



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL INJERTO BINARIO DE ACIDO ACRÍLICO Y 4-
VINILPIRIDINA EN NYLON-6, MEDIANTE RADIACIÓN IONIZANTE.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA
I.Q.I. DARÍO ALARCÓN CECEÑA



TUTOR: Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua AÑO: 2010



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.

La presente tesis de maestría fue desarrollada en el Laboratorio de Macromoléculas del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría en el programa de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México.

A **DGAPA, UNAM** proyecto **PAPIIT IN-200108** por el soporte económico otorgado.

A la **Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua** por su confianza, apoyo, dirección, atención y sobre todo paciencia en la dirección de la presente tesis.

Al **Dr. Emilio Bucio Carrillo** por el apoyo, consejos y asistencia recibida realizada a este trabajo.

Al **M. en C. Benjamín Leal** y al **Fis. Francisco García** del ICN por apoyo técnico en el proceso de irradiación de las muestras utilizadas en el presente proyecto.

Sr. Salvador Ham del ICN por el apoyo técnico en la elaboración del material de vidrio necesario para la realización de la presente tesis.

A la **Dra. Susana Castillo Rojas** del ICN por el apoyo técnico recibido en la obtención de los espectros de infrarrojo, así como también por el apoyo y confianza brindada durante mi estancia en el ICN.

A los **miembros del jurado** por sus valiosas aportaciones y observaciones realizadas a este trabajo.

A la **UNAM** y al **ICN** por permitirme realizar mis estudios de maestría.

Los avances del presente trabajo se presentaron en el siguiente congreso:

**“International Conference on Polymers and
Advanced Materials 2009”**

(Huatulco, Mexico 22-26 Noviembre 2009).

ÍNDICE GENERAL.

RESUMEN	VIII
INTRODUCCIÓN	IX
OBJETIVOS	X
CAPITULO 1. GENERALIDADES	
1.1. Polímeros.	1
1.1.1. Clasificación de polímeros.	3
1.2. Copolímeros.	4
1.3. Técnicas de injerto.	5
1.3.1. Vía química.	6
1.3.2. Vía fotoquímica.	8
1.3.3. Vía plasma.	8
1.3.4. Vía radiación ionizante.	9
1.3.4.1. Método directo o simultáneo.	10
1.3.4.2. Método de preirradiación.	10
1.3.4.3. Método de preirradiación oxidativa.	10
1.4. Fuentes de radiación.	12
1.5. Interacción de la radiación con la materia.	13
1.5.1. Partículas alfa.	13
1.5.2. Partículas beta.	14
1.5.3. Rayos gamma.	14
1.5.3.1. Efecto fotoeléctrico.	15
1.5.3.2. Efecto compton.	16
1.5.3.3. Producción de pares.	16
1.6. Unidades de radiación.	17
1.7. Polímeros inteligentes.	18
1.7.1. Polímeros sensibles a la temperatura.	19
1.7.2. Polímeros sensibles al pH.	21

1.8. Ácido acrílico.	24
1.9. 4-Vinilpiridina.	25
1.10. Nylon 6.	26
1.10.1. Modificación de Nylon por radiación ionizante.	28
1.11. Técnicas de análisis.	32
1.11.1. Espectroscopia de infrarrojo.	32
1.11.2. Análisis termogravimétrico.	34
1.11.3. Análisis elemental.	35

CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1. Material y reactivos.	36
2.2. Procedimiento para el injerto de un solo paso.	37
2.2.1. Método de preparación de la solución para injertar.	37
2.2.2. Síntesis del sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP).	37
2.3. Procedimiento para el injerto de dos pasos.	39
2.3.1. Método de preparación de la soluciones para injertar.	39
2.3.2. Procedimiento para realizar el sistema Nylon 6-g-AAc	39
2.3.3. Procedimiento para realizar el sistema (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP	41
2.4. Pruebas de hinchamiento.	41
2.4.1. Hinchamiento límite.	41
2.4.2. Determinación de pH crítico.	42
2.4.3. Determinación de reversibilidad de los copolímeros de injerto.	43
2.5. Caracterización de los copolímeros de injerto.	44
2.5.1. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)	44
2.5.2. Análisis termogravimétrico (TGA).	45
2.5.3. Análisis elemental.	45

CAPITULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

3.1. Síntesis del copolímero de injerto Nylon 6-g-(AAc/4VP) en un solo paso.	46
3.1.1. Injerto del AAc y 4VP sobre películas de Nylon 6.	46
3.1.2. Pruebas de hinchamiento.	55
3.1.2.1. Determinación del tiempo de hinchamiento límite.	55

3.1.2.2. Determinación del pH crítico.	56
3.1.2.3. Reversibilidad del pH.	60
3.1.3. Caracterización del copolímero Nylon 6-g-(AAc/4VP).	61
3.1.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA).	61
3.1.3.2. Análisis por espectroscopia de infrarrojo.	63
3.1.3.3. Análisis elemental.	64
3.2. Síntesis del copolímero de injerto (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP en dos pasos.	67
3.2.1. Síntesis del copolímero de injerto Nylon 6-g-AAc.	67
3.2.2. Síntesis del copolímero de injerto (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP.	69
3.2.3. Pruebas de hinchamiento.	74
3.2.3.1. Determinación del tiempo de hinchamiento límite.	74
3.2.3.2. Determinación del pH crítico del sistema.	76
3.2.3.3. Reversibilidad del pH.	79
3.2.4. Caracterización del copolímero (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP.	80
3.2.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA).	80
3.2.4.2. Análisis por espectroscopia de infrarrojo.	82
3.3. Comparativa entre los sistemas obtenidos.	84
CONCLUSIONES.	92
REFERENCIAS.	94

ÍNDICE DE FIGURAS.

CAPITULO 1. GENERALIDADES

Figura 1.1.	Representación esquemática de un polímero lineal, ramificado y entrecruzado.	3
Figura 1.2.	Representación esquemática de las diferentes tipos de estructuras de copolímeros.	4
Figura 1.3.	Diferentes formas de injerto (a) Reacción de acoplamiento de polímeros ya existentes; (b) polimerización de injerto de monómeros a la superficie.	5
Figura 1.4.	Mecanismo general de procedimiento de injerto vía iniciación química.	6
Figura 1.5.	Ejemplo de procedimiento de injerto por reacción redox.	7
Figura 1.6.	Ejemplo de procedimiento de injerto por polimerización viviente.	7
Figura 1.7.	Esquema de los métodos de injerto vía plasma A preirradiación; B simultaneo.	9
Figura 1.8.	Representación esquemática del mecanismo general de injerto por el método directo.	10
Figura 1.9.	Representación esquemática del mecanismo general de injerto por la vía de preirradiación.	11
Figura 1.10.	Representación esquemática del mecanismo general de injerto por la vía de preirradiación oxidativa.	11
Figura 1.11.	Decaimiento radioactivo del ^{60}Co .	13
Figura 1.12.	Representación del efecto fotoeléctrico.	15
Figura 1.13.	Representación del efecto compton.	16
Figura 1.14.	Representación la producción de pares.	17
Figura 1.15.	Clasificación de los polímeros por si forma física: (1) cadenas libres lineales en solución. (2) Geles covalentemente entrecruzados y geles reversibles o físicos, y (3) Superficies injertadas.	19
Figura 1.16.	Ácido Acrílico.	24
Figura 1.17.	4-Vinilpiridina.	25
Figura 1.18.	Modelos de formación de los puentes de hidrogeno en una película.	26
Figura 1.19.	Formación de puentes de hidrogeno en el Nylon 6.	26
Figura 1.20.	Formación de radicales libres en las poliamidas por medio de radiación ionizante.	28

Figura 1.21.	Formación de dímeros del poliácido acrílico y ácido acrílico.	31
Figura 1.22.	Representación esquemática de un espectrofotómetro de infrarrojo.	33
Figura 1.23.	Representación esquemática de un equipo TGA: A, brazo; B, copa y soporte de la muestra; C, contrapeso; D, lámpara y fotodiodos; E, bobina; F, imán; G, control del amplificador; H, calculador de la tara; I, amplificador; J, registro.	34

CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Figura 2.1.	Diagrama de equipo de destilación. Donde A significa Agua de enfriamiento, V vacío y T termómetro, las flechas son indicativas de hacia dónde va el flujo.	36
Figura 2.2.	Fuente de ⁶⁰ Co Gamma Beam 651 PT, Nordion International.	38
Figura 2.3.	Procedimiento general llevado a cabo de injerto sobre las películas.	40
Figura 2.4.	Espectrofotómetro de Infrarrojo.	44
Figura 2.5.	Equipo de TGA.	45

CAPITULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Figura 3.1.	Efecto de la dosis y tiempo de reacción sobre el % de injerto de AAc y 4VP en Nylon 6 con dosis de 10 kGy (◆), 20 kGy (■) y 40 kGy (▲); temperatura de reacción 60°C; concentración volúmen AAc/4VP 80%/20% respectivamente; concentración volúmen H ₂ O/Metanol 70%/30% respectivamente; concentración volúmen monómeros/disolventes 60%/40% respectivamente.	47
Figura 3.2.	Efecto del injerto de AAc/4VP (80%/20%) en función de la concentración de solvente con respecto a los monómeros; temperatura de reacción 60°C; Dosis 40 kGy.	49
Figura 3.3.	Efecto de la relación en concentración en volúmen del AAc con respecto al 4VP en la solución de reacción con respecto al porcentaje de injerto; temperatura de reacción 60°C; concentración en volúmen Monómeros/disolventes 60%/40% respectivamente; concentración en volúmen H ₂ O/Metanol 70%/30% respectivamente; Dosis 40 kGy.	50
Figura 3.4.	Efecto de la relación en concentración en volúmen del H ₂ O con respecto al MeOH en la solución de reacción; temperatura de reacción 60°C; concentración en volúmen Monómeros/disolventes 60%/40% respectivamente; concentración en volúmen AAc/4VP 70%/20% respectivamente; Dosis 40 kGy.	52
Figura 3.5.	Efecto de la Temperatura; concentración en volúmen H ₂ O/Metanol 70%/30% respectivamente; concentración en volúmen Monómeros/disolventes 60%/40% respectivamente; concentración en volúmen AAc/4VP 70%/20% respectivamente; Dosis 40 kGy.	53
Figura 3.6.	Tiempo de hinchamiento límite para película de Nylon 6 (◆) y Nylon 6-g- (▲) (AAc/4VP 80%/20%) respectivamente. T = 25°C. H ₂ O/MeOH = 70%/30%.	55

(AAc/4VP) %G=114% (■); condiciones, T= 25°C, pH=7.

Figura 3.7.	Determinación del pH crítico para película de Nylon 6-g-(AAc/4VP) 114% (◆) y Nylon 6-g-AAc 115% (■); condiciones, T= 25°C, t=1 h.	56
Figura 3.8.	Representación de la formación de los puentes de hidrogeno entre A) PAAc-PAAc intermolecular B) PAAc-PAAc intramolecular, C) PAAc-Nylon 6, D) P4VP-Nylon 6, E) PAAc-P4VP, F) PAAc-P4VP intermolecular y G) PAAc-P4VP intramolecular.	57
Figura 3.9.	Representación del cambio del estado A) colapsado al estado B) hinchado.	58
Figura 3.10.	Reversibilidad del sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP) 114%, pH=2 para valor inferior del pH crítico y pH=10 para valor superior del pH crítico.	60
Figura 3.11.	TGA del Nylon 6 y del sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP) 114% de injerto.	61
Figura 3.12.	Espectro de FTIR-ATR de los sistemas Nylon 6, Nylon 6-g-(AAc/4VP) %g=114%.	63
Figura 3.13.	Injerto de la 4VP sobre la matriz Nylon 6-g-AAc en función del tiempo de reacción; temperatura de reacción 70°C, concentración volumen H ₂ O/DMF 70%/30% respectivamente; concentración volumen monómeros/disolventes 60%/40% respectivamente; Intensidad 5.86 kGy/h.	70
Figura 3.14.	Efecto de la relación de disolventes en el porcentaje de injerto; temperatura de reacción 70°C; concentración volumen monómero/disolventes 40%/60% respectivamente; Intensidad 5.86 kGy/h; dosis 20 kGy.	71
Figura 3.15.	Porcentaje de injerto en función de la temperatura; concentración en volumen H ₂ O/DMF 70%/30% respectivamente; concentración en volumen Monómero/disolventes 40%/60% respectivamente; Dosis 20 kGy.	73
Figura 3.16.	Tiempo de hinchamiento límite para la película de Nylon 6 (◆); Nylon 6-g-AAc%G=113% (■) y (Nylon 6-g-AAc%G=112%)-g-4VP%G=30% (▲); condiciones T=25 °C, pH=7.	75
Figura 3.17.	Determinación del pH crítico para película de (Nylon 6-g-AAc%G=115)-g-4VP%G=30% (■) y Nylon 6-g-AAc%G=115% (◆); condiciones, T= 25°C, t=1 h.	76
Figura 3.18.	Reversibilidad de los sistemas (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP 114% (◆) y Nylon 6-g-AAc (■) pH=2 para valor inferior del pH crítico y pH=10 para valor superior del pH crítico.	79
Figura 3.19.	TGA del Nylon 6 y de los sistemas Nylon 6-g-AAc y (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP.	80
Figura 3.20.	FTIR-ATR del Nylon 6 y de los sistemas Nylon 6-g-AAc y (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP.	82
Figura 3.21.	Mecanismo general para la obtención de los copolímeros de injerto	84
Figura 3.22.	Resonancia del radical libre de la 4VP	86

ÍNDICE DE TABLAS.

CAPITULO 1. GENERALIDADES

Tabla 1.1.	Breve historia de los polímeros.	1
Tabla 1.2.	Regiones del espectro infrarrojo.	32

CAPITULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Tabla 3.1.	Moles de AAc y de 4VP en la mezcla de reacción.	51
Tabla 3.2.	Resultados del análisis elemental.	64
Tabla 3.3.	Resultados obtenidos a partir del tratamiento de datos del análisis elemental.	66
Tabla 3.4.	Tabla comparativa de los resultados obtenidos para los sistemas sintetizados.	85

ÍNDICE DE ESQUEMAS.

CAPITULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Esquema 3.1.	Mecanismo del proceso de injerto del AAc/4VP sobre el Nylon 6 por el método de preirradiación oxidativa.	47
Esquema 3.2.	Mecanismo del proceso de injerto del AAc sobre el Nylon 6 por el método de preirradiación oxidativa.	68
Esquema 3.3.	Mecanismo del proceso de injerto de la 4VP sobre el Nylon 6-g-AAc por el método de preirradiación oxidativa.	69

RESUMEN.

La presente tesis contempla el desarrollo y caracterización de un nuevo sistema polimérico, basado en el injerto binario de ácido acrílico (AAc) y 4-vinilpiridina (4VP) sobre películas de Nylon 6 empleando radiación gamma por el método de preirradiación oxidativa, teniendo este nuevo sistema respuesta a la variación del pH.

La síntesis del nuevo sistema se realizó de dos formas diferentes. La primera forma fue llevando a cabo el injerto de ambos monómeros (AAc y 4VP) sobre la película de Nylon 6 previamente irradiada en presencia de aire a diferentes dosis, obteniéndose porcentajes de injerto desde 6 a 100%. La segunda forma por medio de pasos consecutivos, primeramente el ácido acrílico fue injertado sobre la película de Nylon 6 por el método de preirradiación oxidativa obteniéndose injertos alrededor de 100%, después la 4-vinilpiridina se injertó sobre la película de Nylon 6 injertada con ácido acrílico, obteniéndose injertos alrededor de 30%.

Se estudio los efectos de la dosis de radiación, así como la relación volumen de los monómeros/disolventes, tiempo de reacción, temperatura de reacción en las muestras a injertar. La estructura química de los sistemas Nylon 6-g-(AAC/4VP) y (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP fue caracterizada por FTIR-ATR y análisis elemental, su estabilidad térmica fue estudiada por TGA. Las propiedad de sensibilidad al pH fue determinado por pruebas de hinchamiento como hinchamiento limite, determinación del pH crítico y reversibilidad. Los resultados muestran que el nuevo sistema exhibe un pH crítico en un valor de 6.5 y que es posible obtener el copolímero de injerto en uno y dos pasos, sin embargo al obtenerlo en dos pasos se pueden obtener porcentajes de injerto mayores y se puede controlar de manera más efectiva la cantidad de injerto de cada uno de los dos monómeros.

INTRODUCCIÓN.

Los polímeros con respuesta a estímulos, también llamados polímeros “inteligentes”, exhiben un gran cambio físico o químico en respuesta a una pequeña variación de un parámetro del medio ambiente como la temperatura, pH, fuerza iónica y presión¹⁻¹⁰. Uno de los sistemas más importantes son los polímeros sensibles al pH, donde los polímeros son polielectrolitos, los cuales tienen en su estructura ácidos o bases débiles que pueden aceptar o donar protones en respuesta a cambios en el pH del medio¹¹.

Una forma de obtener estos polímeros inteligentes es por medio de la copolimerización por injerto. La copolimerización por injerto iniciada por la técnica de radiación es una forma de obtener copolímeros inteligentes bastante prometedora debido a su alto grado de penetración sobre la matriz polimérica y a la generación de sitios activos que puedan iniciar el proceso de injerto a través de toda la matriz polimérica.

El injertar ácido acrílico sobre Nylon 6 le confiere propiedades como mayor absorción de humedad, mayor capacidad de tinte, menor ensuciamiento¹²⁻¹⁶. En el caso del injerto de la 4-vinilpiridina sobre Nylon 6, le han impartido propiedades como una mayor retención de agua y para mejorar su habilidad de tinte¹⁷. Sin embargo, ningún trabajo publicado han evaluado la respuesta que tienen estos sistemas al pH.

En este trabajo se presenta el injerto binario de ácido acrílico (AAc) y 4-vinilpiridina (4VP) sobre una matriz polimérica de Nylon 6 en un paso y en dos pasos por medio de radiación ionizante con el método de preirradiación oxidativa. En el injerto en un solo paso ambos monómeros con los disolventes metanol/agua se ponen en contacto con la película de Nylon 6 previamente irradiada para obtener el copolímero de injerto binario, mientras que en dos pasos primeramente el ácido acrílico (AAc) en disolución con agua se injerta en la película de Nylon 6, previamente irradiada en presencia de aire y posteriormente el sistema Nylon 6-g-AAc se vuelve a irradiar y se pone en contacto con el monómero 4-vinilpiridina (4VP) para obtener el copolímero de injerto binario final.

OBJETIVOS.

Objetivo General:

- Obtener el injerto binario de Nylon 6-g-(AAc/4VP) en un paso y (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP en dos pasos mediante radiación ionizante utilizando la técnica de preirradiación oxidativa.

Objetivos específicos:

- Encontrar las condiciones optimas de preparación del copolímero de injerto de ácido acrílico (AAc) y 4-vinilpiridina (4VP) en películas de Nylon 6 en un solo paso, mediante los siguientes parámetros:
 - Dosis de irradiación (kGy).
 - Tiempo de irradiación (h).
 - Relación peso (w/w) de los monómeros.
 - Relación peso (w/w) de los disolventes.
 - Temperatura de reacción (T).
- Encontrar las condiciones optimas de preparación del copolímero de injerto de 4-vinilpiridina (4VP) en películas de Nylon 6-g-AAc, mediante los siguientes parámetros:
 - Tiempo de irradiación (h).
 - Relación peso (w/w) de los disolventes.
 - Temperatura de reacción (T).

➤ Caracterización de ambos copolímeros de injerto.

1. GENERALIDADES

1.1. POLÍMEROS.^{18,19}

Los polímeros son macromoléculas construidas por la unión de un número grande de moléculas pequeñas. Las moléculas pequeñas que se unen entre sí para formar las macromoléculas son llamadas monómeros, y las reacciones con las cuales son combinadas se llaman polimerizaciones. En la siguiente Tabla se enlista de forma breve un poco de la historia de los polímeros.

Tabla 1.1. Breve historia de los polímeros.

Año	Suceso
1838	A. Payen extrajo exitosamente un componente de la madera con la fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$ la cual llamo celulosa.
1844	C. Goodyear desarrollo el proceso de vulcanización del hule natural
1846	C. Schonbein obtuvo la nitrocelulosa (el cual fue el primer polímero sintético) por acción de una mezcla de sulfonitrica sobre la celulosa.
1866	M. Berthelot descubrió que calentando el estireno (en ese entonces llamado estiroleno) arriba de 200°C por varias horas este último se convirtió en una “resina polimérica”
1883	H. de Chardonnet obtuvo seda artificial haciendo girar una disolución concentrada de nitrocelulosa.
1907	A. Hofmann preparó el primer hule sintético por la polimerización de dienos conjugados.
1910	L. Baekeland desarrolló el primer proceso industrial para la producción de un polímero sintético; resinas formo-fenolicas fueron producidas bajo el nombre de baquelitas
1919	H. Staudinger introdujo el concepto de macromolécula y después llevo a cabo la polimerización de muchos monómeros vinilicos.
1925	Th. Svedberg presentó evidencia experimental de la existencia de macromoléculas por la medición de su masa molar usando ultra centrifugación.
1928	K. Meyer y H. Mark establecieron la relación entre la estructura química y la cristalografía de los polímeros.
1933	E. Fawcett y R. Gibson trabajando para I.C.I. llevaron a cabo la polimerización de radicales libres del polietileno a altas presiones.

