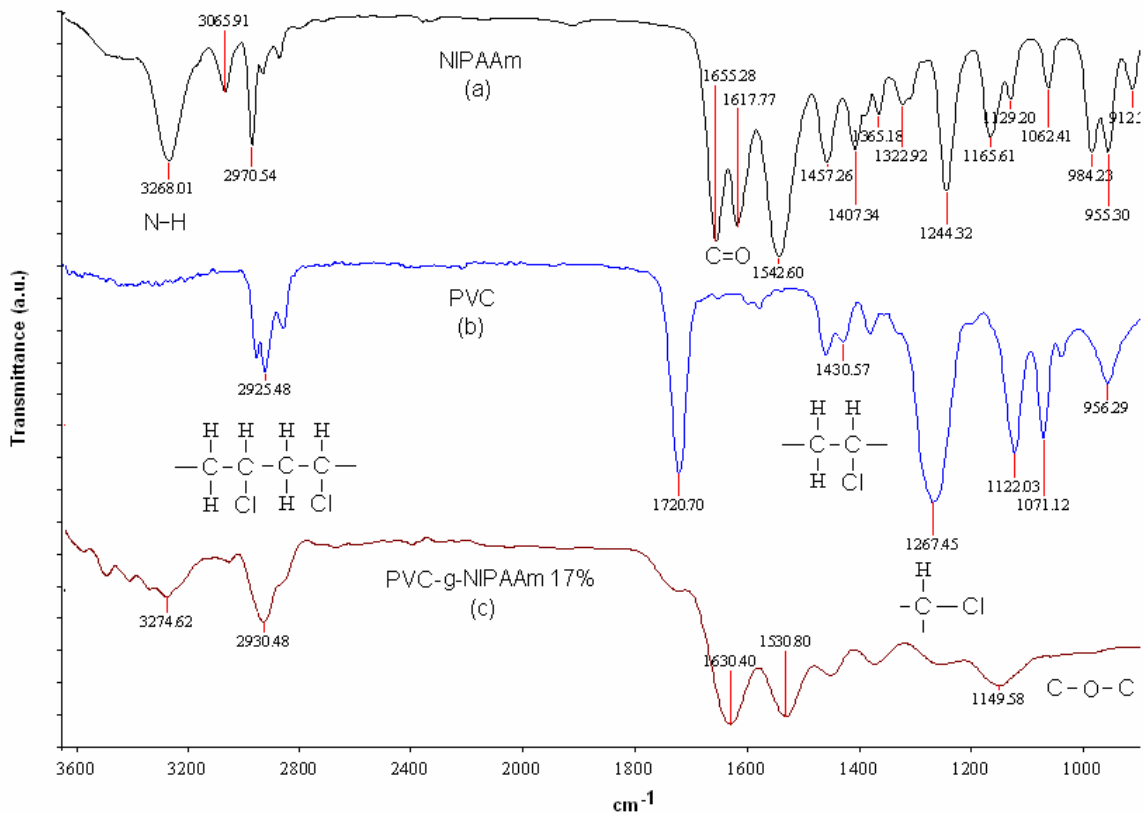


Figura 5.7 Espectro de infrarrojo de NIPAAm pura (a), PVC virgen (b) y copolímero de injerto PVC-g-NIPAAm, 17 % (c).

En la figura 5.8 se puede observar una temperatura de descomposición cercana a los 330 °C (50 % en pérdida de peso) para el PVC y de 407 °C (50 % en pérdida de peso) para el PNIPAAm. En el caso del copolímero de injerto se aprecia un cambio en la temperatura de descomposición, siendo esta de 302 °C (50 % en pérdida de peso), lo que representa una variación de 28 °C con respecto al PVC y de 105 °C con respecto al PNIPAAm.

Por calorimetría diferencial de barrido (DSC) observamos un cambio en las propiedades del tubo virgen y el tubo modificado con NIPAAm (Ver figura 5.9 y 5.10).

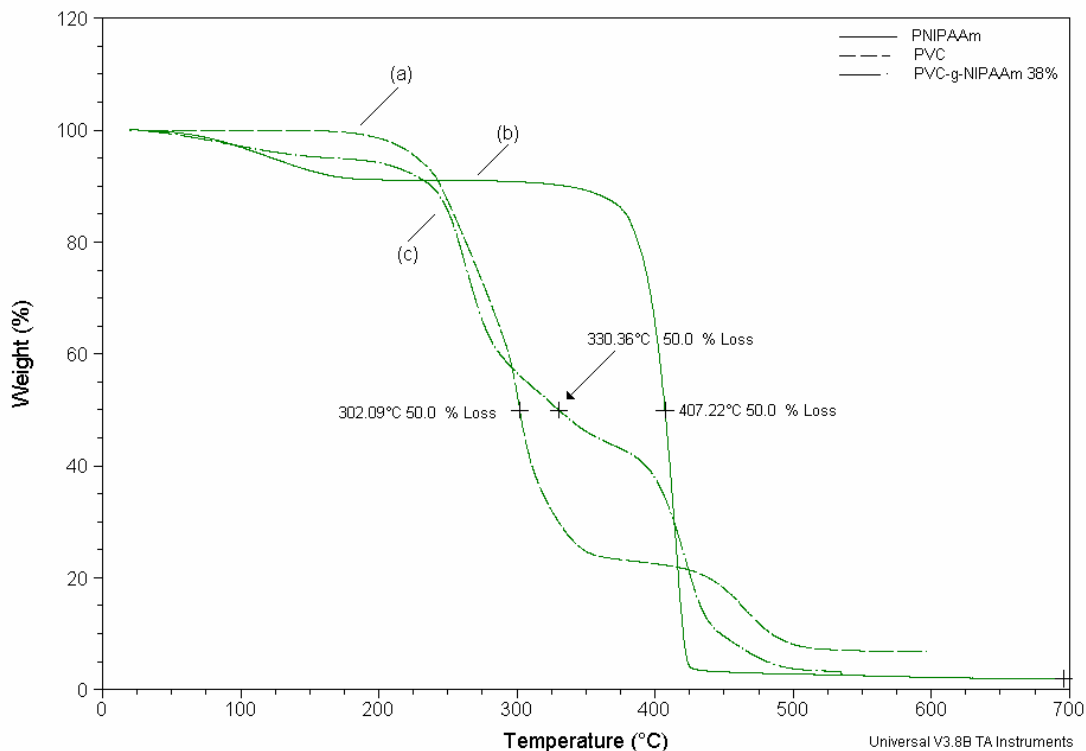


Figura 5.8 Análisis termogravimétrico. PVC (a), PNIPAAm (b) y copolímero de injerto PVC-g-NIPAAm (c).

El primer calentamiento se llevó a cabo de temperatura ambiente a 250 °C, las muestras fueron sometidas a un segundo calentamiento a la misma rampa de calentamiento, con la finalidad de obtener valores confiables.

La figura 5.9 muestra que el tubo de PVC no presenta cambios térmicos (absorción o liberación de calor) con lo cual se deduce que es un material amorfo.

Mientras que la figura 5.10 muestra que el copolímero de injerto PVC-g-NIPAAm presenta una  $T_g$  de 108 °C muy cercano al valor de 110 °C que tiene el PIPAAm lo cual nos confirma que se tiene un nuevo material debido a la presencia de la NIPAAm sobre el tubo de PVC.