1938	W. Carothers (empleado de DuPont) y su equipo prepararon la primera poliamida sintética (conocida con el nombre comercial de Nylon)
1942	P. Flory y M. Huggins propusieron una teoría para poder determinar el comportamiento de las soluciones macromoleculares
1943	O. Bayer sintetizó el primer poliuretano.
1947	T. Alfrey y C. Price propusieron la primera teoría de la copolimerización en cadena.
1953	F. Crick y J. Watson identificaron la estructura de doble hélice del DNA usando cristalografía de rayos x. ellos compartieron el premio Nobel en 1962
1953	K. Ziegler descubrió la polimerización del etileno a bajas presiones, usando un catalizador a base de $TiCl_4$ y AlR_3 .
1954	G. Natta obtuvo e identificó el polipropileno isotáctico.
1955	M. Williams, R. Landel, y J. Ferry propusieron una relación (ecuación WLF) entre el tiempo de relajación de las cadenas poliméricas a cierta temperatura y la que mide a la temperatura de transición vítrea.
1956	M. Szwarc estableció el principio de polimerizaciones “vivientes” basado en su trabajo de la polimerización aniónica del estireno,
1957	A. Keller obtuvo y caracterizó el primer monocristal macromolecular.
1959	J. Moore desarrolló la técnica de cromatografía de exclusión de tamaño.
1960	El descubrimiento de los elastómeros termoplásticos y la descripción de las correspondientes morfologías,
1974	Desarrollo de poliamidas aromáticas por DuPont,
1980	W. Kaminsky y H. Sinn descubrieron el efecto de los aluminóxanos en la polimerización de las olefinas catalizadas por metallocenos.
1982	Trabajadores de DuPont (O. Webster y D. Sogah) descubrieron la polimerización de transferencia de grupo de monómeros acrílicos e iniciaron diversas investigaciones referente a la polimerización controlada de estos monómeros,
1982	T. Otsu introdujo el concepto de polimerización radical controlada. Este concepto fue aplicado por E. Rizzardo y D. Solomon (1985), después por M. George (1992) a la polimerización radical controlada del estireno
1986	D. Tomalia describió la síntesis del primer dendrimero.
1992	D. Tirrell sintetizó el primer polímero uniforme usando métodos de ingeniería genética.
1994	M. Sawamoto y K. Matyjaszewski desarrollaron una nueva metodología para la polimerización radical controlada por transferencia de átomo.
2000	Después de más de 20 años de trabajo en los polímeros conductores H. Shirakawa, A. Heeger, y A. McDiarmid reciben el premio Nobel en química.
2005	Y. Chauvin, R. Grubbs, y R. Schrock recibieron el premio Nobel en química por mejorar la reacción de metátesis, un proceso usado para obtener nuevos polímeros.

1.1.1. Clasificación de polímeros.

Los polímeros pueden clasificarse de diferentes maneras, como puede ser de acuerdo a su origen, a su aplicación, de su estructura química.

- **Polímeros Naturales;** son polímeros obtenidos por fuentes vegetales o animales. Ejemplos como hule natural, proteínas, celulosa, etc.
- **Polímeros Artificiales;** polímeros obtenidos por la modificación química de polímeros naturales en orden de transformar algunas de sus propiedades; como ejemplo la nitrocelulosa.
- **Polímeros Sintéticos;** son polímeros que se obtienen por la polimerización de monómeros.

De acuerdo en su estructura química los polímeros pueden clasificarse en lineales, ramificados, entrecruzados.

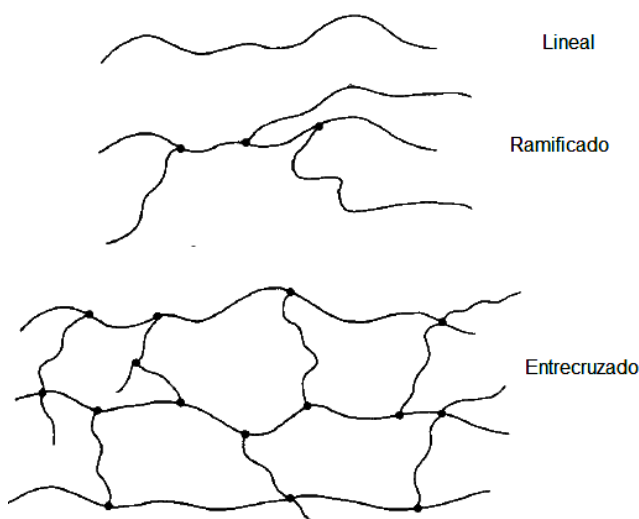


Figura 1.1. Representación esquemática de un polímero lineal, ramificado y entrecruzado.

Asimismo puede clasificarse de acuerdo a las especies que constituyen al polímero, donde los homopolímeros son polímeros formados por un mismo monómero, teniendo una sola unidad constitucional repetitiva y copolímero, es aquel polímero formado por dos o más monómeros diferentes, teniendo como mínimo dos unidades repetitivas diferentes.

1.2. COPOLÍMEROS.

Los copolímeros son obtenidos de la polimerización de dos diferentes comonómeros. Donde estos comonómeros pueden formar diferentes tipos de estructuras poliméricas como se muestra en la siguiente Figura:

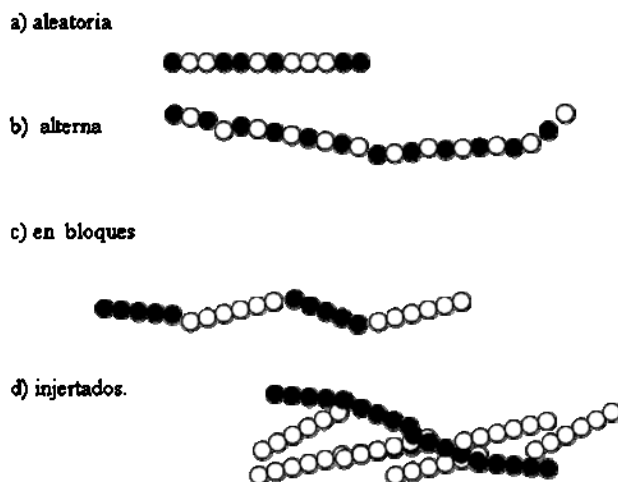


Figura 1.2. Representación esquemática de las diferentes tipos de estructuras de copolímeros.

Como se puede observar en la Figura anterior cuando todos los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre si, al igual que el otro tipo de monómeros da a lugar al copolímero en bloque, también pueden tener un orden en el cual los monómeros se encuentran arreglados sistemáticamente uno a uno (en un orden alternado) se tiene un copolímero alternado. Cuando los monómeros no tienen un orden u ordenamiento en el copolímero resultante, se obtiene un copolímero al azar los monómeros se encuentran en primera instancia unidades de un monómero y otro se obtiene el copolímero de bloque.

Un copolímero injertado es aquel que se encuentra constituido por una matriz (cadena principal) a la cual se le injertan (ya sea por vía química, enzimática, fotoquímica o con energía ionizante) cadenas monoméricas de otro monómero.

1.3. TÉCNICAS DE INJERTO.

En principio hay dos métodos para producir superficies injertadas, reacciones de acoplamiento directo de moléculas de polímeros existentes y la polimerización de injerto de monómeros (como se ilustra en la Figura 1.3).

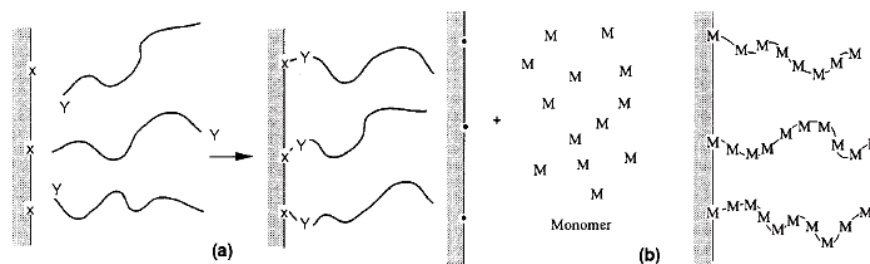


Figura 1.3. Diferentes formas de injerto (a) Reacción de acoplamiento de polímeros ya existentes; (b) polimerización de injerto de monómeros a la superficie.

Aunque existen estas dos formas de realizar un injerto, la forma más común de hacerlo es por la polimerización de injerto de monómeros a la superficie, la cual se puede hacer por los siguientes métodos.

1.3.1. Vía Química.²⁰⁻²³

Iniciado químicamente significa que el injerto procede mediante un mecanismo iónico y/o de radicales libres. En el proceso químico. El papel del iniciador es muy importante ya que determina el camino del proceso de injerto.

En el proceso químico, los radicales libres son producidos de los iniciadores y éstos los transfieren al sustrato, el cual reacciona con el monómero para formar los copolímeros de injerto. De manera general el procedimiento de injerto puede ilustrarse como se muestra en la Figura 1.4:

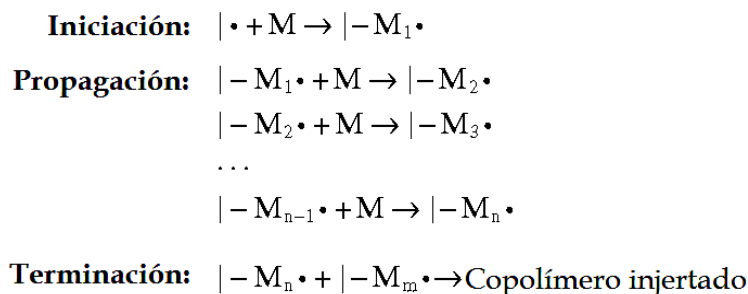


Figura 1.4. Mecanismo general de procedimiento de injerto vía iniciación química.

Entre las diferentes tipos de rutas químicas que existen se encuentran:

Reacción redox: Los sitios de los radicales libres pueden ser generados en la cadena polimérica por la oxidación directa de la cadena por ciertos iones de metales de transición (ej. Ce^{4+} , Cr^{6+} , V^{5+} , Co^{3+}). En general, los iones metálicos con bajos potenciales de oxidación se prefieren para mejores eficiencias de injerto.

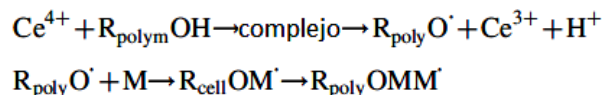


Figura 1.5. Ejemplo de procedimiento de injerto por reacción redox.

Injertando por polimerización viviente: “Polímero viviente” es aquel que conserva su habilidad para propagarse por un largo tiempo y crecer al tamaño máximo deseado, mientras su grado de terminación o su transferencia de cadena es todavía insignificante.

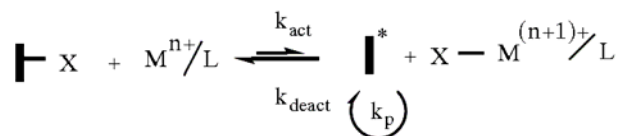


Figura 1.6. Ejemplo de procedimiento de injerto por polimerización viviente.

Injerto Iónico: El injerto también se puede llevar a cabo por medio iónico. Suspensiones de metales alcalinos en una base de Lewis líquida, compuestos organometálicos y naftaleno de sodio son iniciadores útiles para este propósito.

1.3.2. Vía Fotoquímica.²⁴⁻²⁶

Cuando un cromóforo de una macromolécula absorbe luz, se origina un estado excitado, el cual se puede dissociar en radicales libres reactivos, donde se puede llevar a cabo el proceso de injerto. Si la absorción de luz no da la formación de radicales libres activos, se puede promover por la adición de fotosensibilizadores. El proceso de injerto por la vía fotoquímica procede de dos maneras; con o sin fotosensibilizador.

El mecanismo sin sensibilizador implica la generación de radicales libres en el polímero, el cual reacciona con el monómero para formar el copolímero de injerto, mientras que el mecanismo de injerto con sensibilizador, este forma radicales libres, los cuales se someten a difusión y abstraen un hidrógeno del polímero matriz, produciendo los radicales requeridos para llevar a cabo el injerto.

1.3.3. Vía Plasma.

Los plasmas son gases conjugados como las nubes o un haz de iones cargado. Estos se forman típicamente por temperatura, descarga eléctrica, o luz (luz uv o luz intensa visible de un láser) en un gas el cual se ioniza mediante la extracción de los electrones de los átomos, permitiendo así las cargas negativas y positivas que se mueven libremente.

El plasma es un iniciador que causa el injerto. La energía en plasma es menor que la usual de la energía convencional (rayos gamma, electrones acelerados). El plasma genera más radicales libres en la superficie que la ionización. Los radicales se forman por dos métodos, el de preirradiación y el método simultáneo (Figura 1.7).

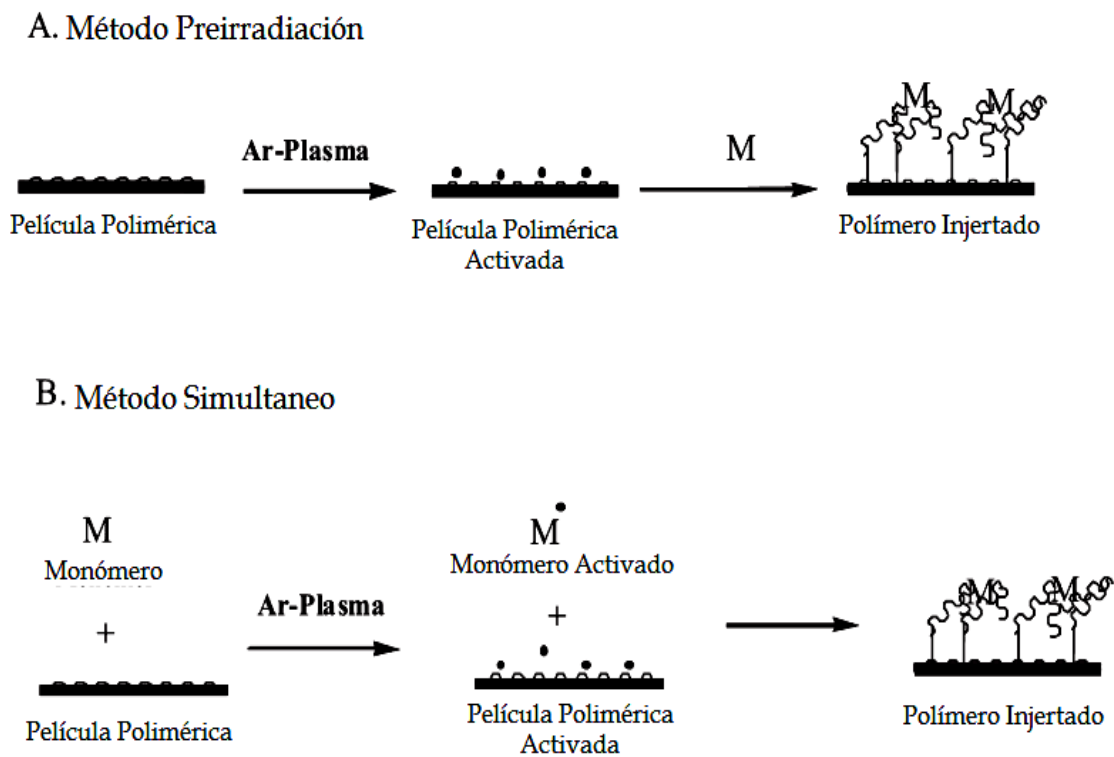


Figura 1.7. Esquema de los métodos de injerto vía plasma A preirradiación; B simultáneo.

1.3.4. Vía Radiación Ionizante.

El uso de radiación de alta energía para la preparación de polímeros injertados y entrecruzados empezó a principios de las 60's^{27,28}. Las principales fuentes de radiación de alta

energía son los rayos gamma y los electrones acelerados. El injerto puede proceder por tres métodos principales; preirradiación, preirradiación oxidativa y método directo o simultáneo.

1.3.4.1. Método Directo o Simultáneo.²⁹⁻³⁴

Esta es la técnica más comúnmente utilizada, la matriz polimérica es irradiada simultáneamente con el monómero, el cual puede estar presente en forma de vapor, líquido o en disolución. Como tanto el monómero como el polímero están expuestos simultáneamente a la fuente de radiación, en ambas especies, se produce la formación de sitios activos. Si el monómero tiene un valor alto de $G(M\cdot)$ (rendimiento radiolítico), la formación del homopolímero se ve favorecida sobre el injerto. En la práctica, la dosis total requerida para llevar a cabo la reacción de injerto es mucho menor que la necesaria para los métodos de preirradiación y preirradiación oxidativa.

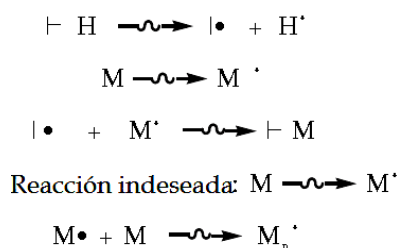


Figura 1.8. Representación esquemática del mecanismo general de injerto por el método directo.

1.3.4.2. Método de Preirradiación.³⁵⁻³⁷

En esta técnica la matriz polimérica, es irradiada en primera instancia, usualmente en vacío o con un gas inerte, para producir radicales libres relativamente estables, los cuales después

reaccionan con el monómero, usualmente a altas temperaturas. Debido a que el monómero no es irradiado en esta técnica la ventaja obvia es que la producción de homopolímero se minimiza, sin embargo, la desventaja principal de esta técnica es que si la matriz polimérica tiende a degradarse, se producen principalmente copolímeros de bloque en vez de copolímeros de injerto debido a la directa irradiación de la matriz.

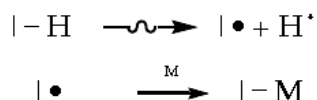


Figura 1.9. Representación esquemática del mecanismo general de injerto por la vía de preirradiación.

1.3.4.3. Método de Preirradiación Oxidativa.³⁷⁻⁴⁰

En este método la matriz polimérica es irradiada en presencia de aire u oxígeno. El resultado de es la formación de peróxidos e hidroperóxidos dependiendo de la naturaleza de la matriz polimérica y de las condiciones de irradiación. Posteriormente la matriz irradiada es tratada con una disolución monomérica a elevada temperatura para descomponer los peróxidos, donde éstos dan inicio a la reacción de injerto. La principal ventaja de este método es que los peróxidos formados en la matriz polimérica son más estables y por lo tanto se pueden tener en almacenamiento un tiempo mayor antes de que se lleve a cabo la reacción de injerto que el método de preirradiación.

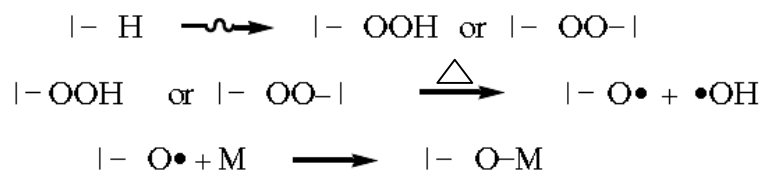


Figura 1.10. Representación esquemática del mecanismo general de injerto por la vía de preirradiación oxidativa.

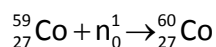
1.4. FUENTES DE RADIACIÓN.⁴¹⁻⁴³

Existen diversos tipos de fuentes radioactivas, entre las cuales se destacan las siguientes:

- Isotopos radioactivos naturales, tales como el radón y el radio.
- Isotopos radioactivos artificiales, como el ^{60}Co y ^{137}Cs .
- Aceleradores de partículas, como Van de Graaff, ciclotrones entre otros.

Sin embargo las fuentes de radiación más utilizadas son en mayor medida los aceleradores de partículas, existiendo en el mundo alrededor de 1500 unidades y en segundo lugar las fuentes radioactivas que utilizan isotopos radioactivos artificiales, existiendo en el mundo alrededor de 200 unidades.

El ^{60}Co es el más usado como fuente de radiación gamma en la actualidad, esto debido a su disponibilidad, alta energía de los rayos gamma y una vida media de 5.27 años. Este es producido por la exposición del cobalto natural (^{59}Co) a un flujo de neutrones, como se observa en la siguiente reacción:



La representación grafica de la desintegración radiactiva del ${}^{60}\text{Co}$ se muestra a continuación en un esquema de decaimiento (Figura 1.11):

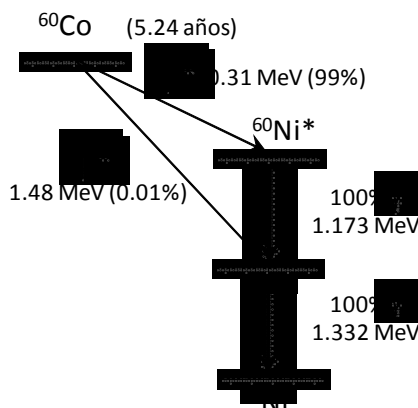


Figura 1.11. Esquema de decaimiento radioactivo del ${}^{60}\text{Co}$.

1.5. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA.⁴⁴

La radiación ionizante interactúa con los núcleos y los electrones orbitales de los átomos de la materia con una probabilidad de ocurrencia que depende del tipo de energía de la radiación, así también como de la naturaleza del medio.

1.5.1. Partículas Alfa⁴⁵.

Las partículas alfa son núcleos de Helio (${}^4_2\text{He}^{++}$), compuesto por dos neutrones y dos protones. Estas son emitidas por los núcleos atómicos, con energías comprendidas entre los 3 y los 9 MeV, que se absorben fácilmente en la materia. Las partículas alfa se absorben fácilmente en la materia.

1.5.2. Partículas Beta⁴⁵.

Las partículas beta negativas o positivas, de origen nuclear, tienen velocidades que pueden llegar a ser cercanas a la velocidad de la luz. Pese a ello, sus energías son menores, en general, a las de las partículas alfa, ya que en su mayoría no alcanzan los 4 MeV. Las partículas beta son mucho más penetrantes. Para tener una idea comparativa, una partícula alfa de 3 MeV tiene un alcance en aire de 2,8 centímetros y produce alrededor de 4000 pares iónicos por milímetro de recorrido, mientras que una partícula beta de igual energía tiene un alcance en aire de más de 100 centímetros, y sólo produce 4 pares iónicos por milímetro.

1.5.3. Rayos Gamma⁴⁵.

Los rayos gamma provienen de las transiciones de los núcleos atómicos entre dos estados energéticos. La interacción de los rayos gamma con la materia es más compleja que la de las partículas alfa y beta; en general, la interacción directa da lugar a la liberación de electrones secundarios. Esta primera interacción directa puede efectuarse por cualquiera de los tres procesos siguientes:

- Efecto Fotoeléctrico.
- Efecto Compton.
- Producción de pares.

1.5.3.1. Efecto Fotoeléctrico⁴⁵.

En este proceso los rayos gamma pierden totalmente su energía en el choque con un electrón del átomo. Los electrones atómicos se retienen en sus capas electrónicas con cierta energía. Para que alguno de ellos pueda ser arrancado y se produzca el efecto fotoeléctrico, es necesario que la radiación incidente tenga al menos una energía igual a la energía de unión del electrón. Existe, por lo tanto, un umbral fotoeléctrico comparable en orden de magnitud al de las celdas fotoeléctricas.

El efecto fotoeléctrico no es posible por interacción de un rayo gamma con un electrón libre, ya que debe de intervenir otra partícula para que se conserve la cantidad de movimiento. El efecto fotoeléctrico es más probable cuando el electrón está más fuertemente unido, es decir, la probabilidad de que se lleve a cabo con electrones de la capa K es mayor que con electrones de capas más externas. Por otra parte, este efecto aumenta con el número atómico del átomo en cuestión. La probabilidad de que tenga a lugar el efecto fotoeléctrico es notablemente mayor a energías bajas, donde en estas energías, los electrones son emitidos preferentemente formando un ángulo de 90 grados en relación con la dirección del fotón incidente. A energías más elevadas, la distribución se desplaza hacia adelante.

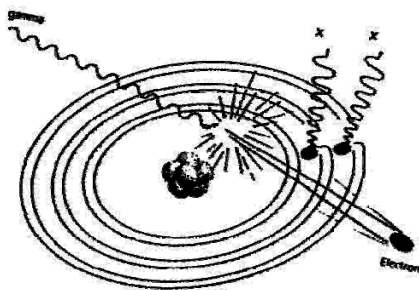


Figura 1.12. Representación del efecto fotoeléctrico.

1.5.3.2. Efecto Compton⁴⁵.

El efecto Compton es una interacción elástica entre el fotón incidente y un electrón libre, supuestamente en reposo, o un electrón unido. En este efecto, el fotón gamma sólo cede al electrón con el que choca una parte de su energía, convirtiéndose en otro fotón gamma de menor energía y, por lo tanto, de menor frecuencia; además, se desvía de su trayectoria inicial. En esta interacción se conserva la energía y la cantidad de movimiento.

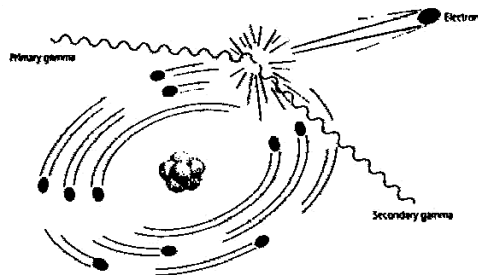


Figura 1.13. Representación del efecto Compton.

1.5.3.3. Producción de Pares⁴⁵.

En este proceso, el fotón gamma desaparece totalmente y en su lugar aparecen un electrón y un positrón; se trata de una transformación de energía en materia, de acuerdo con la fórmula de equivalencia de Einstein. La materialización de la radiación gamma debe producirse en la vecindad de otra partícula, cuya presencia resulta necesaria para la conservación de la cantidad de movimiento. Si dicha partícula es un núcleo, como generalmente es el caso, prácticamente no absorbe energía en el proceso, con lo que la energía de la radiación gamma que se encuentra en exceso por arriba de 1.02 MeV es transferida por igual al electrón y al positrón, en forma de energía cinética.

El electrón y el positrón pierden velozmente su energía cinética por choque con los átomos o partículas circundantes. Por otro lado, los positrones son partículas inestables y en presencia de materia interactúan rápidamente con un electrón para aniquilarse mutuamente. Con ello dan lugar a la creación de un par de fotones gamma.

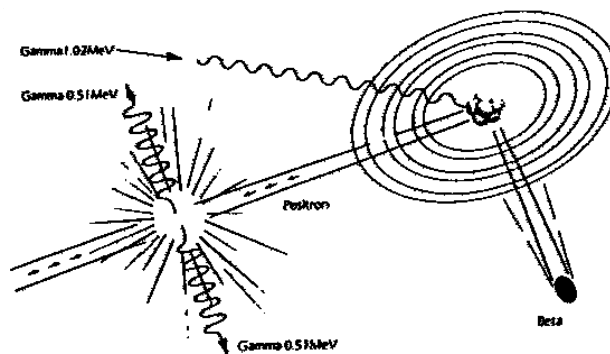


Figura 1.14. Representación la producción de pares.

1.6. UNIDADES DE RADIACIÓN.⁴⁶⁻⁴⁸

La unidad de medida de la actividad radiactiva manejada en el sistema internacional SI es el Bequerel (Bq), donde 1 Bq es igual a 1 desintegración por segundo. Antes se utilizaba el Curie (Ci), donde 1 Ci es igual a 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo, lo cual equivale a 3.7×10^{10} Bequerel.

Las unidades empleadas para medir la dosis absorbida más comunes son el Gray y el rad (radiation absorbed dose). El Gray (Gy) es la cantidad de radiación que deposita 1 J en 1 kg, por lo tanto la equivalencia entre estas dos unidades es $1\text{Gy} = 100 \text{ rad}$. El rad por su parte es la cantidad de radiación, que deposita 10^{-2} J en 1 kg de material absorbente. La intensidad de radiación es la cantidad de radiación por unidad de tiempo, esta depende de las características de la fuente de radiación, la distancia fuente/muestra y la protección existente entre la fuente/muestra.

El rendimiento radioquímico es expresado como el valor G (escrito, por ejemplo, G(x) para el valor G de entrecruzamiento). El valor G es definido como el numero de productos formados por cada 100 eV de energía absorbida por el material. Así, 1 kGy de radiación producirá $G \times 1.036 \times 10^{-7}$ moles por gramo de un polímero irradiado. La unidad de rendimiento de radiación en el SI es $\mu\text{mol/J}$, la cual es equivalente a 10 Gy.

1.7. POLÍMEROS INTELIGENTES.¹⁻¹¹

Se llaman polímeros inteligentes aquellos polímeros que son capaces de tener un cambio abrupto ya sea físico o químico, en respuesta a un pequeño cambio externo como temperatura, pH, corriente eléctrica, campo magnético, iones o especies químicas. Para llamar a estos polímeros inteligentes también se han utilizado sinónimos como polímeros sensibles a estímulos o polímeros

sensibles al medio ambiente. Los estímulos químicos como el pH, factores iónicos y agentes químicos cambian la interacción entre las moléculas de las cadenas poliméricas y los disolventes utilizados. En cambio los estímulos físicos como la temperatura o cambios eléctricos, magnéticos o mecánicos cambian la interacción molecular.

Las respuestas que tienen a estos estímulos son, la disolución o precipitación (cambio de fase), hinchamiento o colapso (cambio de forma), cambios ópticos, cambios mecánicos, entre otros. Estos polímeros inteligentes pueden ser categorizados en tres diferentes clases de acuerdo a su forma física.

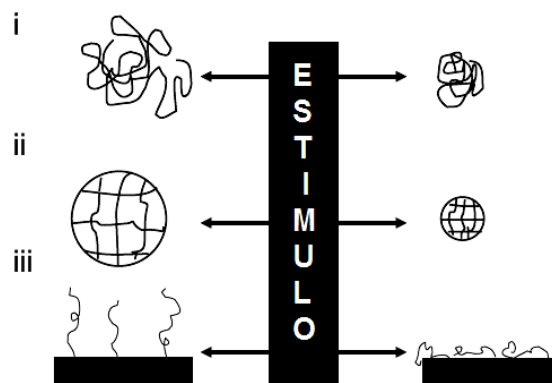


Figura 1.15. Clasificación de los polímeros por su forma física: (1) cadenas libres lineales en disolución. (2) Geles covalentemente entrecruzados y geles reversibles o físicos, y (3) Superficies injertadas.

Ellos son; (1) cadenas libres lineales en disolución, donde el polímero sufre un colapso reversible después de que un estímulo externo es aplicado. (2) Geles covalentemente entrecruzados y geles reversibles o físicos, los cuales pueden ser redes macroscópicas o microscópicas para las cuales su comportamiento es un hinchamiento producido por el medio y (3) Superficies injertadas, donde el polímero se hincha reversiblemente o se colapsa en una superficie,

convirtiendo la interface de hidrofílica a hidrofóbica y viceversa, una vez que un parámetro externo es modificado.

1.7.1. Polímeros Sensibles a la Temperatura.

Los polímeros sensibles a la temperatura son los polímeros más estudiados en lo que respecta a los polímeros inteligentes, ya que la mayoría de éstos tienen aplicaciones en el campo biomédico. Una de las únicas propiedades de los polímeros sensibles a la temperatura es la presencia de una temperatura crítica de disolución. Esta se define como la temperatura a la cual la fase del polímero y la disolución, cambia discontinuamente de acuerdo a su composición.

Si la disolución polimérica (generalmente en agua) tiene una fase por abajo de una temperatura específica, y por arriba de esta temperatura se encuentran dos fases, estos polímeros tienen una temperatura de disolución crítica baja (LCST por sus siglas en inglés), cuando pasan de una fase altamente hidrofílica a una hidrofóbica. Por otro lado, se llama temperatura de disolución crítica alta (UCST) cuando pasan de una fase hidrofóbica a una hidrofílica. Sin embargo, la mayoría de las aplicaciones están relacionadas con sistemas poliméricos que poseen LCST.

La LCST puede ser definida como la temperatura crítica, a la cual la disolución polimérica sufre una separación de fase de una fase (estado isotrópico) a dos fases (estado anisotrópico) rica y pobre en polímero. Debajo de la LCST los puentes de hidrógeno entre el polímero y las moléculas de agua, son responsables por la disolución del polímero. Cuando se aumenta la temperatura arriba de la LCST, las interacciones hidrofóbicas dominan llevando a la precipitación del polímero. La LCST en los polímeros en soluciones acuosas puede ser modulada incorporando fracciones hidrofílicas o hidrofóbicas.

Además de la relación entre las moléculas de agua y el polímero, existe otra característica importante en los polímeros sensibles a la temperatura. Es la interacción intermolecular en el medio de agua, lo que podría crear la contracción del hidrogel, agregación micelar o el entrecruzamiento físico. Generalmente dos tipos de fuerzas intermoleculares pueden ser consideradas: puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas.

Cuando se preparan hidrogeles con polímeros termosensibles, la sensibilidad de la temperatura en agua resulta en cambios en los grados de hidratación del polímero. Debajo de la temperatura de transición el polímero se hincha hasta llegar al grado de equilibrio de hidratación, estando en el estado expandido. Incrementando la temperatura arriba de la transición el hidrogel, se deshincha pasando al estado colapsado. El grupo más representativo de polímeros que exhiben LCST es la familia de poli(acrilamida N-sustituída).

1.7.2. Polímeros Sensibles al pH.

Los polímeros pH sensibles consisten en polímeros con grupos colgantes ionizables que pueden aceptar o donar protones en respuesta a un cambio en el pH del medio. Como el pH en el medio cambia, el grado de ionización en un polímero que contiene grupos ionizables débilmente es alterado drásticamente a un pH específico el cual es llamado pKa. Este cambio rápido en la carga de la red de los grupos colgantes causa una alteración en el volumen hidrodinámico de las cadenas poliméricas. La transición del estado colapsado al estado expandido es explicado por la presión osmótica ejercida por contra iones móviles que neutralizan la carga en la red. Los polímeros que contienen grupos ionizables en su estructura forman polielectrolitos en sistemas acuosos. Hay dos tipos de polielectrolitos sensibles al pH, poliacidos débiles y polibases débiles. El grupo representativo para los poliacidos es el ácido carboxílico.

Poliácidos débiles, como el poliácido acrílico (PAAc) aceptan protones a valores de pH bajos y libera estos protones a valores de pH básicos o neutrales. Por otro lado, polibases como Poli 4-vinilpiridina (P4VP) es protonada a altos valores de pH y positivamente ionizada a valores de pH neutro o bajos. Mediante la generación de cargas a lo largo de la cadena polimérica, la repulsión electrostática produce un incremento en el volúmen hidrodinámico del polímero. Esta transición entre el estado contraído y expandido es influenciado por cualquier condición que pueda modificar la repulsión electrostática, tal como el pH, fuerza iónica y el tipo de contraion.

Por lo tanto, la forma de pasar del estado expandido al estado colapsado en los polielectrolitos sensibles al pH básicamente son de dos tipos; el primero es cuando los grupos ionizables se encuentran protonados y las fuerzas electrostáticas de repulsión desaparecen en la red polimérica, las propiedades hidrofóbicas dominan, introduciendo efectos hidrofóbicos que causan la agregación de las cadenas poliméricas en el medio acuoso, el segundo es cuando los sistemas poliméricos sensibles al pH están basados en enlaces de hidrógeno entre el hidrógeno en el grupo protonado y el átomo electrón donador (por ejemplo nitrógeno, oxígeno) en los otros grupos funcionales, así si estos grupos ionizables se encuentran sin carga.

Por consiguiente el ajustar apropiadamente el pH crítico del polímero, es un factor muy importante para las aplicaciones basadas en polímeros sensibles al pH. El intervalo de pH en el cual la transición de fase reversible ocurre puede ser modulado básicamente por dos estrategias:

1. Seleccionando la fracción ionizable con un pKa, que se asemeje con el intervalo de pH deseado. Por lo tanto, una debida selección del poliácido o poli base debe de ser considerada para la aplicación deseada.

2. Incorporar fracciones hidrofóbicas en la matriz polimérica y controlando la naturaleza, cantidad y distribución. Cuando los grupos ionizables se encuentran en su forma neutral (no ionizados) y las fuerzas de repulsión electrostáticas desaparecen dentro de la red polimérica, las interacciones hidrofóbicas predominan. La introducción de mas fracciones hidrofóbicas pueden ofrecer una conformación más compacta en el estado sin carga y más libre en el estado cargado.

El valor intrínseco pK_a de la fracción ionizable puede ser adoptado como la primera consideración en la selección adecuada del polímero sensible al pH. El pK_a , al cual la mitad de los grupos ionizables se encuentran ionizados, está muy relacionado con el valor del pH crítico. Sin embargo, la transición conformacional que ocurre al pH crítico, no ocurre exactamente en el valor del pK_a .

Esta transición está gobernada por el balance entre las repulsiones electrostáticas y las interacciones hidrofóbicas. Incorporando cantidades pequeñas hidrofóbicas podría aumentar el valor del pH, porque fuertes interacciones hidrofóbicas están presentes, y se tiene una mayor repulsión electrostática proveniente de mas grupos ionizables requeridos. El efecto de los grupos hidrofóbicos en el pH crítico ha sido investigado sistemáticamente cambiando las fracciones y las longitudes de cadena de estos grupos.

Este efecto se ha visto tanto en polibases como en poliácidos, en el caso de los poliácidos se realizó un estudio con hidrogeles de PAAc copolimerizado con n-aquil acrilatos. El pH crítico, se modificó a valores de pH más altos al incrementar la longitud de la cadena de los grupos colgantes y al aumentar la fracción de los n-aquil acrilatos. Sin embargo, la constante aparente de disociación

del PAAc, la cual fue confirmada por medidas de titulación potenciométrica, fue modificada ligeramente al incrementar las propiedades hidrofóbicas. En el caso de las polibases, se realizó un estudio con hidrogeles de poli[2-(dimetilamino) etil metacrilato] (PDMAEMA) copolimerizado con n-aquil metacrilatos, encontrando que el pH crítico del hidrogel fue modificado, donde éste se movió a valores más bajos de pH al introducir grupos hidrofóbicos en contraste a los hidrogeles de PAAc que el valor de pH crítico se eleva.

1.8. ÁCIDO ACRÍLICO.⁴⁹⁻⁵¹

El ácido acrílico es un ácido carboxílico incoloro, inflamable, volátil y medianamente toxico. Su estructura química es:

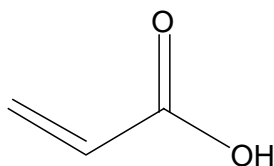


Figura 1.16. Ácido Acrílico.

Dentro de sus principales características están la que es un compuesto soluble en agua. Puede formar puentes de hidrógeno debido al grupo carboxílico que contiene y puede polimerizar por el doble enlace en su estructura, además de poseer una reactividad alta para producir el homopolímero. Su peso molecular y densidad es 72 g/mol y 1.05 g/ml. El pKa del poliácido acrílico se ha publicado desde un valor aproximado de 4, hasta un valor aproximado de 6, este intervalo tan elevado es debido a las diferentes estructuras que pueden encontrarse el poliácido acrílico, ya sea en forma lineal, con ramificaciones o entrecruzado.

El poliácido acrílico, es un polielectrolito ácido amorfo, teniendo una temperatura de transición vítrea alrededor de 106 °C. En pH ácidos los grupos ácidos del polímero se encuentran en su forma acida, confiriendo interacciones polímero-polímero. Al ir incrementando el valor del pH los grupos ácidos se convierten en carboxilatos, dando a lugar a puentes de hidrógeno provocando que las interacciones polímero-polímero se reduzcan, aumentando así las repulsiones electrostáticas en las cadenas del polímero.

1.9. 4-VINIL PIRIDINA.^{5, 52-55}

La P(4VP) es una polibase débil que presenta respuesta al pH. El pKa del monómero 4-VP es de aproximadamente 5.4, cuando se encuentra en forma de polímero el valor del pKa es de 4 aproximadamente. Su estructura química es:

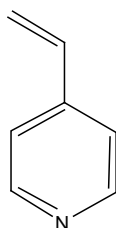


Figura 1.17. 4-VinilPiridina.

La poli 4-vinilpiridina es un polielectrolito básico. En pH por debajo de 3, el nitrógeno de la piridina se encuentra protonado. Por arriba de pH 3, la asociación principal es la formación de puentes de hidrógeno, estas asociaciones provocan que a pH ácidos se tengan repulsiones electrostáticas en la cadena del polímero permitiendo la expansión de las cadenas del polímero. Al

aumentar el valor del pH, las repulsiones electrostáticas en las cadenas del polímero decrecen dando a lugar una mayor interacción polímero-polímero.

Entre algunas de las aplicaciones de copolímeros de 4VP y de AAc se encuentra su uso como ligantes multidentados debido a su capacidad de complejar algunos metales pesados de transición. Esta capacidad ha permitido emplear hidrogeles de 4VP y de AAc en la extracción de metales pesados de aguas residuales. Rivas y col.⁵⁶ publican la síntesis de dos resinas insolubles en agua preparadas mediante polimerización radicalica, una a partir de 4-vinilpiridina y la otra a partir del ácido acrílico. Estudiaron la capacidad de las resinas para formar complejos con Cu(II), Cd(II), Pb(II) y Ni(II) a diferentes condiciones como pH, temperatura, tiempo. Esto mostró que la resina de 4-vinilpiridina tiene mayor afinidad a los iones de la siguiente manera: Cd(II) > Pb(II) > Ni(II) > Cu(II) a pH 6, mientras que la resina a base de ácido acrílico Cu(II) > Cd(II) > Pb(II) > Ni(II) a pH 6.

1.10. NYLON 6.^{12-17, 57-87}

El Nylon 6 fue obtenido en el año 1899 por Gabriel y Maass y en 1907 por V. Braun. Sin embargo, pasaron más de tres décadas antes de que la síntesis de este tipo de polímeros fuera investigada de forma sistemática por Mark en 1940, Mauer en 1941, y Scheele en 1942. Indiscutiblemente, fue Schlack quien descubrió la polimerización de la caprolactama en 1938 y demostró la primera forma factible de manufacturar Nylon 6. La producción comercial del Nylon 6 empezó en Alemania en 1940, y en 1945 la producción comercial del Nylon 6 empezó en muchos países de Europa, así también en la unión soviética y en Japón. La versatilidad del Nylon 6 radica entre otras por su uso en gran escala en forma de filamentos, en fibras para la manufactura de carpetas, prendas de vestir, calcetería, tapicería, cinturones de seguridad, paracaídas, cuerdas. También considerables cantidades de Nylon 6 son usadas en operaciones de moldeo, extrusión para la manufactura de tuberías, cintas, hojas, barras y monofilamentos.

No obstante, hay muchos otros usos específicos donde el Nylon 6 no cumple los requisitos. La mayor limitante del Nylon es su alta absorción de agua ya que la estructura específica que adoptan los nylons con las cadenas extendidas depende de la constitución química de la poliamida. Estos pueden diferenciarse bien en el esquema de formación de los puentes de hidrógeno, en el empaquetamiento de las películas que contienen estos puentes de hidrógeno, o en ambas características a la vez.

Los puentes de hidrógeno que unen las cadenas vecinas en una película pueden establecerse de dos maneras I y II (Figura 1.18). En la forma I, los puentes de hidrógeno son progresivos. En la forma II los puentes de hidrógeno se van alternando, de forma que quedan alineados perpendicularmente a la cadena.

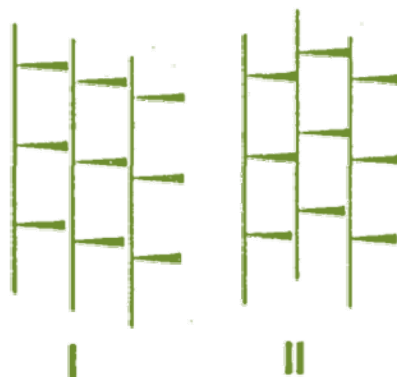


Figura 1.18. Modelos de formación de los puentes de hidrógeno en una película.

En el Nylon 6, para una correcta disposición de los puentes de hidrógeno, es necesario una disposición antiparalela de las cadenas (Figura 1.19). El modelo de formación de los puentes de hidrógeno es por tanto es la forma II.

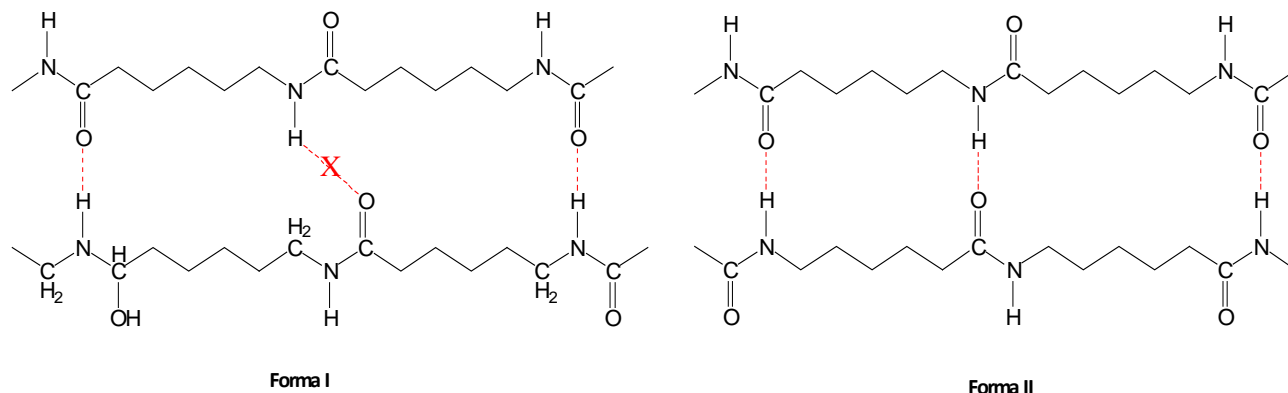


Figura 1.19. Formación de puentes de hidrógeno en el Nylon 6.