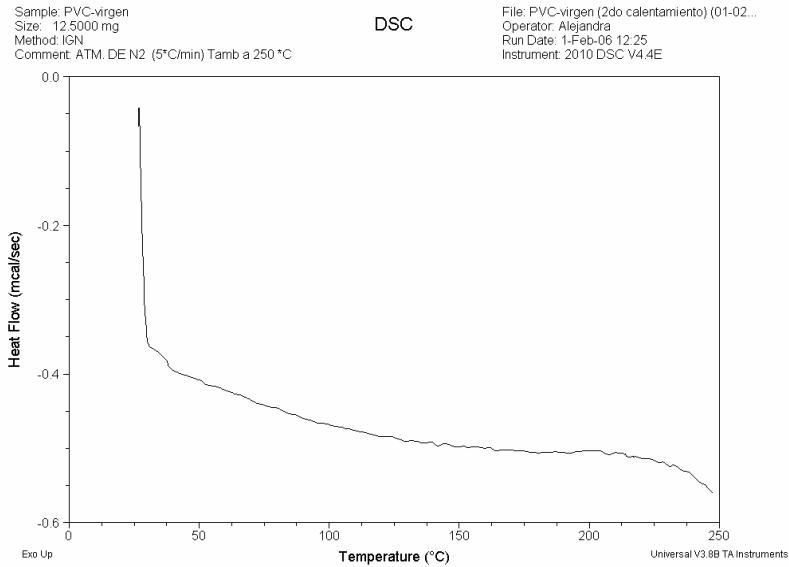


Figura 5.9 Calorimetría Diferencial de Barrido. Segundo Calentamiento. Tubo de PVC virgen

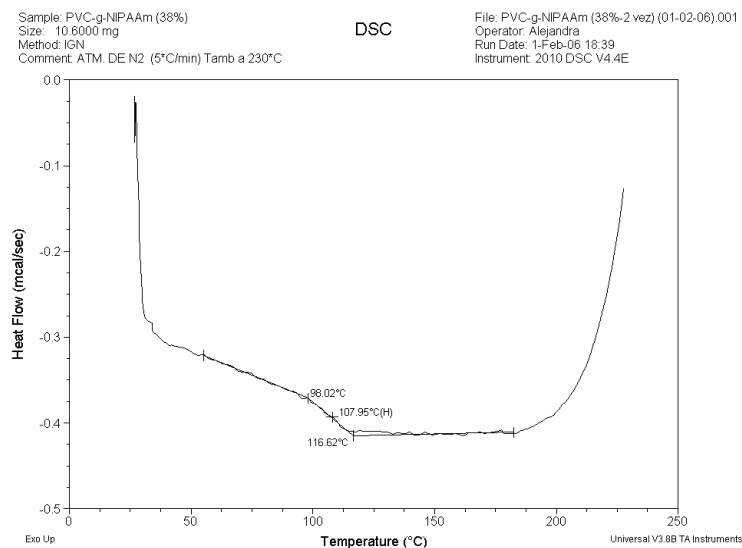


Figura 5.10 Calorimetría Diferencial de Barrido. Segundo Calentamiento. Tubo de PVC-g-NIPAAm

### 5.1.9. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)

Se tomaron fotografías de la superficie del PVC testigo y PVC modificado con objeto de apreciar el injerto en la superficie que se presenta en la matriz polimérica.

La figura 5.9 muestra una vista superior de la superficie del PVC, en la que se aprecian zonas predominantemente lisas. Sin embargo la figura 5.10 exhibe un cambio total en cuanto a la

topografía de la muestra lo que sugiere un recubrimiento total por parte del PIPAAm. Puede observarse que este recubrimiento no es uniforme lo que origina una superficie accidentada (presencia de llanuras y valles).