1.10.1. Modificación De Nylon Por Radiación Ionizante. ⁶¹⁻⁸⁷

Una variedad de cambios en las propiedades pueden darse en Nylon por medio del injerto sin destruir la cristalinidad del sustrato o reduciendo su punto de fusión. Algunos de los más dramáticos cambios en las propiedades que se han encontrado en el Nylon es la viscoelasticidad, estereoregularidad, higroscopicidad, repelencia al agua, la mejora de la adhesión a una variedad de sustancias, propiedades bactericidas, propiedades antiestáticas y estabilidad térmica.

Cuando las poliamidas son sometidas a radiación de alta energía, el cambio más obvio es la producción de un color pasajero, cuya naturaleza es dependiente de la composición química de la poliamida. Este calor es indicativo de un electrón no apareado, generalmente del átomo de carbono α -adyacente al grupo amida. En la radiolisis de las poliamidas las especies predominantes de radicales libres son formadas por la remoción de un átomo de hidrógeno del carbono α -adyacente al grupo amida (Figura 1.20).

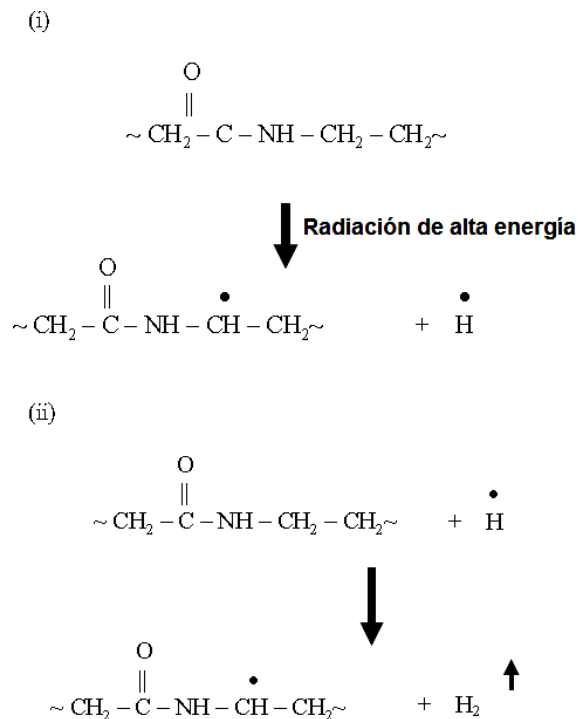


Figura 1.20. Formación de radicales libres en las poliamidas por medio de radiación ionizante.

Sykes y Thomas¹⁷ estudiaron la copolimerización de injerto por preirradiación oxidativa de la 4-vinilpiridina y la acrilamida sobre el Nylon 66. En ambos sistemas el efecto de la temperatura en la reacción de injerto fue una variable importante a controlar ya que el % máximo de injerto se obtiene a 75°C y decrece tanto a temperaturas mas altas como a temperaturas menores, esto puede ser mejor explicado en términos del control de la reacción por el proceso de difusión.

Tres procesos importantes están bien definidos en el mecanismo del injerto: (1) la velocidad de descomposición del peróxido, el cual se incrementa con la temperatura; (2) la velocidad de propagación del crecimiento de las cadenas poliméricas; y (3) la velocidad a la cual el monómero puede difundirse en las especies activas generadas por el proceso 1. La velocidad del proceso 1 es mayor que la del proceso 3 a los 75 °C, por lo tanto los sitios posibles para el injerto pueden estar

desperdiciados en futuras reacciones antes de que las unidades monoméricas puedan aprovecharlos. En ambos sistemas acrilamida/Nylon y 4VP/Nylon, sin embargo, un incremento en la dosis produce un aumento en la cantidad de injerto, el cual es esperado ya que el incremento de la dosis produce un incremento en la formación de los peróxidos e hidroperóxidos.

Huglin^{76-79,84} y colaboradores estudiaron extensivamente el injerto del ácido acrílico sobre el Nylon 6 por medio de radiación en disolución usando dos métodos; (1) sistema heterogéneo y (2) sistema homogéneo. En el estudio con el sistema heterogéneo, los autores publicaron como principal característica el que el injerto del ácido acrílico por irradiación gamma sobre el Nylon 6 exhibe una tendencia marcada a la homopolimerización. En casos extremos, no es posible hacer alguna estimación cuantitativa de la cantidad de injerto y homopolimerización ya que se hace casi imposible por la formación de un gel entrecruzado.

Por esta razón realizaron el estudio de ciertos cationes en la copolimerización por injerto del ácido acrílico sobre el Nylon 6 por la técnica de irradiación mutua, utilizando varios iones metálicos para suprimir la homopolimerización. El orden de la efectividad para la supresión de la homopolimerización es $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$. Varios investigadores han publicado que los iones metálicos con capas vacías en los orbitales d, f (Cu^{2+} y Fe^{2+}) reacciona rápidamente con el radical polimérico creciente, mientras que los que tienen el orbital d lleno reaccionan muy lentamente (Hg^{2+} y Tl^{3+})⁷⁹.

La influencia de la concentración del monómero ha sido publicada por Huglin⁷⁶ y colaboradores en el injerto del ácido acrílico sobre el Nylon 6 por la técnica de la radiación mutua. La razón inicial de injerto y la homopolimerización son directamente proporcional a la

concentración del monómero. También publicaron la copolimerización por injerto del ácido acrílico sobre el Nylon 6 usando el método homogéneo, lo cual para disolver a los dos reactivos utilizaron una mezcla de disolventes o-clorofenol/metanol, sin llegar a porcentajes de injertos tan altos como los ofrecidos en la técnica heterogénea⁸⁴.

El injerto del ácido acrílico sobre el Nylon 6 se ha publicado en fase líquida y vapor por la técnica de irradiación mutua. El injerto en la fase líquida fue llevado a cabo en aire con o sin la presencia de una sal redox. El uso de una sal redox conduce a un incremento en la eficiencia de injerto y previene la excesiva homopolimerización del ácido acrílico. La eficiencia del injerto fue mayor con dimetilformamida/agua que metanol/agua ya que es sabido que el ácido acrílico y el poliácido acrílico forman dímeros hidratados en la presencia de agua (Figura 1.21).

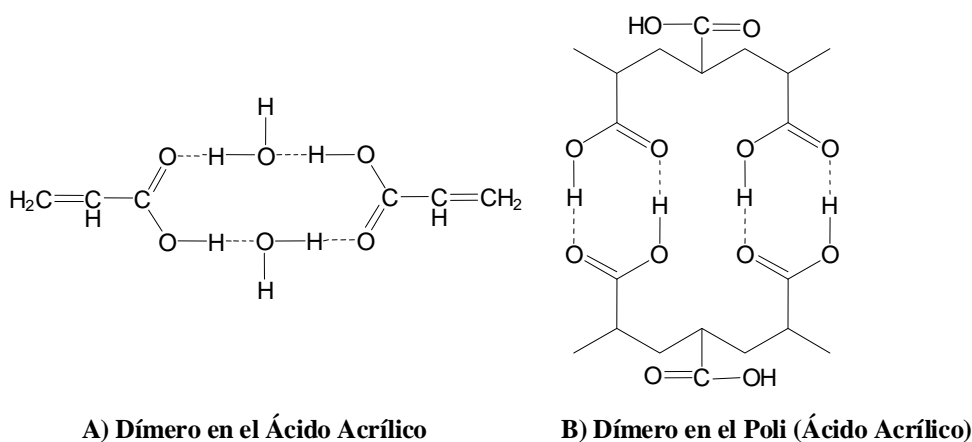


Figura 1.21. Formación de dímeros del Poliácido acrílico y ácido acrílico.

Debido a la presencia de esta asociación intermolecular, el ácido acrílico es estabilizado significativamente. Sin embargo, también es conocido que estas asociaciones intermoleculares no

son tan importantes para el polímero porque las limitaciones estéricas previenen el alineamiento de los sustituyentes. En la presencia del metanol, la asociación es similar a la que se forma en el agua. La estabilización del monómero en tales medios es otro factor que cuenta a favor del sistema “monómero-agua-dimetilformamida” dando mejores resultados de injerto. Se ha mostrado que bajo similares condiciones, que el injerto en la fase líquida da mayor grado de injerto que en la fase vapor.

Mehta⁸⁷ y colaboradores estudiaron la cinética del injerto por medio de radiación inducida de la acrilamida y del ácido acrílico sobre fibra de Nylon 6 empleando la técnica de radiación mutua. El sulfato de cobre fue el mejor para la inhibición de la homopolimerización, el máximo porcentaje de injerto fue obtenido con la adición de 0.02 M CuSO₄, la cantidad de injerto fue doble cuando se usó ácido fórmico para hinchar el Nylon antes de la radiación, y no durante ésta. El porcentaje de injerto no tuvo variación significativa si se usa nitrógeno en vez de aire. La razón de injerto fueron significativamente altas cuando se usaron razones de dosis bajas y concentraciones de monómero bajas.

No obstante, en ninguna publicación hasta el momento se ha llevado a cabo la síntesis del injerto binario del AAC y 4VP sobre películas de Nylon 6. Por otra parte, tampoco se ha encontrado publicaciones anteriores acerca de pruebas de sensibilidad al pH de estos monómeros injertados sobre Nylon 6. Es por ello, que en el presente proyecto se presenta la síntesis y caracterización del injerto binario de AAC y 4VP sobre películas de Nylon 6, así como la determinación de la sensibilidad al pH en los sistemas obtenidos.

1.11. TÉCNICAS DE ANÁLISIS.

1.11.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.^{88,89}

La espectroscopia infrarroja es un tipo de espectroscopia vibracional donde se analizan las vibraciones moleculares; por lo cual la absorción de radiación en el infrarrojo se limita en gran parte, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Es importante que haya un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación, para que la molécula absorba radiación en el infrarrojo. Una parte del espectro electromagnético que se extiende desde 12800 a 10 cm^{-1} , se considera como la región del infrarrojo la cual está dividida en tres regiones:

Tabla 1.2. Regiones del espectro infrarrojo.

Región	Intervalo de numero de onda (ν) cm^{-1}
Cercano	12800 a 4000
Medio	4000 a 200
Lejano	200 a 10
La más utilizada	4000 a 600

Pero en la práctica se utiliza el infrarrojo fundamental o intermedio, ya que casi todos los grupos funcionales absorben en esta región. Para fines prácticos, solamente se consideran los procesos de absorción de energía radiante por parte de la materia que afectan a las vibraciones fundamentales de las moléculas, sus armónicos o sobretonos y combinaciones, vibraciones de enlace de hidrógeno, movimientos reticulares de los cristales, rotaciones internas de las moléculas, rotaciones de moléculas ligeras, etc.

La espectrometría de infrarrojo, estudia la interacción entre la radiación infrarroja y la materia, por lo que es sumamente útil para determinar estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos. Así, la interacción de radiación con la materia se va a medir con el espectrofotómetro de infrarrojo.

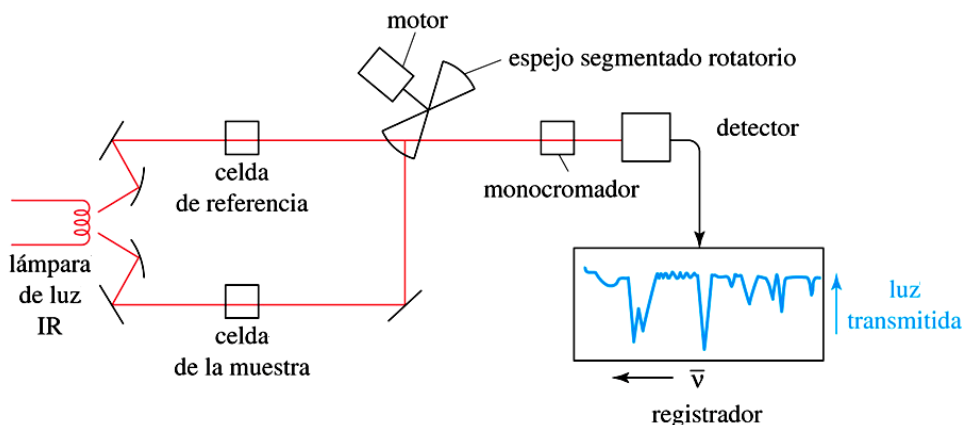


Figura 1.22. Representación esquemática de un espectrofotómetro de infrarrojo.

Para la técnica de ATR (Reflectancia Total Atenuada) se utiliza un dispositivo en el que la radiación infrarroja incide sobre 4 espejos, lo que propicia que el haz incida sobre el cristal. El cambio de índice de reflexión en la superficie del cristal causa que el haz sea reflejado varias veces a lo largo del cristal y finalmente se dirija hacia el detector. Como la muestra está en contacto con la superficie del cristal, el haz interacciona con ésta en algunos puntos y sólo penetra unas cuantas micras del material. Por lo tanto, el análisis es representativo únicamente de la capa superficial. El cristal que se utiliza como soporte de las muestras es de selenuro de zinc (ZnSe) ya que no absorbe radiación por arriba de 700 cm^{-1} o diamante que no absorbe.

1.11.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.^{89,90}

En el análisis termogravimétrico se mide los cambios de masa de una muestra en función de la temperatura. No todas las transiciones de fase implican un cambio en la masa del material, como sucede con la T_g , T_m y T_c . No obstante, otros eventos como la sublimación, vaporización, oxidación, reducción y descomposición siempre comprometen cambios en la masa.

Un equipo de TGA se utiliza para caracterizar la descomposición y estabilidad térmica de los materiales. En él se registran los cambios de masa, expresados en porcentajes, como función de la temperatura. Los componentes de un equipo de TGA se muestran en la Figura 1.23.

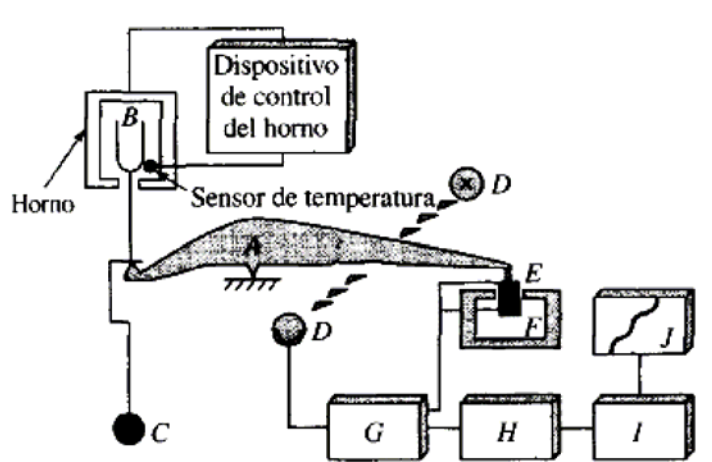


Figura 1.23. Representación esquemática de un equipo TGA: A, brazo; B, copa y soporte de la muestra; C, contrapeso; D, lámpara y fotodiodos; E, bobina; F, imán; G, control del amplificador; H, calculador de la tara; I, amplificador; J, registro.

1.11.3. ANÁLISIS ELEMENTAL.⁹¹

El Análisis Elemental es una técnica instrumental utilizada para la determinación de los porcentajes de Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno. Esa determinación es esencial en muestras en estado sólido y líquido, estables e inestables, de todo tipo de naturaleza: productos de síntesis, productos farmacéuticos, aceites, polímeros etc..

Se trata de una técnica destructiva, en la que tras pesar una cantidad de muestra conocida entre 2 y 4 miligramos, se la somete a una Oxidación térmica entre 1,600-1,800 °C, en ambiente de

Oxígeno, con lo que se consigue la conversión total y cuantitativa de los componentes en CO₂ (Carbono), H₂O (Hidrógeno) Y N₂ (Nitrógeno). Esos productos gaseosos son arrastrados al modulo de separación donde se produce la adsorción selectiva de CO₂ (Columna de Cobre), H₂O (Columna de Plata), para ser separados unos de otros y ser medidos por el Detector de Conductividad Térmica de uno en uno, el primero en ser medido es el Nitrógeno, que es el no retenido, y posteriormente se produce la desadsorción térmica del CO₂ y por último el H₂O.

Esta técnica es imprescindible para la determinación de la pureza de una muestra y por tanto es necesario, que ésta, esté libre de disolventes e impurezas que variarían los porcentajes teóricos de Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno. Es además útil para confirmar la fórmula molecular de un compuesto, información que es útil para el resto de las técnicas de caracterización.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1. MATERIAL Y REACTIVOS.

Películas de Nylon 6 de Goodfellow con un espesor de 75 μm y una medida de 1.2 cm de ancho por 4 cm de largo. Las películas fueron previamente lavadas con metanol por un periodo de 24 hrs y secadas a 40°C a presión reducida. El ácido acrílico (AAc) y la 4-vinilpiridina (4VP) fueron proporcionados por Aldrich Co. con purezas de 98% y del 95% respectivamente, los cuales fueron destilados a presión reducida (Figura 2.1). Metanol, Dimetilformamida (DMF) de la compañía Baker (Aldrich) fueron utilizados como solventes sin previa purificación.

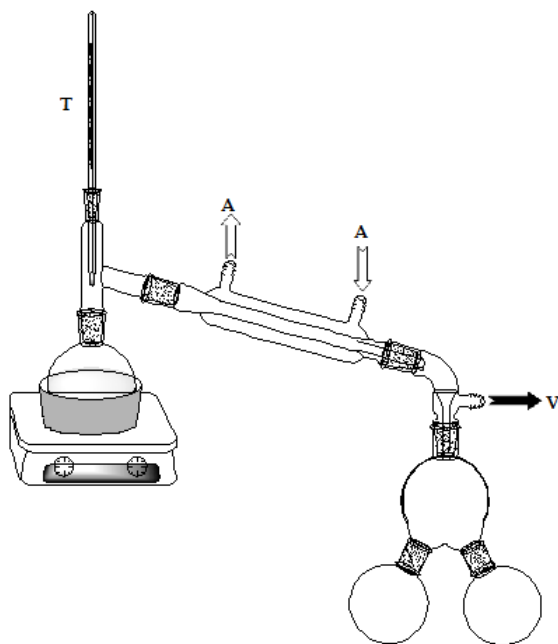


Figura 2.1. Diagrama de equipo de destilación. Donde A significa Agua de enfriamiento, V vacío y T termómetro, las flechas son indicativas de hacia dónde va el flujo.

2.2. PROCEDIMIENTO PARA EL INJERTO DE UN SOLO PASO.

2.2.1. Método de preparación de la disolución para injertar.

1. En un vaso de precipitado se adiciona primeramente el agua (la cantidad establecida previamente según los cálculos y los porcentajes requeridos para cada experimentación).
2. Posteriormente se adiciona metanol.
3. Después de adiciona ácido acrílico.
4. Por último se adiciona la 4VP, esto con la finalidad de evitar la reacción ácido base entre el AAc y la 4VP, ya que si se adicionan primero los monómeros, éstos reaccionan entre sí y de esta forma se encuentran ya en disolución.

2.2.2. Síntesis del sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP).

1. En una ampolleta pyrex se coloca la película de Nylon 6 (previamente pesada), se irradia con una razón de dosis de $I=6.3$ kGy/h a diferentes dosis desde 10 kGy hasta 40 kGy con una fuente de ^{60}Co en el irradiador Gamma beam 651-PT (Figura 2.2).
2. Una vez irradiada la ampolleta con la película se le adiciona 7 mL de la disolución monómero/disolvente a injertar.
3. Posteriormente, a la ampolleta con la disolución se le inyecta argón por un periodo de 20 min. Transcurrido el tiempo se sella la ampolleta, esto es para desplazar el aire y que la ampolleta quede en atmosfera inerte para así evitar una posible reacción secundaria producida por el oxígeno del aire.

4. Una vez sellada la ampolleta, se procede a colocarla en un baño a diferentes temperaturas y diferentes tiempos de reacción (Figura 2.3).

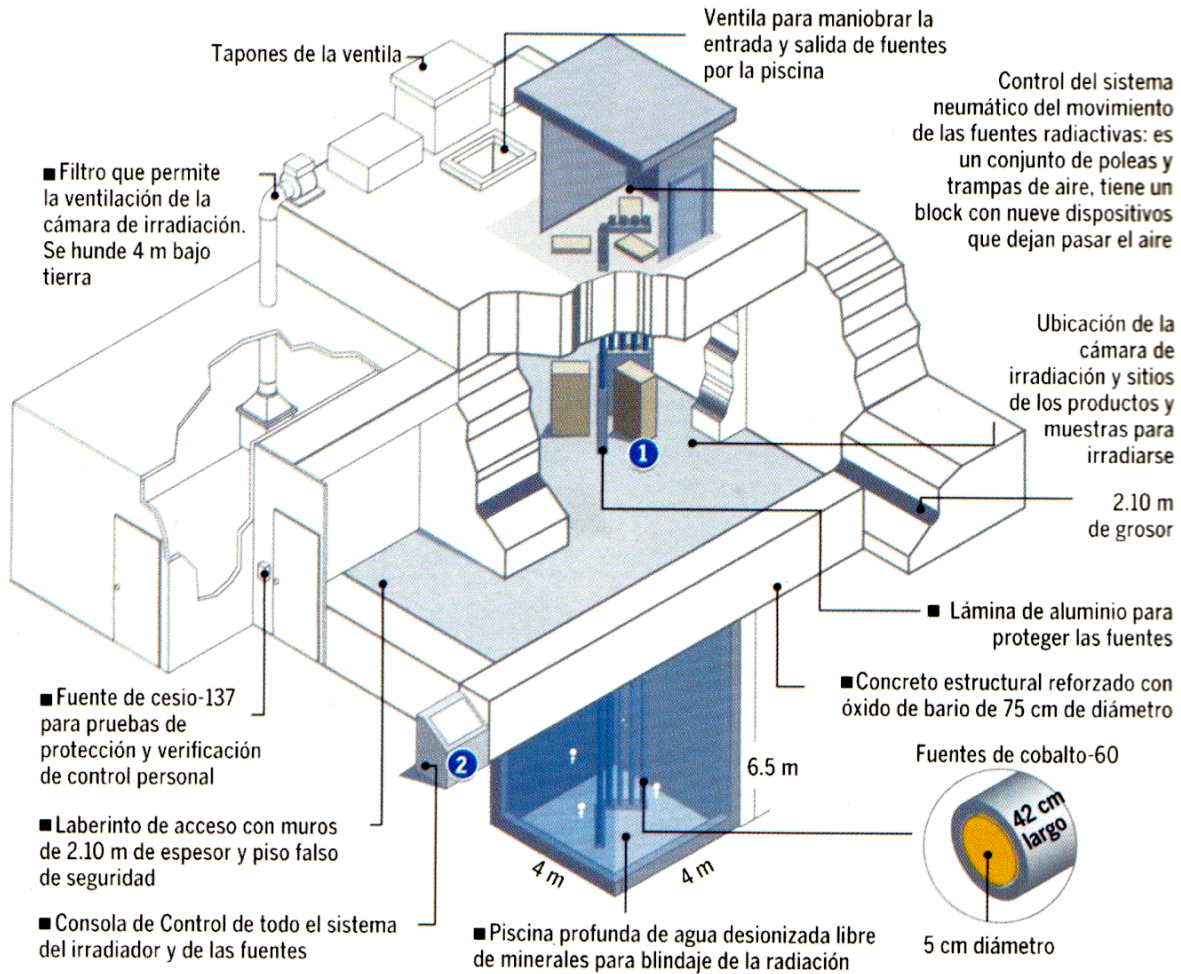


Figura 2.2. Fuente de ^{60}Co Gamma Beam 651 PT, Nordion International.

5. Una vez transcurrido el tiempo, se procede a abrir la ampolleta y extraer el copolímero con agua caliente y metanol para eliminar el homopolímero resultante y los monómeros residuales, posteriormente se secan las películas a temperatura de 40°C bajo presión reducida.

6. Una vez secas las películas se pesan para obtener el porcentaje de injerto empleando la ecuación 1.

$$\%G = \left(\frac{W_i - W_o}{W_o} \right) \times 100 \quad 1$$

Donde:

%G = Porcentaje de injerto.

W_i = Peso final de la película.

w_o = Peso inicial de la película.

2.3. PROCEDIMIENTO PARA EL INJERTO DE DOS PASOS.

2.3.1. Método de preparación de las soluciones para injertar.

1. En un vaso de precipitado se adiciona primeramente el disolvente (ya sea agua para injertar ácido acrílico o dimetilformamida/agua para injertar 4-vinilpiridina) (la cantidad establecida previamente según los cálculos y los porcentajes requeridos para cada experimentación).
2. Posteriormente, se adiciona el monómero (ya sea ácido acrílico o 4-vinilpiridina).
3. Homogenizar la mezcla agitando.

2.3.2. Procedimiento para realizar el Sistema Nylon 6-g-AAc.

1. En una ampolleta pyrex se coloca la película de Nylon 6 (previamente pesada), se irradia con una razón de dosis $I = 5.86 \text{ kGy/h}$ a una dosis de 20 kGy con una fuente de ^{60}Co en el irradiador Gamma beam 651-PT (Figura 2.2).
2. Una vez irradiada la ampolleta con la película, se le adiciona 7 mL de la disolución monómero/disolvente a injertar.
3. Posteriormente, a la ampolleta con la disolución se le inyecta argón por un periodo de 20 minutos. Transcurrido el tiempo se sella la ampolleta para desplazar el aire y que la ampolleta quede en atmósfera inerte para así evitar una posible reacción secundaria producida por el oxígeno del aire.
4. Una vez sellada la ampolleta se procede a colocarla en un baño a una temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 45 minutos.
5. Una vez transcurrido el tiempo, se procede a abrir la ampolleta y extraer el copolímero con agua caliente y metanol para eliminar homopolímero resultante y el monómero residual, posteriormente se secan las películas a una temperatura de 40°C bajo presión reducida (ver Figura 2.3).
6. Una vez seca la película se pesa para obtener el porcentaje de injerto empleando la ecuación 1.

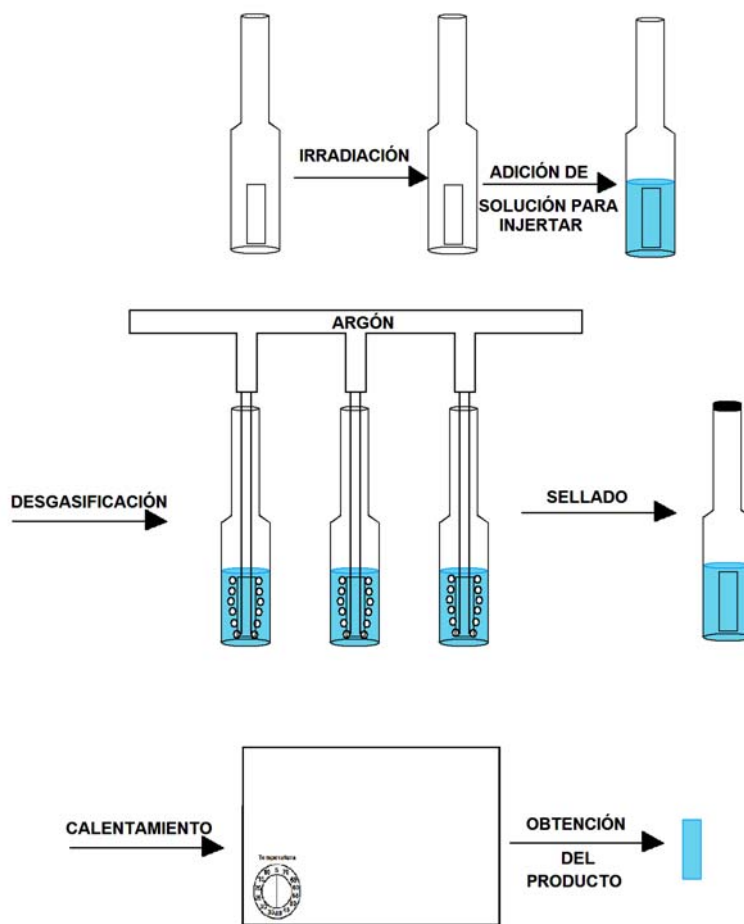


Figura 2.3. Procedimiento general llevado a cabo de injerto sobre las películas.

2.3.3. Procedimiento para realizar el Sistema (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP

1. En una ampolleta pyrex se coloca la película de Nylon 6-g-AAc (previamente pesada), se irradia con una razón de dosis de $I = 5.86 \text{ kGy/h}$ a una dosis de 20 kGy con una fuente de ^{60}Co en el irradiador Gamma beam 651-PT (ver Figura 2.2).
2. Una vez irradiada la ampolleta con la película se le adiciona 7 mL de la disolución a injertar.
3. Posteriormente, a la ampolleta con la disolución se le inyecta argón por un periodo de 20 minutos. Transcurrido el tiempo se sella la ampolleta, esto es para desplazar el aire y que la

ampolleta quede en atmosfera inerte para así evitar una posible reacción secundaria producida por el oxígeno del aire.

4. Una vez sellada la ampolla se procede a colocarla en un baño a temperaturas entre 40 °C hasta 80 °C y diferentes tiempos de reacción entre 1 hora hasta 7 horas para romper los peróxidos, formar radicales y que estos inicien la reacción de injerto.
5. Una vez transcurrido el tiempo, se procede a abrir la ampolla y extraer el copolímero con una disolución acuosa al 5% volumen de ácido acético caliente y metanol para eliminar homopolímero resultante y el monómero residual, posteriormente la película se seca a 40 °C bajo presión reducida (ver Figura 2.3).
6. Una vez seca la película se pesa para obtener el porcentaje de injerto empleando la ecuación 1.

2.4. PRUEBAS DE HINCHAMIENTO.

2.4.1. Hinchamiento Límite.

1. Las películas injertadas (copolímeros de injerto) se secan a peso constante.
2. Se sumergen en agua destilada a temperatura ambiente y se dejan por un tiempo de 10 minutos para cada medición.
3. Terminado el tiempo se retiran del agua destilada, se seca el exceso de agua de la película y se pesa.
4. Se repiten los puntos 2 y 3 hasta tener los suficientes para construir una grafica del porcentaje de hinchamiento con respecto al tiempo.

5. Se obtiene el porcentaje de hinchamiento (ecuación 2) y el tiempo límite de hinchamiento el cual está determinado por el punto a partir del cual el porcentaje de hinchamiento es constante.

$$\%H = \left(\frac{w_s - w_o}{w_o} \right) \times 100 \quad 2$$

Donde:

%H = Porcentaje de hinchamiento.

w_s = Peso hinchado de la película.

w_o = Peso seco de la película.

2.4.2. Determinación de pH Crítico.

1. Se preparan las soluciones amortiguadoras pH.
2. Las películas injertadas secas se pesan.
3. Las películas injertadas se sumergen en la disolución de pH correspondiente hasta que estas alcancen el tiempo de hinchamiento límite.
4. Una vez transcurrido el tiempo, las películas se sacan de la disolución, se extrae el exceso de la disolución amortiguadora y se pesa.
5. Se determina el porcentaje de hinchamiento.
6. Se repiten los pasos 3 al 5.
7. Se elabora una grafica de Hinchamiento (%) vs pH.

2.4.3. Determinación de Reversibilidad de los Copolímeros de Injerto.

Para poder determinar la reversibilidad que tienen los copolímeros de injerto se realiza de la siguiente forma:

1. Seleccionar 2 valores de pH diferentes, donde estos valores tienen que estar uno por debajo del pH crítico y otro por arriba del pH crítico de los sistemas injertados.
2. Las películas secas se pesan para obtener el peso inicial.
3. Las películas se sumergen en la disolución de pH, que se encuentra por debajo de pH crítico (pH= 2) hasta que estas alcancen su tiempo de hinchamiento límite.
4. Una vez transcurrido el tiempo, las películas se sacan de la disolución amortiguadora, se extrae el exceso de la disolución de las películas y se obtiene el peso.
5. Se determina el porcentaje de hinchamiento.
6. Las películas se sumergen ahora en la disolución pH que se encuentra por arriba del pH crítico (pH=10) hasta que éstas alcancen su tiempo de hinchamiento límite.
7. Se repiten los pasos 4 y 5.
8. Se repiten los pasos 3 al 7 hasta obtener los puntos necesarios para poder construir una grafica de Hinchamiento (%) vs Tiempo (h).

2.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE INJERTO

2.5.1. Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

La caracterización de los copolímeros de injerto obtenidos se llevó a cabo en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT) con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con punta de diamante.



Figura 2.4. Espectrofotómetro de Infrarrojo.

Donde las condiciones de operación fue la siguiente:

1. La muestra se coloca sobre el cuarzo del equipo.
2. Se ejerce presión con la punta de diamante sobre la muestra.
3. Se toma el análisis de la muestra en un intervalo de numero de onda de 600 a 4000 cm^{-1} .

2.5.2. Análisis Termogravimétrico (TGA).

Los estudios de análisis termogravimétrico se obtuvieron en un equipo TGA Q50 (TA Instruments, New Cas, DE). Las determinaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento constante de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Todas las muestras se calentaron de temperatura ambiente hasta una temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Figura 2.5. Equipo de TGA.

Donde el procedimiento para la operación fue la siguiente:

1. La muestra se pesa (un peso aproximado de 5-10 mg).
2. Mediante el software del equipo, la charola de platino se pesa vacía previo al depósito de la muestra y se calibra a cero.
3. Se deposita la muestra (previamente pesada) en la charola de platino y se procede a analizar.

2.5.3. Análisis Elemental.

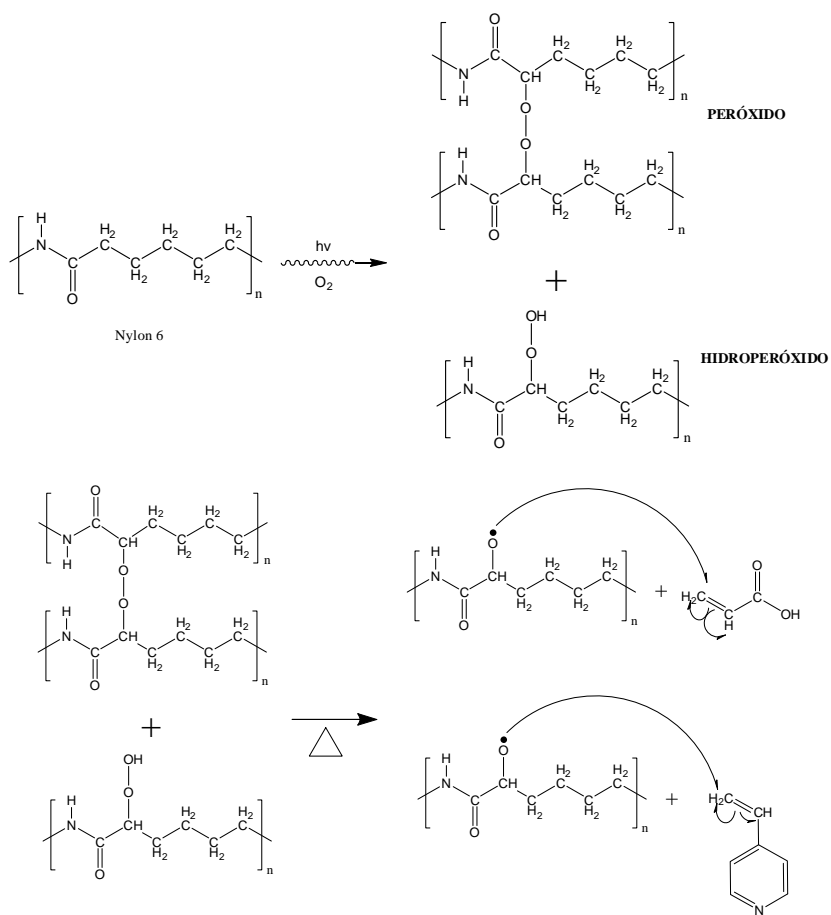
Esta técnica se realizó en Tucson, Arizona en los laboratorios Columbia Analytical.

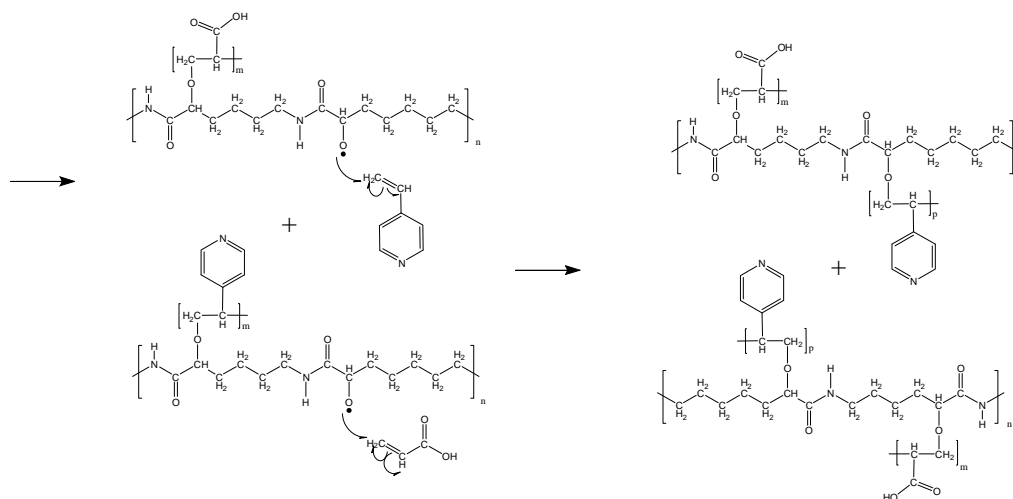
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

3.1. SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO DE INJERTO Nylon 6-g-(AAc/4VP) EN UN SOLO PASO.

3.1.1. Injerto del AAc Y 4VP Sobre Películas de Nylon 6.

El copolímero de injerto Nylon 6-g-AAc/4VP fue sintetizado a diferentes dosis de irradiación (10, 20 y 40 kGy) empleando una mezcla de agua/metanol como disolventes y ácido acrílico/4 vinil piridina como monómeros. Se obtuvieron porcentos de injerto desde 6% hasta 100%. El Esquema 3.1 muestra el proceso de injerto de los monómeros sobre el Nylon 6 por el método de preirradiación oxidativa.





Esquema 3.1. Mecanismo del proceso de injerto del AAC/4VP sobre el Nylon 6 por el método de preirradiación oxidativa.

La Figura 3.1 muestra el efecto de la dosis y el tiempo de reacción sobre el porcentaje de injerto de AAC/4VP en Nylon 6.

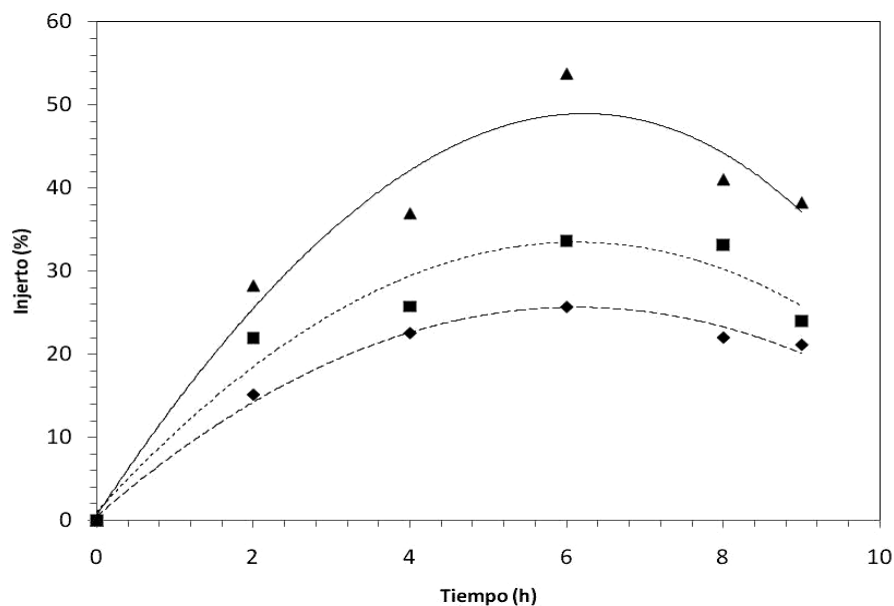


Figura 3.1. Efecto de la dosis y tiempo de reacción sobre el % de injerto de AAC y 4VP en Nylon 6 con dosis de 10 kGy (◆), 20 kGy (■) y 40 kGy (▲); temperatura de reacción 60°C; concentración volúmen AAC/4VP 80%/20% respectivamente; concentración volúmen H₂O/Metanol 70%/30% respectivamente; concentración volúmen monómeros/disolventes 60%/40% respectivamente.

Se puede observar un incremento constante del injerto conforme aumenta la dosis de irradiación y el tiempo de reacción, hasta al llegar a un máximo (6 horas), y de ahí disminuye conforme aumenta el tiempo de reacción. Como se puede observar, al aumentar la dosis de radiación se obtienen porcentajes de injerto mayores, este comportamiento es atribuido a que mientras más alta es la dosis más alta es la formación de peróxidos e hidroperóxidos en la matriz polimérica. No obstante por la naturaleza del Nylon 6 tiende tanto a degradarse como a reticularse cuando se expone a radiación, por lo tanto para no dañar considerablemente al soporte, la dosis de irradiación máxima empleada fue de 40 kGy.

Con respecto al tiempo de reacción se puede ver claramente que conforme se aumenta este, el porcentaje de injerto incrementa hasta alcanzar un máximo (6 horas), inmediatamente después decrece de manera constante, esto es debido a que conforme aumenta el tiempo de reacción, ya han reaccionado la mayor parte de los peróxidos e hidroperóxidos.

También cuando hay más tiempo de reacción los monómeros pueden difundirse de una mejor manera sobre la matriz hasta llegar a un máximo porcentaje de injerto. Sin embargo, a tiempos mayores el injerto disminuye debido a que la reacción de recombinación de los radicales formados se acelera así como también la reacción secundaria de homopolimerización es favorecida, debido a que las cadenas crecientes de polímero sobre la matriz dificultan la difusión efectiva de los monómeros.

También se estudio el efecto que tiene la concentración de los monómeros con respecto a los disolventes en el porcentaje de injerto como se muestra en la siguiente Figura:

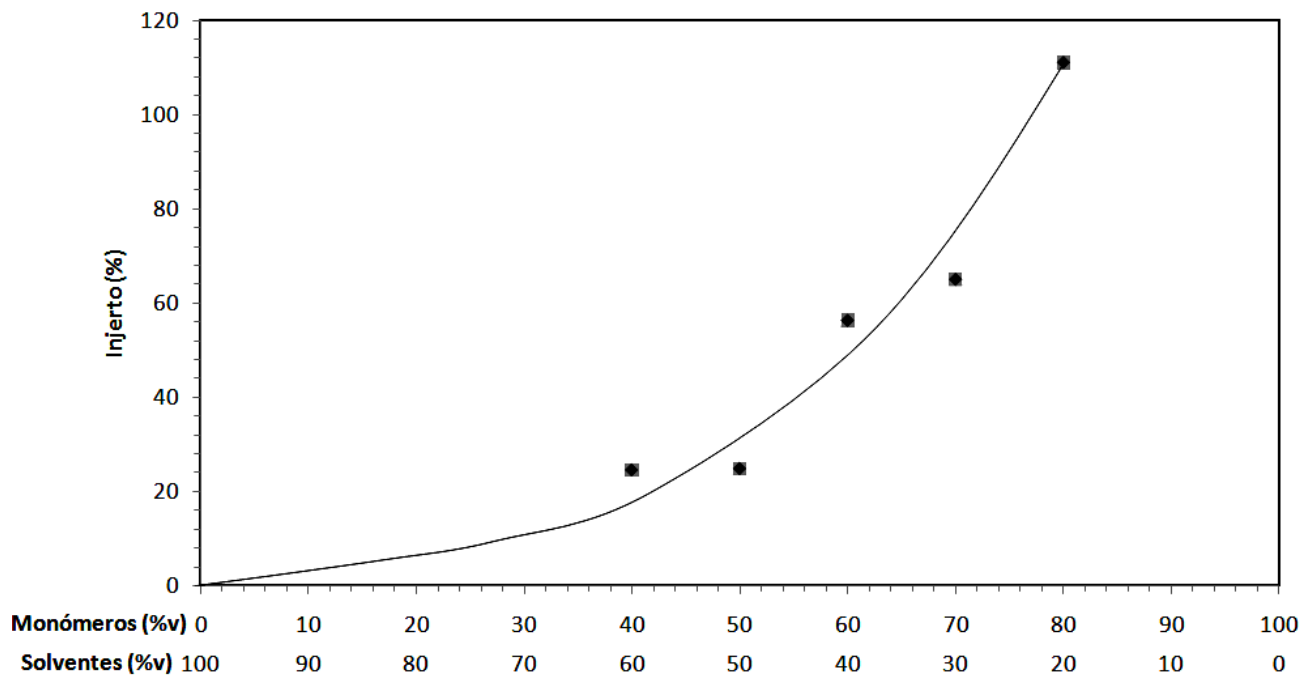


Figura 3.2. Efecto del injerto de AAc/4VP (80%/20%) en función de la concentración de disolvente con respecto a los monómeros; temperatura de reacción 60°C; Dosis 40 kGy.