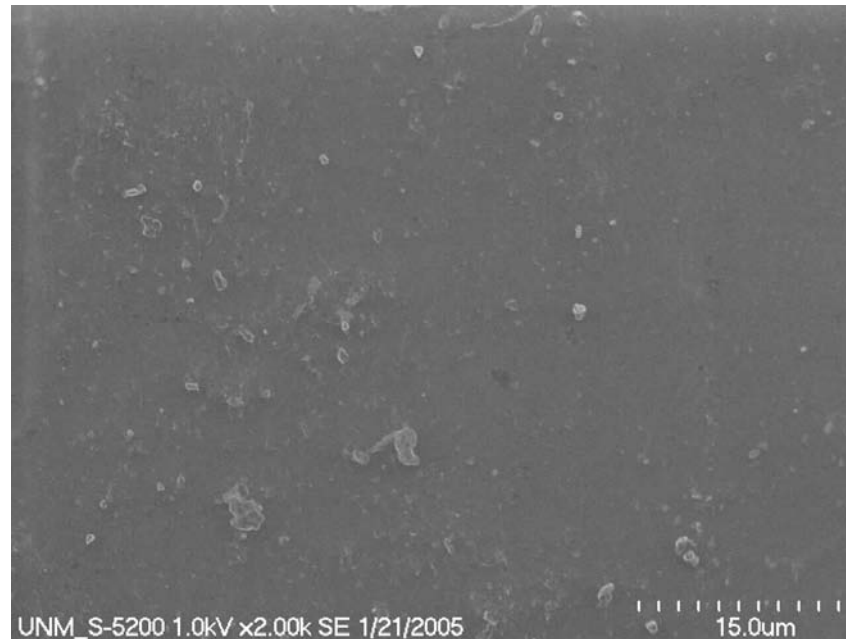


Figura 5.9 SEM. PVC virgen

Para poder apreciar el cambio debido al injerto, se presenta en la figura 5.11 una tercera fotografía, pero esta vez desde un ángulo que permite apreciar tanto la matriz del PVC (parte inferior) como su superficie (parte superior).

Puede verse tanto lo accidentado de la superficie como lo liso del PVC original. Así mismo puede apreciarse que no hubo injerto por debajo de la matriz polimérica.

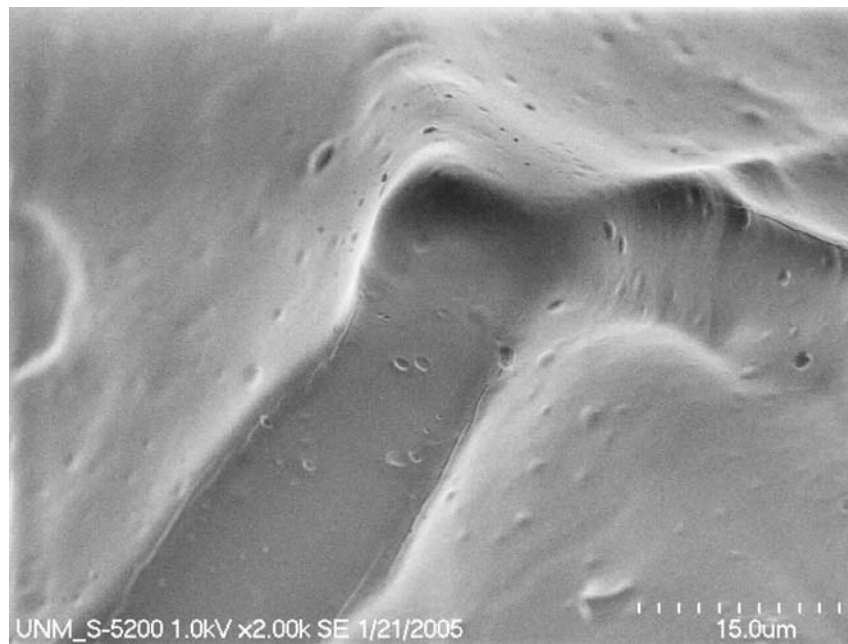


Figura 5.10 SEM. PVC-g-NIPAAm 38%

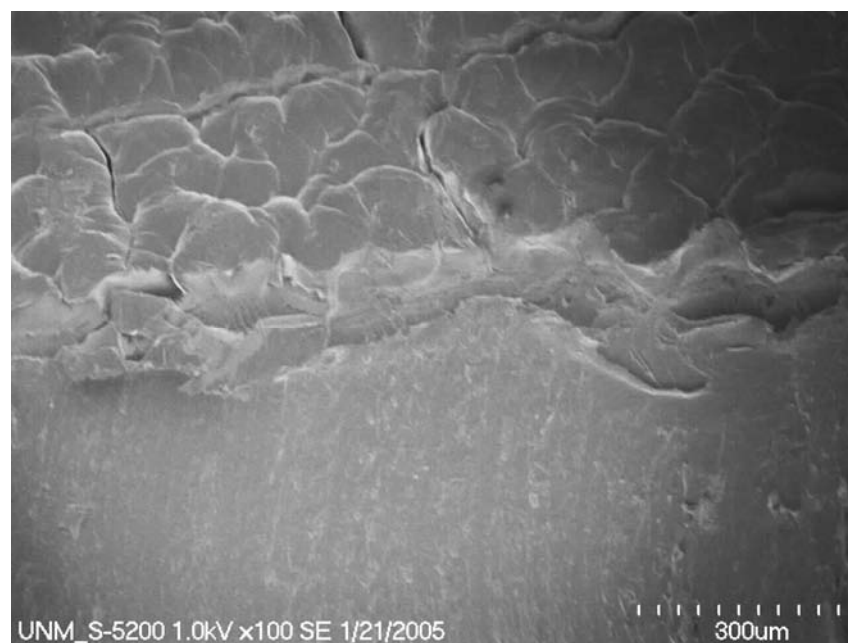


Figura 5.11 SEM. PVC-g-NIPAAm 38% Vista lateral



Es posible sintetizar el copolímero de injerto PVC-g-NIPAAm por el método de preirradiación oxidativa logrando un máximo injerto de 38 %, las condiciones óptimas de injerto obtenidas en el presente trabajo son: intensidad de dosis 3.0 kGy/h, dosis 100 kGy, concentración del monómero 1M, temperatura de reacción 60 °C y tiempo de reacción 8 h.

La espectroscopia de infrarrojo confirma el injerto de NIPAAm sobre PVC lo que se verifica por la presencia del grupo carbonilo. Los tubos injertados pueden responder a los cambios de temperatura medioambientales y presentar una transición de volumen alrededor del LCST reportado por la literatura; para el presente trabajo resultó de  $31 \pm 1$  °C. La termosensibilidad de los tubos fue de 1.16 y 2.23 a un porcentaje de injerto de 11 y 38 % respectivamente.

Por las fotografías obtenidas por SEM se confirma la modificación sufrida por la superficie del PVC (lisa) transformándola en rugosa lo que favorece la adhesión.

- (1) Chi-Ming Chan; Polymer Surface Modification and Characterization; Hanser Publishers; 1993; 193-222
- (2) D. Braun; Recycling of PVC; Prog. Polym. Sci. 27 (2002) 2171-2195
- (3) S. Baccaro, V. Brunella, A. Cecilia, L. Costa; Gamma irradiation of poly(vinyl chloride) for biomedical applications; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 208 (2003) 195-198
- (4) J.A., Venables and J., Liu; High spatial resolution studies of surfaces and small particles using electron beam techniques; Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 143 (2005) 205-218
- (5) T. Hatakeyama and F.X. Quinn; Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science; John Wiley and Sons; 1994; 1
- (6) T. Daniels; Thermal Analysis; John Wiley and Sons; 1973; 11
- (7) B. Antonín; Thermal Analysis; Von Nostrand Reinhold Company; 1973; 19
- (8) J.L., McNaughton and C.T., Mortimer; Calorimetría Diferencial de Barrido; Perkin-Elmer; 1975; 6-9
- (9) D.W., Clegg and A.A., Collyer; Irradiation Effects on Polymers; Elsevier Applied Science; 1991; 2-3
- (10) Navarrete Manuel, Luís Cabrera; Introducción al Estudio de los Radioisótopos; UNAM; 1993; 56-58
- (11) J.W., Spinks and R.J., Woods; An Introduction to Radiation Chemistry; John Wiley and Sons; 1964; 9-27
- (12) Painter, Paul and M. Coleman; Fundamentals of Polymer Science; 1977; CRC Press; 1
- (13) E. Charles; Polymer Chemistry; 2003; Marcel Dekker Inc.; 20
- (14) Malcolm P. Stevens; Polymer Chemistry an Introduction; 1975; Addison-Wesley; 49