Como se puede observar en la Figura 3.2 al incrementar la relación de concentración de monómeros con respecto a los disolventes se incrementa el porcentaje de injerto, esto es de esperarse debido a la existencia de una mayor concentración de monómeros en la mezcla de reacción, lo cual favorece al proceso de injerto ya que los radicales existentes en la matriz pueden encontrarse más fácilmente con alguno de los monómeros presentes en la disolución, sin embargo al aumentar demasiado la concentración de los monómeros y llegar a porcentajes de injerto más del 100%, llega a existir una drástica deformación de la película, dando a lugar una imposibilidad de manejo de la película resultante, obteniéndose un sistema final poco práctico para su utilización ya que el material resultante es muy frágil.

Cuando existe una disolución con concentración baja, el porcentaje de injerto es menor que si la concentración de los monómeros fuese mayor a los disolventes, ya que en primera instancia la difusión de los monómeros por los disolventes para poder llegar hasta donde se encuentran los radicales en la matriz es más lenta, lo cual hace que los radicales en la matriz decaigan y/o se recombinen dando a lugar un porcentaje de injerto bajo.

Así, también se estudio el efecto que tiene el cambio de proporción en la mezcla de reacción que tiene los monómeros, dando como resultado lo que se muestra en la Figura 3.3.

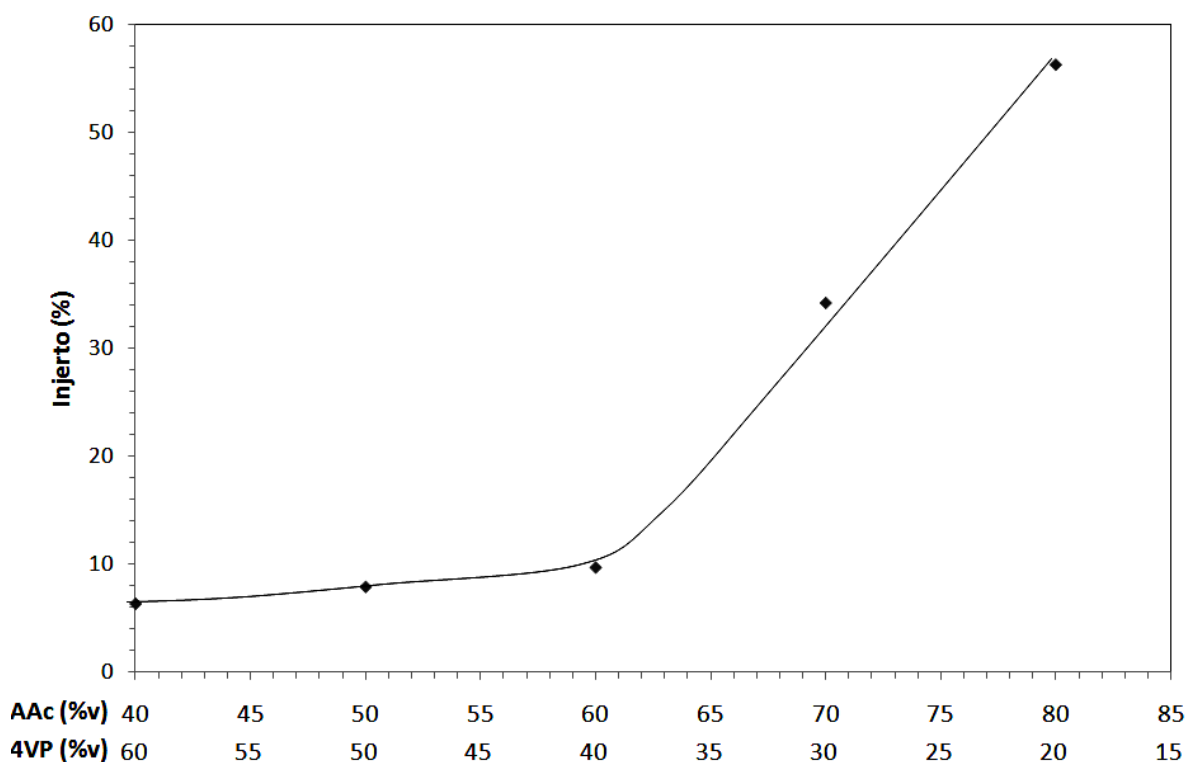


Figura 3.3. Efecto de la relación en concentración en volúmen del AAc con respecto al 4VP en la disolución de reacción con respecto al porcentaje de injerto; temperatura de reacción 60°C; concentración en volúmen Monómeros/disolventes 60%/40% respectivamente; concentración en volúmen H₂O/Metanol 70%/30% respectivamente; Dosis 40 kGy.

Como se puede observar en la Figura anterior, a mayor concentración del AAc en la proporción, existe más cantidad de injerto, esto es atribuido a la alta reactividad de este monómero y a que al tener una concentración mayor de un monómero con respecto al otro la reacción secundaria de copolimerización se ve desfavorecida.

Cuando se aumenta la concentración en volúmen de la 4VP, se tiene claramente una disminución constante del porcentaje de injerto hasta llegar a un mínimo (concentraciones volúmen de AAc del 40% y de la 4VP del 60%), esto se debe a que en estas proporciones volúmen se tienen relaciones molares cercanas a 1 (Tabla 3.1), ya que la reactividad de la 4VP es mucho menor que la del AAc⁹².

Por lo tanto, para favorecer la reacción de injerto debe de existir en primer lugar una mayor concentración de un monómero que el otro en la mezcla de reacción, así como también que en la mezcla de reacción se tenga una concentración diluida de los monómeros, ya que si éstos se encuentran en una disolución concentrada se da la reacción secundaria espontáneamente sin importar si hay más de un monómero que de otro en la mezcla de reacción, por lo cual en este proyecto siempre se maneja una relación más alta del AAc sobre la relación de la 4VP. Esto se debe a que entre los objetivos de este trabajo es que el AAc se encuentre en una mayor proporción que la 4VP en el sistema final.

Tabla 3.1. Moles de AAc y de 4VP en la mezcla de reacción.

Moles de AAc	Moles de 4VP	Relación AAc/4VP
0.070	0.011	6.29
0.061	0.017	3.67
0.053	0.022	2.36
0.044	0.028	1.57
0.035	0.033	1.05

Además, debido a la alta reactividad del AAc es más factible que se lleve a cabo el injerto del AAc sobre la matriz de Nylon 6 que la 4VP⁹³ pero también mayor formación de homopolímero, por lo cual tanto, si se necesitara tener una mayor relación de 4VP en el sistema final, se necesitaría recurrir a injertar de forma subsecuente los monómeros y no en un sólo paso (como en este caso).

Por lo tanto para objeto de este proyecto, se tomó como condición óptima la relación de 80/20 de AAc/4VP respectivamente, ya que así se cumplen los dos factores para favorecer la reacción de injerto sobre la matriz.

También se estudio el comportamiento, que tiene la reacción de injerto al cambiar las concentraciones en volúmen de los disolventes, esto se puede notar en la Figura 3.4.

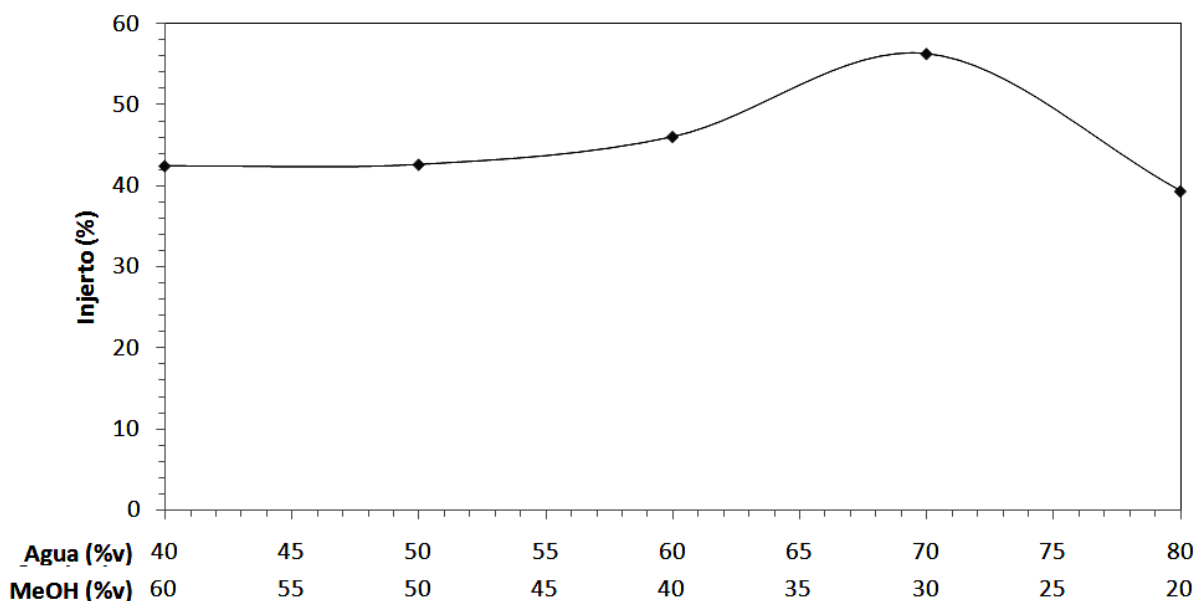


Figura 3.4. Efecto de la relación en concentración en volúmen del H₂O con respecto al MeOH en la disolución de reacción; temperatura de reacción 60°C; concentración en volúmen Monómeros/disolventes 60%/40% respectivamente; concentración en volúmen AAc/4VP 70%/20% respectivamente; Dosis 40 kGy.

Como se puede observar en la Figura anterior, el injerto se ve favorecido al ir aumentando la concentración en volúmen de agua con respecto al metanol, ésto debido a que cuando existe una cantidad mayor de agua en el sistema, se favorece la producción de radicales libres, llegando a un máximo (70% de agua) concordando con lo descrito antes por El-Naggar⁹⁴ y al aumentar la concentración del agua aun más se tiene una disminución en el porcentaje de injerto debido a que el AAc en disolución acuosa, tiende a formar dímeros, por lo tanto a mayor proporción de agua

mayor dimerización del AAC y menor difusión de este sobre la matriz por lo tanto es necesario tener una determinada cantidad de metanol en la disolución, para poder lograr un menor grado de dimerización del monómero del AAC^{51,85,94,95}.

Asimismo se estudio el efecto que tiene la temperatura en la reacción de injerto, lo cual se puede observar en la Figura 3.5:

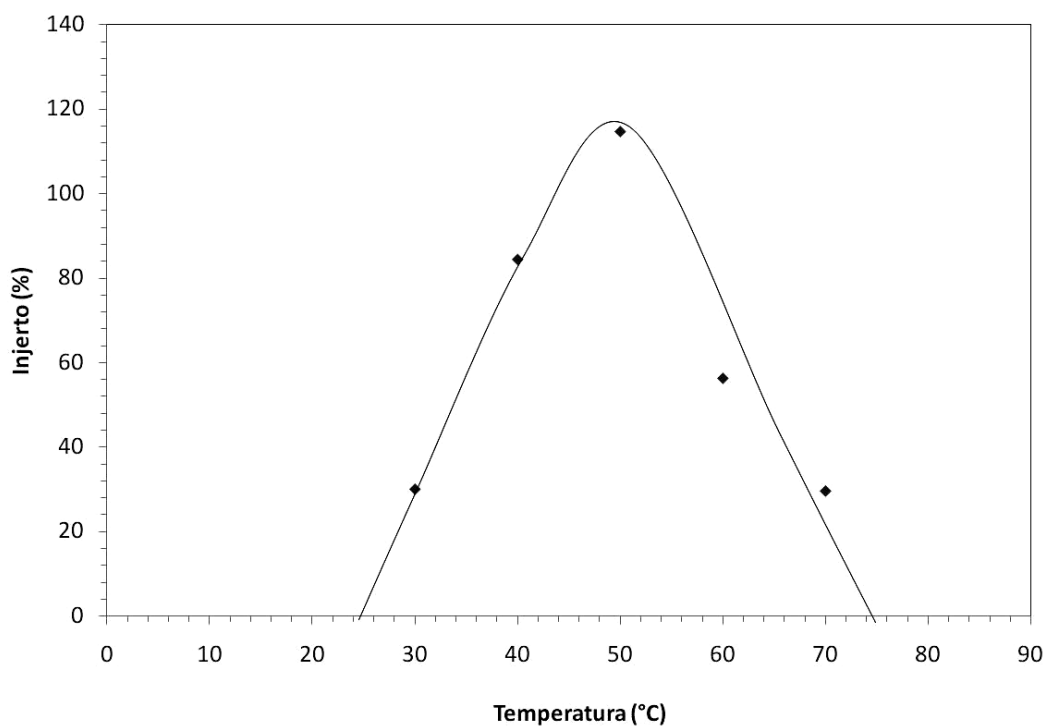


Figura 3.5. Efecto de la Temperatura; concentración en volúmen H₂O/Metanol 70%/30% respectivamente; concentración en volúmen Monómeros/disolventes 60%/40% respectivamente; concentración en volúmen AAC/4VP 70%/20% respectivamente; Dosis 40 kGy.

Como se puede observar en la Figura anterior, a temperaturas debajo de 25 °C no hay reacción de injerto, conforme se aumenta la temperatura este se incrementa, hasta que se llega a un máximo (50 °C) para después de este máximo decrecer constantemente hasta 80°C en donde se recombinan entre sí.

Antes de los 25 °C no ocurre la reacción de injerto, lo cual se debe a que no es suficiente temperatura para poder descomponer los peróxidos e hidroperóxidos formados por la radiación en la matriz polimérica. Esto se debe a que un incremento en la temperatura produce una mayor descomposición de peróxidos e hidroperóxidos formados en la película de Nylon 6 durante la radiación.

Al aumentar la temperatura aumenta tanto la descomposición de los peróxidos e hidroperóxidos y la difusión de los monómeros. Sin embargo, al incrementar por arriba de los 50 °C se muestra que existe una disminución constante del porcentaje de injerto, esto es atribuido la temperatura también acelera el proceso de recombinación de los radicales formados dejando entonces un porcentaje de injerto bajo, ya que en principio aumenta la cantidad de sitios activos en la matriz. No obstante, también aumenta la rapidez con la que estos sitios activos se recombinan entre ellos o con alguna otra especie en el sistema dejando de esta manera porcentajes de injertos menores.

Por lo tanto para el injerto en un solo paso se puede observar que las condiciones óptimas para el presente proyecto son las siguientes:

Temperatura de reacción 50 °C, Dosis de 40 kGy, concentración de monómeros en volúmen 80/20 de AAc y 4VP respectivamente, concentración de disolventes en volúmen 70/30 de Agua y Metanol respectivamente y concentración de monómeros con respecto a disolventes es 60/40 respectivamente.

3.1.2. Pruebas de Hinchamiento.

3.1.2.1. Determinación del Tiempo de Hinchamiento Límite.

Para poder determinar el pH crítico del copolímero de injerto es necesario conocer el tiempo de hinchamiento límite del sistema, el cual se muestra en la Figura 3.6.

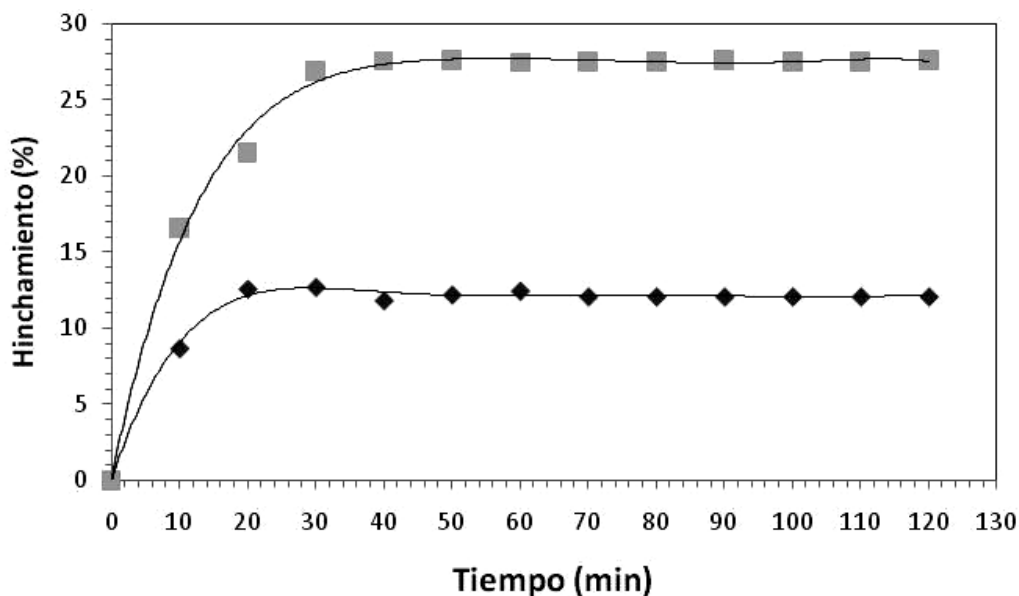


Figura 3.6. Tiempo de hinchamiento límite para película de Nylon 6 (◆) y Nylon 6-g-(AAc/4VP) %G=114% (■); condiciones, T= 25°C, pH=7.

Como es posible notar en la Figura anterior, la matriz polimérica (Nylon 6) absorbe un 12% de agua en un tiempo de 20 minutos lo cual está acorde a la literatura^{95, 96}, cuando se modifica con los monómeros AAc y 4VP el hinchamiento se incrementa hasta un 27%, en un tiempo aproximado de 30 minutos. El incremento en la absorción de agua es debido a la incorporación en mayor proporción del monómero hidrofílico en la matriz (AAc). Sin embargo, el aumento de esta proporción no es mucha debido a la incorporación del monómero hidrofóbico (4VP). Por lo tanto para la determinación de pH crítico se tiene que asegurar el total hinchamiento de las muestras

por lo cual el tiempo utilizado para las siguientes pruebas es el de 1 hora, es decir, para la determinación del pH crítico y la determinación de reversibilidad del sistema.

3.1.2.2. Determinación del pH Crítico.

La Figura 3.7 muestra el porcentaje de hinchamiento a temperatura ambiente y a diferentes valores de pH para el sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP) y del sistema Nylon 6-g-AAc con un porcentaje de injerto de 114% y 115% respectivamente.

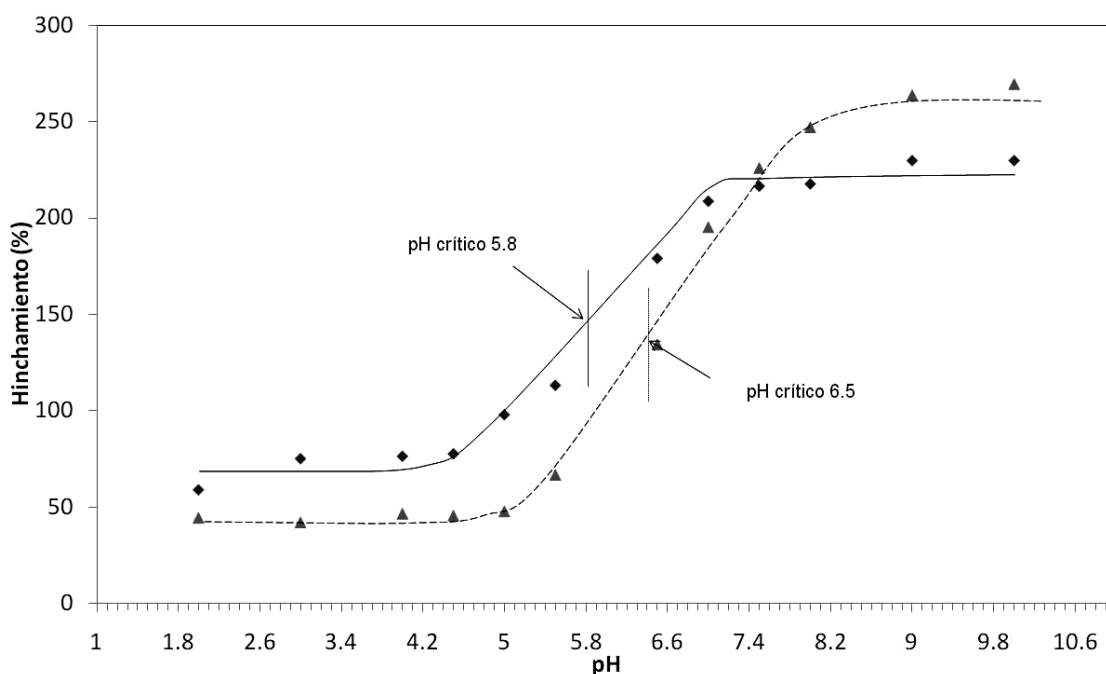


Figura 3.7. Determinación del pH crítico para película de Nylon 6-g-(AAc/4VP) 114% (▲) y Nylon 6-g-AAc 115% (◆); condiciones, T= 25°C, t=1 h.

Como se puede observar en la Figura anterior, el porcentaje de hinchamiento para el sistema Nylon 6-g-AAc aumenta drásticamente en un valor de 5.8 (valor de pH crítico para el sistema). Esto se debe a que debajo de un pH de 5.8 los grupos carboxilo del ácido acrílico se encuentran protonados formando dímeros con otra molécula de ácido acrílico adyacente, o con el grupo amida del Nylon (Figura 8 incisos A, B y C) o con el nitrógeno de la 4-vinilpiridina.