- (15) Ian M. Campbell; Introduction to Synthetic Polymers; 2000; Oxford university press; 16
- (16) E. Philip; Polymer Molecular Weights. Part I; 1975; Marcel Dekker Inc.; 1-7
- (17) S. Baccaro, V. Brunella, A. Cecilia, L. Costa; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 208 (2003) 195–198.
- (18) Eun Seok Gil, Samuel M. Hudson; Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 1173 – 1222.
- (19) Benson, Sidney: The Foundation of Chemical Kinetics; 1960; McGraw-Hill; 6-8, 599-611

**Acelerador.-** Equipo mediante el cual se le imprime una determinada energía cinética a conjuntos de partículas (cargadas o iones) por medio de campos eléctricos y/o magnéticos, con objeto de seleccionarlos y dirigidos a blancos específicos.

**Actividad (o radiactividad).-** Fenómeno que presentan los núcleos atómicos inestables que tienden a un estado de estabilidad mediante la emisión de partículas con masa y carga, o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar un intercambio de energía al mismo tiempo.

**Aniquilación.-** Es el choque entre una partícula y su antipartícula originando rayos gamma. La aniquilación positrón-electrón es la forma más observada de aniquilación. La energía resultante puede dar origen a nuevos pares partícula-antipartícula, los que a su vez, pueden volver a aniquilarse o decaer.

**Átomo.-** (Del latín atomum, y éste del griego άτομον, indivisible) es la unidad más pequeña de un elemento químico que mantiene su identidad o sus propiedades, y que no es posible dividir mediante procesos químicos.

**Capa hemirreductora.-** Se puede definir como el grueso de absorbedor necesario para reducir la intensidad inicial de la radiación a la mitad.

**Captura electrónica.-** La captura electrónica es un tipo de desintegración beta. En este proceso un electrón de un átomo, normalmente de la capa K, se combina con un protón del núcleo y forma un neutrón y un neutrino.

Coeficiente de absorción.- El coeficiente de absorción o de atenuación se define como el cociente entre la energía incidente y la energía absorbida por una superficie o sustancia. Normalmente, se expresa en una escala de 0 a 1.

Conversión interna.- Proceso por el cual un rayo gamma originado en el núcleo de un átomo comunica su energía a un electrón del mismo átomo, mismo que es emitido con una energía igual a la diferencia de energía de la radiación electromagnética menos la energía orbital del electrón.

Decaimiento radiactivo.- Proceso en el cual el núcleo de los átomos se escinde (fisión) liberando energía en forma de radiación alfa, beta o gamma.

Efecto Compton.- Consiste en el aumento de la longitud de onda de un fotón de rayos X cuando choca con un electrón libre y pierde parte de su energía. La frecuencia o la longitud de onda de la radiación dispersada depende únicamente de la dirección de dispersión

Efecto fotoeléctrico.- Consiste en la aparición de una corriente eléctrica en ciertos materiales cuando estos se ven iluminados por radiación electromagnética.

Electrón.- El electrón (Del griego elektron, ámbar), comunmente representado como  $e^-$ ) es una partícula subatómica. En un átomo los electrones rodean el núcleo, compuesto de protones y neutrones. Dado que los electrones de las capas más externas de un átomo definen las atracciones con otros átomos, éstas partículas desempeñan un papel primordial en la química.

Electrones Auger.- Son electrones expelidos del átomo como consecuencia del choque entre un rayo X generado por capas internas del mismo átomo y dicho electrón.

Electrones por conversión.- Son electrones expelidos del átomo como consecuencia de haber sido chocados por un rayo gamma generado por el núcleo del mismo átomo.

Elemento.- Se conoce como un material formado por el mismo tipo de átomos.