Además, se puede apreciar en la Figura 3.7 que el hinchamiento del sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP) es menor que el hinchamiento de Nylon 6-g-AAc, lo cual concuerda con lo descrito de que las interacciones adicionales generadas por la presencia del P4VP en el sistema hacen que este tenga en el estado colapsado una estructura más comprimida. Asimismo, es posible observar el caso contrario cuando ambos sistemas se encuentran en el estado hinchado, es decir, el sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP) es capaz de absorber una mayor cantidad de agua que el sistema Nylon 6-g-AAc, lo cual también se atribuye a que las repulsiones generadas en el sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP) son mayores que las encontradas en el otro sistema.

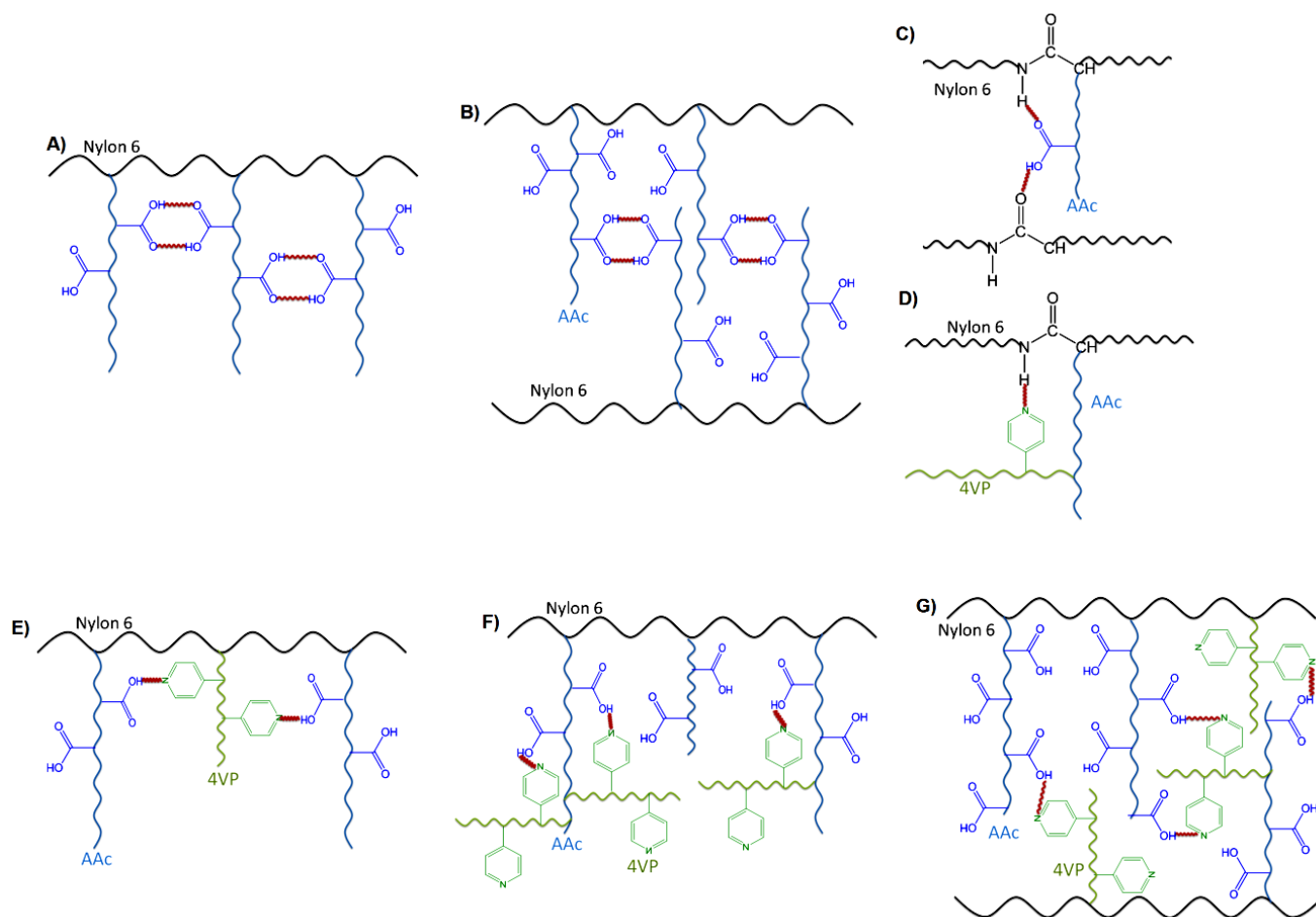


Figura 3.8. Representación de la formación de los puentes de hidrógeno entre A) PAAc-PAAc intermolecular B) PAAc-PAAc intramolecular, C) PAAc-Nylon 6, D) P4VP-Nylon 6, E) PAAc-P4VP, F) PAAc-P4VP intermolecular y G) PAAc-P4VP intramolecular.

Para el sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP) se tiene que el porcentaje de hinchamiento aumenta drásticamente en un valor de 6.5 (valor de pH crítico para el sistema), este aumento en el pH crítico se atribuye a adición de las interacciones concernientes al P4VP, ya sea con el Nylon 6 (Figura 3.8 inciso D), y con el PAAc (Figura 3.8 inciso E, F y G).

Por lo tanto, se puede entonces mencionar que debido a todas estas interacciones que se dan a pH ácidos, el sistema final tiende a tener una estructura más compacta al estar en el estado colapsado (Figura 3.9), a pesar de que la P4VP por si sola a pH bajos tiende a tener carga, la repulsión electrostática ejercida por este no es tan alta como para poder expandir el sistema final, por lo tanto el comportamiento hidrofóbico predomina en estos pH (estado colapsado).

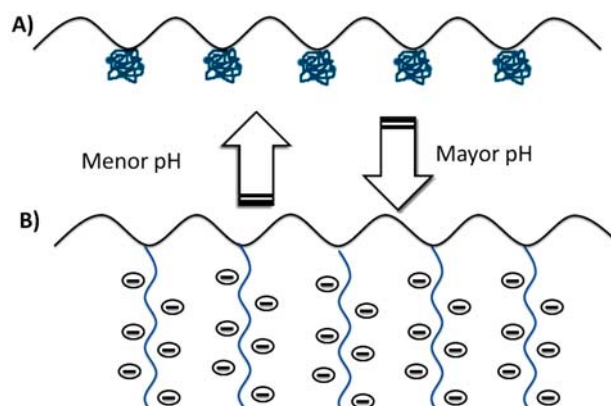


Figura 3.9. Representación del cambio del estado A) colapsado al estado B) hinchado.

Además, se puede observar en la gráfica que ambos sistemas no tienen un cambio abrupto en volúmen hidrodinámico en un intervalo corto de pH, como es el caso de otros copolímeros de injerto previamente reportados^{44,45,97-103}, sino que en estos sistemas se observa que el intervalo de pH donde ocurre la transición entre un estado y el otro es más prolongado. Esto se debe a que en los otros sistemas la matriz polimérica inicial actúa principalmente como un soporte para el copolímero de injerto para darle a éste una mayor estabilidad térmica y/o mecánica.

No obstante, el soporte empleado en este proyecto es el Nylon 6, dando a lugar que la matriz no actué tan solo como soporte, sino también que esta matriz ayude al sistema resultante a que tenga un mayor volúmen disponible que sea capaz de difundirse sobre el sistema, ya que una de las características de los nylons es que éstos tienen la capacidad de formar puentes de hidrógenos por el grupo amida teniendo una posibilidad de incorporación adicional de agua, por lo tanto el grupo amida puede interactuar tanto con el ácido carboxílico del ácido acrílico y/o con el P4VP (Figura 8 incisos C y D), dando lugar que las interacciones ejercidas en el estado colapsado se vuelvan repulsiones electrostáticas de una forma más lenta, ocupando un intervalo de pH mucho mayor que en otros casos.

Por lo tanto, al tener pH ácido en los sistemas se puede ver que las interacciones entre las especies predominan (Figura 3.9.A), mientras se va aumentando el pH, las interacciones que predominaban a valores más bajos de pH empiezan a desaparecer dando a lugar a las repulsiones electrostáticas llevadas a cabo por la generación de los grupos carboxilatos, esto empieza a ocurrir en un intervalo de pH de 4~4.2 para el sistema Nylon 6-g-AAc y en un intervalo de pH de 5~5.2 para el sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP), hasta llegar a un pH donde las repulsiones electrostáticas son las que predominan en el sistema (estado hinchado del sistema, Figura 3.9.B)) que para el sistema Nylon 6-g-AAc es arriba de 7.4 y para el sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP) es arriba de 9.

Por lo tanto para poder determinar el valor del pH crítico para ambos sistemas se toma el punto medio de la pendiente, dando como resultado un pH crítico de 5.8 para el sistema Nylon 6-g-AAc y un pH crítico de 6.5 para el sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP).

3.1.2.3. Reversibilidad del pH.

Una vez obtenido el pH crítico, se procede a determinar la reversibilidad del sistema, la cual consiste en determinar la capacidad del material obtenido para poder pasar del estado colapsado al estado hinchado sin perder sus características, ya que éste es de gran utilidad debido a que un material que presente buena reversibilidad, podrá tener una vida útil mayor que un material que no presente esta característica.

Con las dos primeras pruebas (hinchamiento límite y pH crítico), se determinaron los parámetros a seguir en esta prueba, debido a que la matriz debe de estar en contacto con la disolución amortiguadora el tiempo suficiente para que esta absorba su capacidad máxima al pH en cuestión, además de cual pH es el indicado para asegurar que el material en contacto con la disolución se encuentra en algún estado (ya sea el estado colapsado o hinchado) y no en un estado intermedio. Por lo tanto, se realizaron pruebas de la respuesta de reversibilidad del sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP) que se ilustra en la Figura 3.10.

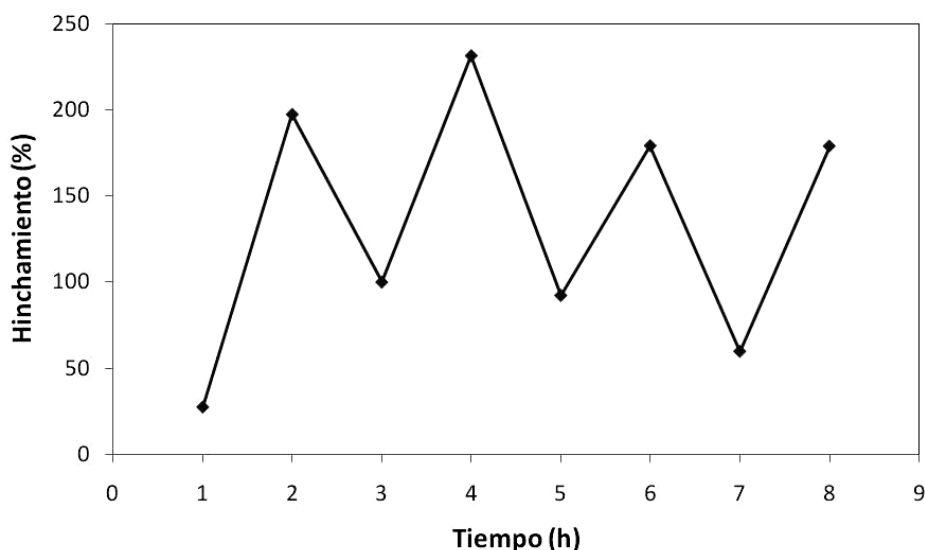


Figura 3.10. Reversibilidad del sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP) 114%, pH=2 para valor inferior del pH crítico y pH=10 para valor superior del pH crítico.

Como es posible observar en la Figura anterior, el sistema presenta una buena reversibilidad al pH, ya que el sistema es capaz de cambiar del estado colapsado (para esta prueba este estado es a pH de 2) al estado hinchado (para esta prueba este estado es a pH de 10) hasta 4 veces presentando una buena estabilidad, comprobando con esto de que el material puede ser utilizado como un mínimo de 4 veces en la aplicación deseada según sea el caso.

3.1.3. Caracterización del Copolímero Nylon 6-g-(AAc/4VP).

3.1.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA).

Para el sistema obtenido en un solo paso [Nylon 6-g-(AAc/4VP)] se realizó el análisis termogravimétrico, en el cual se muestra el cambio que tiene la masa con respecto a la temperatura. Esto es para saber que tanta estabilidad tiene el sistema, donde la Figura 3.11 muestra los termogramas obtenidos para el Nylon 6 y el sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP).

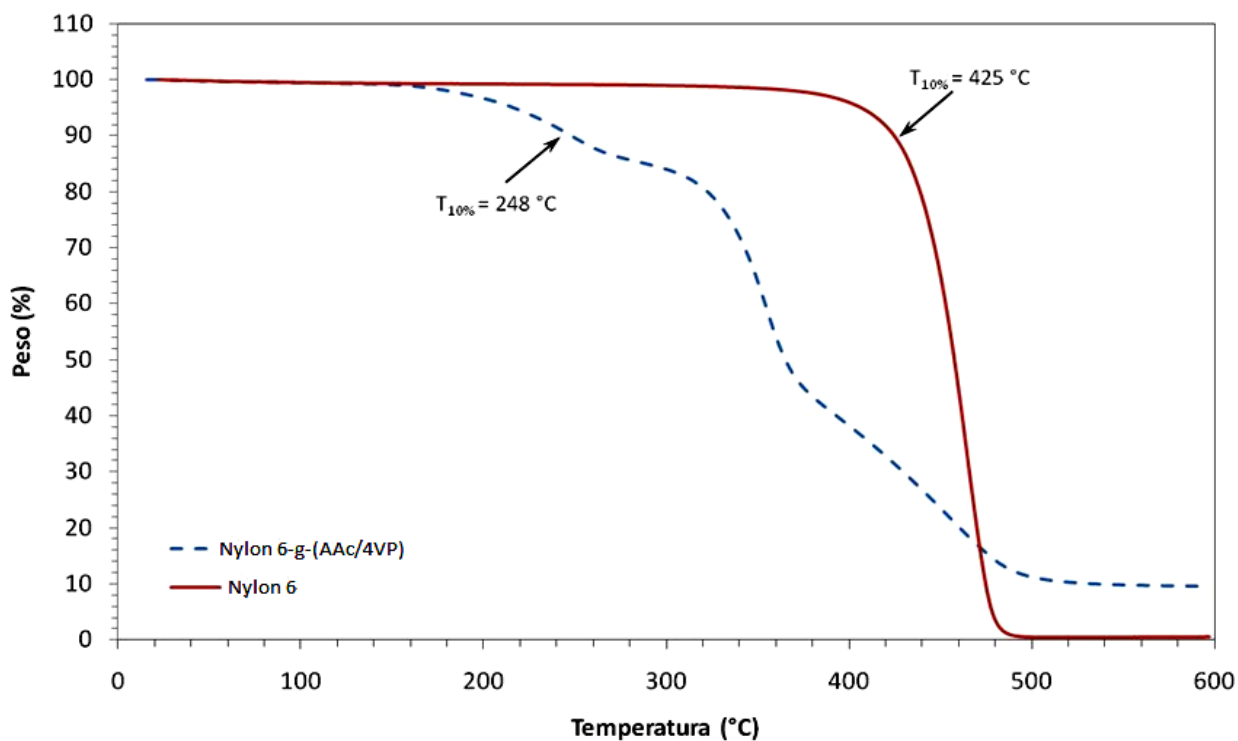


Figura 3.11. TGA del Nylon 6 y del sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP) 114% de injerto.

Como se puede observar en la Figura anterior, al obtenerse dos termogramas, el del Nylon 6 y el del Nylon 6 modificado (sistema obtenido) Nylon 6-g-(AAC/4VP), se puede hacer un comparativo del material sin hacerle alguna modificación y al material una vez modificado, dando como resultado que el Nylon tiene una alta resistencia térmica, ya que hasta los 425 °C tiene una pérdida del 10 % de peso mientras que el sistema Nylon 6-g-(AAC/4VP) tiene una pérdida del 10 % en peso en una temperatura de 248 °C.

Esta pérdida en la estabilidad térmica puede deberse a varios efectos, al utilizarse el método de preirradiación oxidativa y debido a la naturaleza del Nylon, la cual consiste en que al irradiarse da lugar a reacciones de entrecruzamiento y degradación con una competencia muy estrecha dando a lugar ambas reacciones al mismo tiempo, aunque a dosis bajas no son tan significativas estas reacciones, así como también se debe a la diferente resistencia térmica de ambos monómeros que por sí solos no presentan tan buena resistencia térmica como el nylon¹⁰²⁻¹⁰⁴.

Sin embargo, el tener una resistencia térmica de 248 °C es buena ya que dentro de las posibles aplicaciones que puede tener este sistema es poco probable que el material se tenga que someter a temperaturas mayores a los 200 °C, ya que una de las posibles aplicaciones se encuentra la aplicación como membrana de separación para aguas residuales. Estas en su gran mayoría se encontraran a condiciones normales de presión y temperatura, es decir, la temperatura máxima de trabajo para este sistema será la temperatura de ebullición del agua a condiciones normales de presión. Por lo tanto, a pesar de tener el sistema final una disminución en 177 °C en la estabilidad térmica, este nuevo material presenta una buena estabilidad térmica.

3.1.3.2. Análisis por espectroscopia de Infrarrojo.

En la Figura 3.12 se muestran los espectros de FTIR-ATR del Nylon 6, así como del sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP). Con ello se pretende mostrar los cambios producidos en la matriz (soporte) realizados mediante la reacción de injerto con los monómeros por medio de radiación gamma produciendo el material Nylon 6-g-(AAc/4VP).

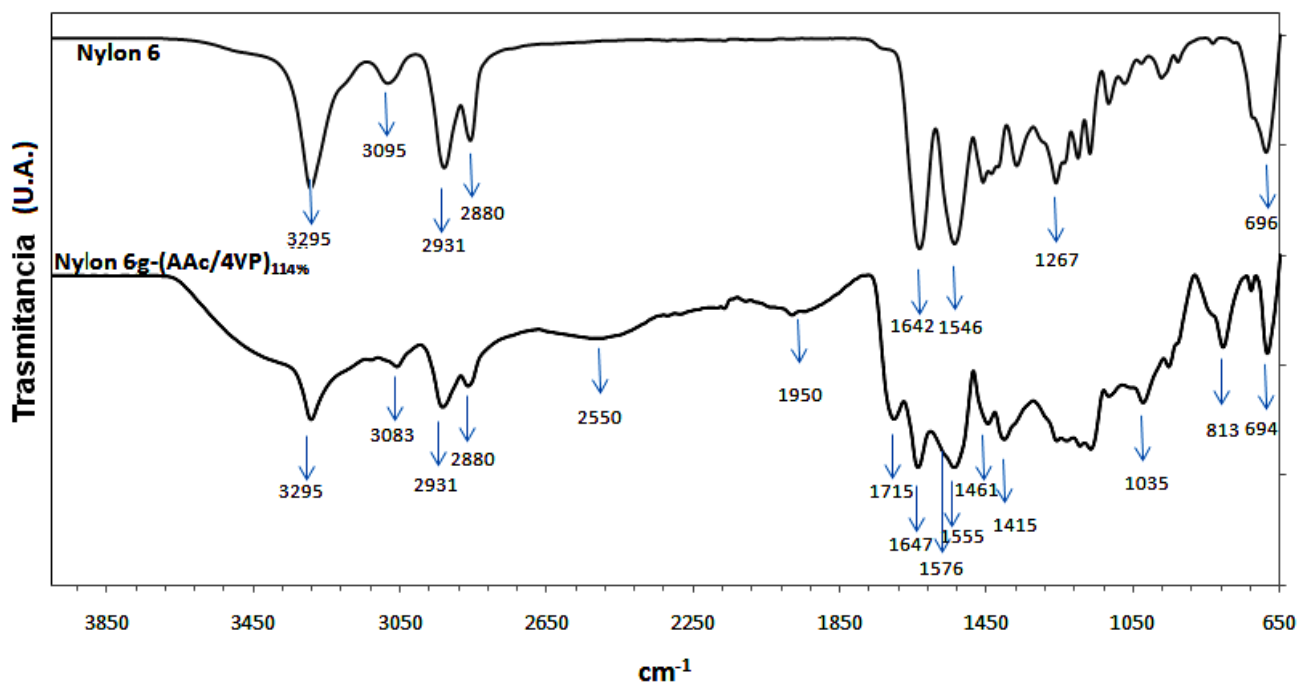


Figura 3.12. Espectro de FTIR-ATR de los sistemas Nylon 6, Nylon 6-g-(AAc/4VP) %g=114%.

En la Figura anterior se puede mostrar los dos espectros de FTIR-ATR del Nylon 6 y del sistema modificado en un paso Nylon 6-g-(AAc/4VP). Para el polímero Nylon 6 se puede observar las bandas características del grupo amida encontrándose en $\nu = 3295$ y 3095 cm^{-1} las bandas de elongación del N-H, en $\nu = 2931$ y 2880 cm^{-1} se observan las señales características de las vibraciones de elongación asimétrica y simétrica de los grupos CH_2 presentes en el Nylon, en $\nu = 1642 \text{ cm}^{-1}$ se puede observar vibración de elongación perteneciente al grupo C=O, así como también al cambio de angular del grupo N-H, en $\nu = 1546 \text{ cm}^{-1}$ se presenta la combinación de las

vibraciones de elongación del grupo C-N y de el cambio angular del grupo N-H. En 1267 cm^{-1} se muestra la señal de elongación del C-N y el cambio angular en el plano del N-H. En 696 cm^{-1} se puede observar la banda de vibración fuera del plano del grupo amida.

En el espectro del sistema Nylon 6-g-(AAc/4VP) se puede observar que se conservan las bandas características de la materia prima (Nylon 6), además de que se añaden algunas de las bandas características de los monómeros injertados, aunque algunas señales características de los monómeros se traslapan con las señales de la materia prima como son las bandas de $\nu= 2931$ y 2880 cm^{-1} que además de ser las vibraciones de elongación de los grupos CH_2 del Nylon también son debidas a los grupos CH_2 del PAAc. Asimismo aparece una nueva banda en $\nu= 1715\text{ cm}^{-1}$ característica del grupo C-O del PAAc. Para el caso de P4VP sus bandas características aparecen en $\nu= 1570, 993$ y 627 cm^{-1} correspondientes al anillo de la piridina, sin embargo estas al tener asociaciones con el ácido acrílico se desplazan a valores más altos, encontrándose por lo tanto una banda en $\nu= 1576\text{ cm}^{-1}$, así como la banda característica de $\nu= 993$ se desplaza a $\nu= 1035\text{ cm}^{-1}$ lo cual está en buena concordancia a lo antes encontrado^{105,106}.