Gray.- Unidad radiobiológica del Sistema Internacional de Unidades que, mide la dosis de radiación ionizante absorbida por un ser vivo. Se abrevia Gy.  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ julio de energía ionizante absorbida por un kilogramo de tejido orgánico irradiado}$ . Esta unidad fue creada en 1975 en honor al físico Louis Harold Gray.

Isótopo.- (Del griego isos, mismo, y topos, lugar, debido a que ocupan el mismo lugar en la Tabla periódica de los elementos). Se denominan isótopos a los núcleos atómicos con el mismo número de protones pero con distinto número de neutrones. Dos isótopos por tanto corresponden al mismo elemento químico, pero tienen un peso atómico distinto. En la nomenclatura científica, los isótopos se denotan por el nombre del correspondiente elemento, seguido por el número másico, separados habitualmente por un guión, aunque algunos de ellos poseen nombres especiales. Así: hidrógeno-3 o tritio, carbono-12, carbono-14, uranio-238, etc. En forma simbólica, el número de nucleones se añade como superíndice a la izquierda del símbolo químico:  $^3\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{238}\text{U}$ .

Neutrón.- Partícula sin carga con masa igual a 1.008668 u.m.a. contenida en el núcleo del átomo, cuyo número sumado al número atómico determina el número de masa.

Núcleo atómico.- El núcleo atómico es la parte central de un átomo, donde se concentra prácticamente la totalidad de su masa. Está formado por protones y neutrones que se mantienen unidos por medio de la interacción nuclear fuerte. La cantidad de protones en el mismo determina el elemento químico al que pertenece.

Número atómico.- El número atómico es el número de protones en un núcleo atómico. Se suele representar con la letra Z.

Par iónico.- Conjunto formado por el ión positivo remanente y el electrón orbital lanzado del átomo cuando radiación nuclear interacciona con este último al atravesar la materia.

Partículas alfa.- Las partículas o rayos alfa ( $\alpha$ ) no son más que núcleos totalmente ionizados de Helio-4 ( ${}^4\text{He}$ ). Es decir, sin su envoltura de electrones correspondiente. Estos núcleos están formados por dos protones y dos neutrones. Al carecer de electrones, su carga eléctrica es positiva, de  $+2q_e$  de carga, mientras que su masa es de 4 uma

Partículas beta.- Es un electrón que sale despedido de un suceso radiactivo. Si un átomo emite una partícula beta, su número atómico aumenta en una unidad y el número de masa no varía.

Producción de pares.- Proceso mediante el cual un rayo gama da origen a un electrón y un positrón con una energía cinética igual al exceso de energía del rayo gamma sobre 1.02 MeV.

Protón.- (Del griego proton = primero) es una partícula subatómica con una carga eléctrica de una unidad fundamental positiva ( $1,602 \times 10^{-19}$  culombios) y una masa de  $938,3 \text{ MeV}/c^2$  ( $1,6726 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ), o, del mismo modo, unas 1836 veces la masa de un electrón

Rayos X.- Radiación descubierta por Wilhelm Röntgen a finales del s. XIX, invisible, capaz de atravesar cuerpos opacos y de impresionar las películas fotográficas. Es una radiación electromagnética de la misma naturaleza que las ondas de radio, las microondas, los rayos infrarrojos, la luz visible, los rayos ultravioleta y los rayos gamma. La diferencia fundamental con los rayos gamma es su origen: los rayos X surgen de fenómenos extranucleares, a nivel de la órbita electrónica, fundamentalmente producidos por un detenimiento abrupto de electrones.

Rayos gamma.- La radiación gamma ( $\gamma$ ) es un tipo de radiación electromagnética producida generalmente por elementos radiactivos, procesos subatómicos. Los rayos gamma se producen en la desexcitación de un nucleón de un nivel excitado a otro de menor energía y en la desintegración de isótopos radiactivos.

Vida media.- La vida media representa el promedio de vida de un núcleo antes de desintegrarse. Ya que la desintegración nuclear sigue unas leyes estadísticas, no se puede establecer que un determinado núcleo vaya a tardar ese tiempo en desintegrarse.