3.1.3.3. Análisis Elemental.

Para poder determinar qué proporción existe en el sistema final de los monómeros utilizados se recurre a la técnica de análisis elemental, eligiendo aleatoriamente algunas muestras, dando los siguientes resultados:

Tabla 3.2. Resultados del análisis elemental.

Muestra	% Injerto	Elemento			
		C	H	N	O
Nylon 6-g-(AAc/4VP)	82.57	56.77	7.86	7.02	28.35
Nylon 6-g-(AAc/4VP)	40.51	59.42	8.69	9.00	22.89
Nylon 6	-----	62.85	9.86	12.15	15.14

Para poder determinar qué proporción hay en las muestras es necesario implementar un sistema de ecuaciones ya que el Nylon 6 tiene todos los elementos que los monómeros por si solos tienen (el ácido acrílico tiene oxígeno pero no nitrógeno, el Nylon tiene oxígeno y nitrógeno, la 4-vinilpiridina), donde se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$C = \frac{X(\text{NoCx12})_{\text{Nylon}} + Y(\text{NoCx12})_{\text{AAc}} + Z(\text{NoCx12})_{\text{4VP}}}{X(\text{P.M. Nylon}) + Y(\text{P.M. AAc}) + Z(\text{P.M. 4VP})} \quad 1$$

$$N = \frac{X(\text{NoNx14})_{\text{Nylon}} + Y(\text{NoNx14})_{\text{AAc}} + Z(\text{NoNx14})_{\text{4VP}}}{X(\text{P.M. Nylon}) + Y(\text{P.M. AAc}) + Z(\text{P.M. 4VP})} \quad 2$$

$$O = \frac{X(\text{NoOx16})_{\text{Nylon}} + Y(\text{NoOx16})_{\text{AAc}} + Z(\text{NoOx16})_{\text{4VP}}}{X(\text{P.M. Nylon}) + Y(\text{P.M. AAc}) + Z(\text{P.M. 4VP})} \quad 3$$

Donde se tiene que:

C = Cantidad de carbono total presente en la muestra en fracción.

N = Cantidad de nitrógeno total presente en la muestra en fracción.

O = Cantidad de oxígeno total presente en la muestra en fracción.

X = Moles de Nylon.

Y = Moles de AAc.

Z = Moles de 4VP.

Por lo tanto al combinar las ecuaciones 2 y 3 se tiene que:

$$X = \frac{\left[\frac{32}{O}\right]Y - \left[\frac{14}{N}\right]Z}{\frac{16}{O} - \frac{14}{N}} \quad 4$$

Al combinar la ecuación 4 con 1 se llega a:

$$C = \frac{72 \left(\left[\frac{32}{O} \right] Y - \left[\frac{14}{N} \right] Z \right) + 36Y + 84Z}{113.1 \left(\left[\frac{32}{O} \right] Y - \left[\frac{14}{N} \right] Z \right) + 72Y + 105.1Z} \quad 5$$

Con los datos de la Tabla 2 y la ecuación 5, se obtiene una ecuación de Y en función de Z, por lo cual se puede suponer una variable y obtener la otra, después se procede a calcular la fracción mol de las especies con la siguiente fórmula:

$$AAc = \frac{Y}{Y+Z} \qquad 4VP = \frac{Z}{Y+Z}$$

Por lo tanto los resultados obtenidos con las ecuaciones anteriores se tienen los siguientes resultados:

Tabla 3.3. Resultados obtenidos a partir del tratamiento de datos del análisis elemental.

Muestra	% de Injerto	Monómeros			
		4VP		AAc	
		Moles	Fracción mol	Moles	Fracción Mol
Nylon 6-g-(AAc/4VP)	82.57	1	0.24	3.20	0.76
Nylon 6-g-(AAc/4VP)	40.51	1	0.33	2.07	0.67

De acuerdo a los resultados obtenidos (Tabla 3.3.), a pesar de las limitantes que se tienen en el método de un solo paso, se logra obtener en el sistema final injertos de ambos monómeros, solo que de acuerdo a las condiciones empleadas en este sistema siempre se van a tener cantidades más altas de ácido acrílico injertado que de 4-vinilpiridina, ésto era de esperarse desde

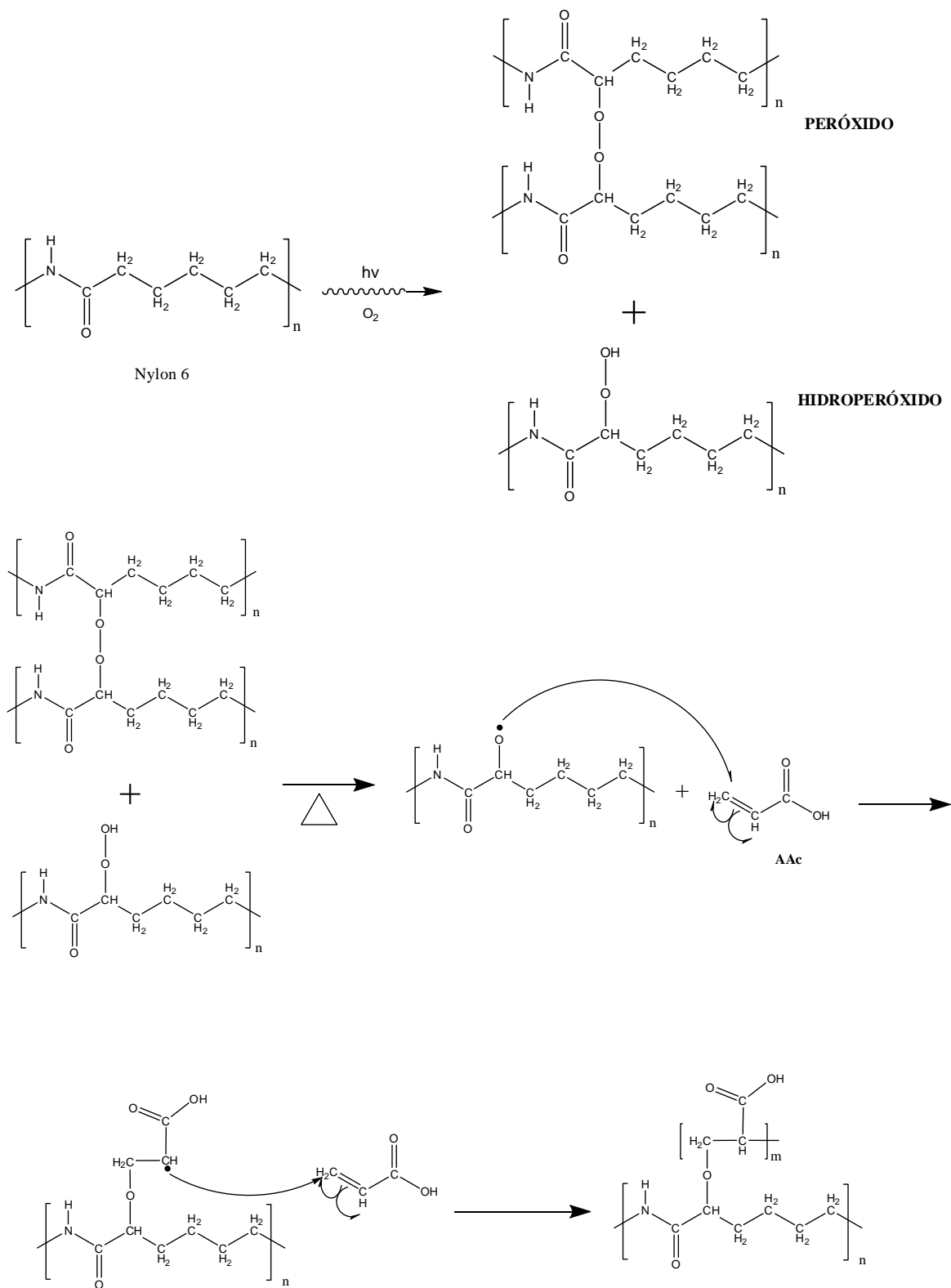
un principio por las reactividades de estos monómeros, ya que al copolimerizarse entre ellos⁹³ el AAc tiene una reactividad de 0.6 y mientras que la reactividad de la 4VP tiende a 0, por lo cual el monómero que tendrá un porcentaje de injerto mayor será el AAc, lo cual concuerda perfectamente con los resultados obtenidos.

Así también, es posible observar que la relación es casi consistente ya que cuando existe tan sólo un 40% de injerto global, la relación de injerto de AAc con respecto a la 4VP es de 2 a 1, mientras que cuando el injerto global es el doble (80%) la relación de injerto tan solo aumenta en una unidad (3 a 1), por lo cual al irse aumentando la cantidad de injerto global, la proporción de 4VP en el sistema final disminuye. Esto se debe a la reactividad del ácido acrílico y a los disolventes utilizados, ya que éstos facilitan el proceso de difusión de este sobre la matriz, lo que conlleva a que este se injerte en preferencia y de una forma más lenta la 4VP.

3.2. SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO DE INJERTO (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP EN DOS PASOS.

3.2.1. Síntesis del Copolímero de Injerto Nylon 6-g-AAc.

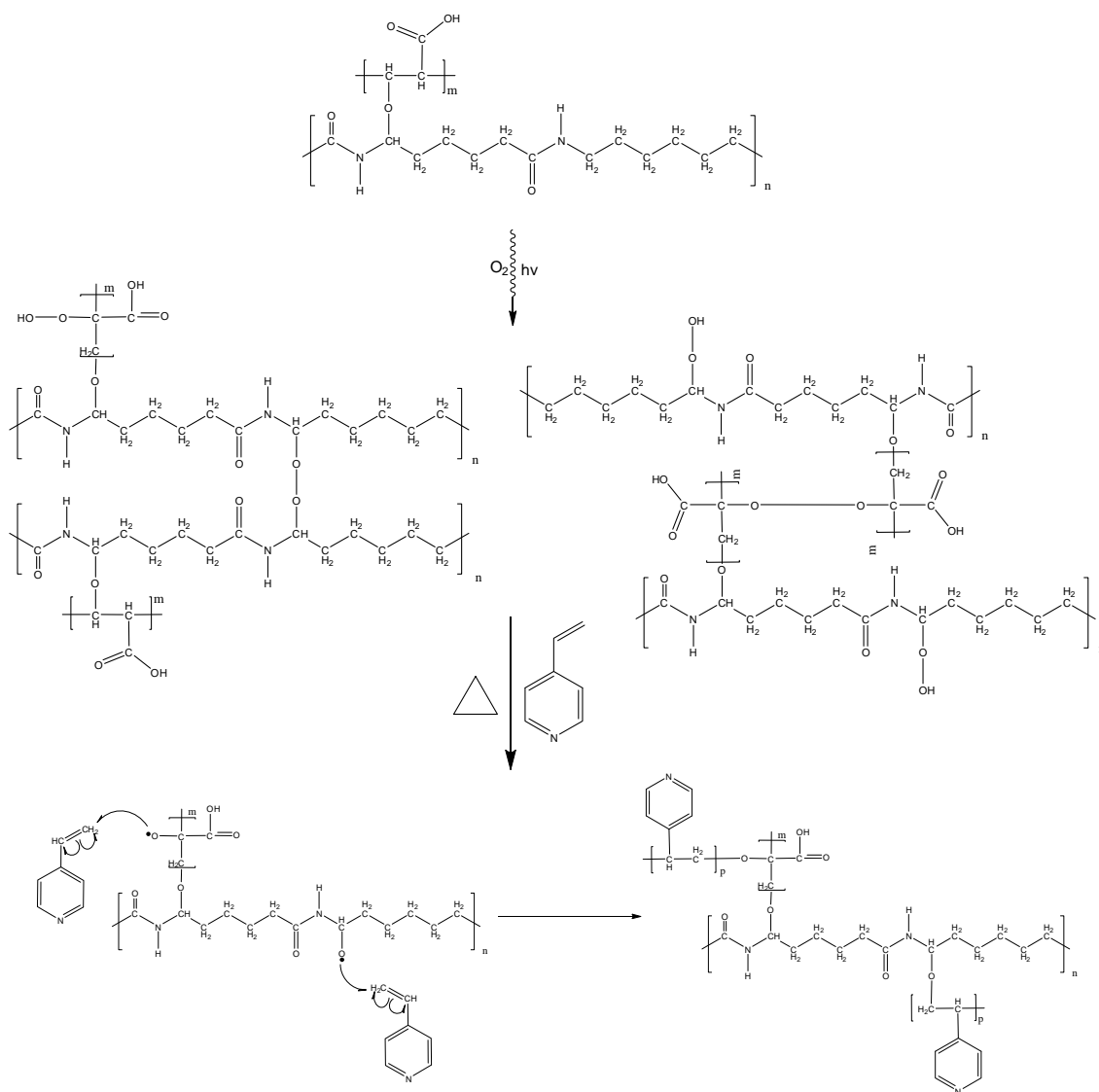
El copolímero de injerto Nylon 6-g-AAc fue sintetizado a una dosis de irradiación de 20 kGy empleando una mezcla de agua/metanol como disolvente y ácido acrílico como monómero con relaciones de disolvente 80% en volúmen y monómero 20% volúmen a una temperatura de 50 °C en un tiempo de 45 minutos. Se obtuvieron porcentos de injerto alrededor de 100%. El Esquema 3.2 muestra el proceso de injerto del AAc sobre el Nylon 6 por el método de preirradiación oxidativa.



Esquema 3.2. Mecanismo del proceso de injerto del AAc sobre el Nylon 6 por el método de preirradiación oxidativa.

3.2.2. Síntesis del Copolímero de Injerto (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP.

El injerto de la 4VP sobre Nylon 6-g-AAc fue sintetizado por el método de preirradiación oxidativa con una dosis de irradiación de 20 kGy, a continuación se añade la disolución a injertar, se sella a vacío y se calienta para efectuar la reacción de injerto. Se obtuvieron porcentos de injerto entre 20% y 50%. El Esquema 3.3. muestra el proceso de injerto de la 4VP sobre el Nylon 6-g-AAc por el método de preirradiación oxidativa.



Esquema 3.3. Mecanismo del proceso de injerto de la 4VP sobre el Nylon 6-g-AAc por el método de preirradiación oxidativa.

La Figura 3.13. muestra el porcentaje de injerto de la 4VP en Nylon 6-g-AAc en función del tiempo de reacción.

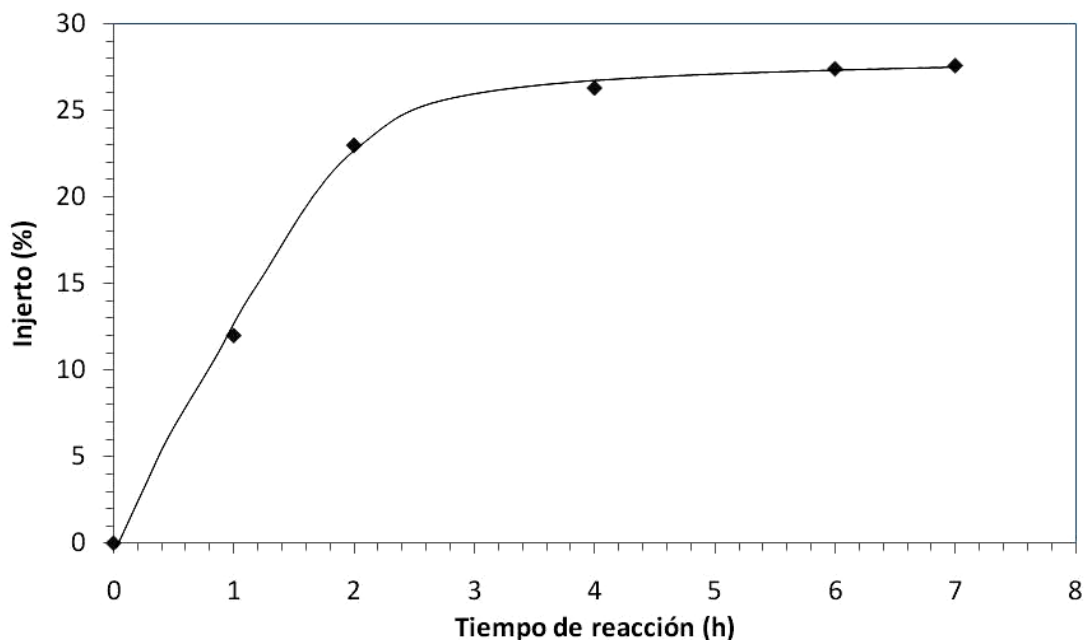


Figura 3.13. Injerto de la 4VP sobre la matriz Nylon 6-g-AAc en función del tiempo de reacción; temperatura de reacción 70°C, concentración volumen H₂O/DMF 70%/30% respectivamente; concentración volumen monómeros/disolventes 60%/40% respectivamente; Intensidad 5.86 kGy/h.

Como se puede observar en la Figura anterior conforme se aumenta el tiempo de reacción, el porcentaje de injerto tiende a ser mayor hasta llegar a un punto máximo y de ahí permanece constante con el paso del tiempo. Esto es debido a que conforme se tiene un mayor tiempo de reacción, las moléculas de la 4VP tienen más tiempo para poder reaccionar para poder dar el injerto, hasta a las 4 horas cuando llega a su máximo y aunque exista más tiempo de reacción el porcentaje de injerto obtenido es casi igual, esto puede deberse a que una vez que alcanza el punto máximo de injerto y la 4VP ha formado homopolímero que no se ha injertado.

Una vez obtenido el tiempo reacción óptimo para estas condiciones de reacción, se procede a obtener la relación óptima de disolventes a utilizar para la reacción de injerto.

En la Figura 3.14 se muestra el porcentaje de injerto de la 4VP sobre el Nylon 6-g-AAc en función del cambio de la proporción de disolventes en la mezcla de reacción:

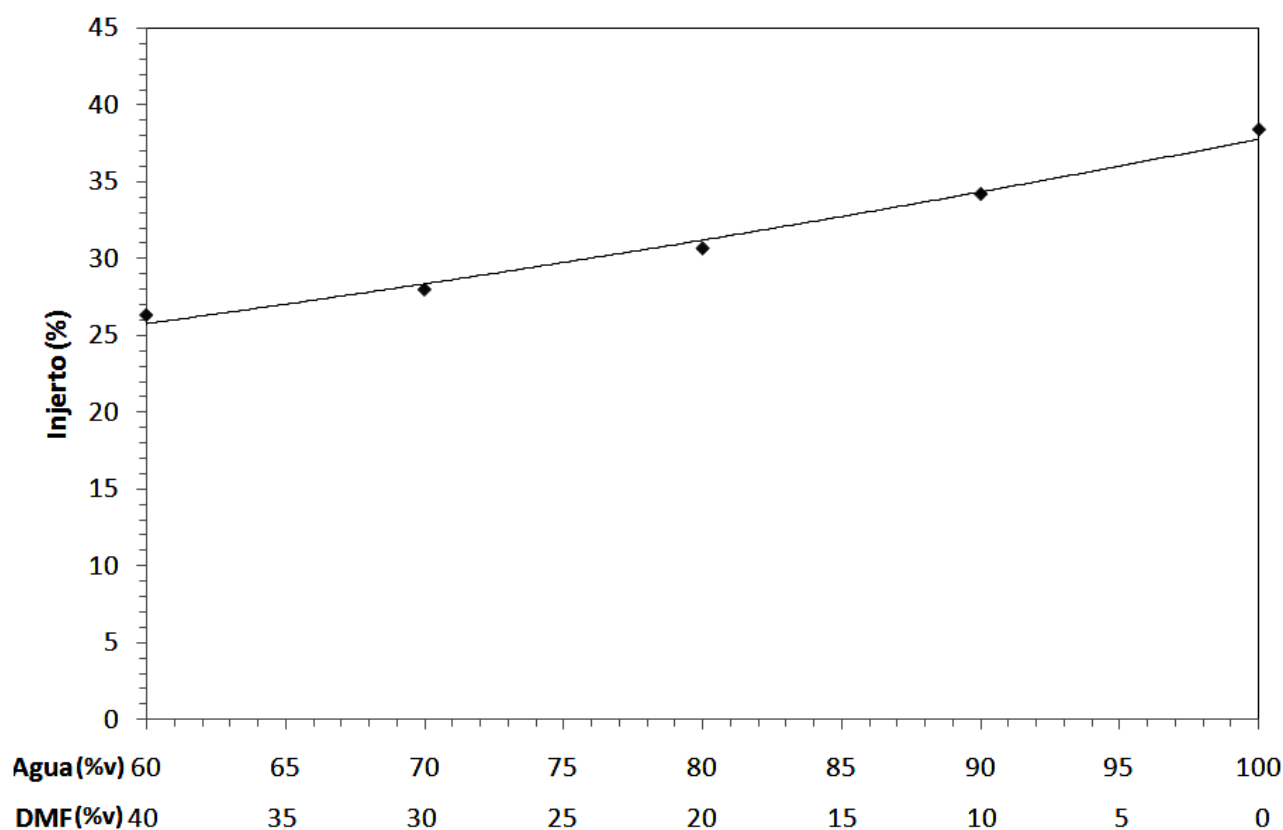


Figura 3.14. Efecto de la relación de disolventes en el porcentaje de injerto; temperatura de reacción 70°C; concentración volumen monómero/disolventes 40%/60% respectivamente; Intensidad 5.86 kGy/H; dosis 20 kGy.

En la Figura anterior se muestra que mientras exista una mayor relación de agua en la mezcla de reacción mayor será el porcentaje de injerto de la 4VP sobre la muestra. No obstante, cabe señalar que el agua no es un buen disolvente para la 4VP, por lo tanto, para mantener en fase homogénea la mezcla de reacción es necesario el tener cierta cantidad de DMF, por lo tanto se eligió como disolventes a éstos dos compuestos debido a que cumplen con ciertos criterios para poder llevar a cabo el injerto sobre la matriz.

El agua se eligió, ya que es un medio que puede hinchar a las cadenas hidrofílicas del sistema (PAAc) injertadas previamente en la película de Nylon 6, logrando con ésto una mayor solvatación de estas cadenas, permitiendo así que la 4VP pueda lograr difundirse de una mejor manera para poder llegar a injertarse también en la película o soporte. Además, el PAAc al estar en contacto con el agua puede formar dímeros, logrando con esto abatir hasta cierto punto la reacción de ácido base para la 4VP. Sin embargo, el agua al no ser disolvente de la 4VP, cuando exista en la mezcla de reacción agua solamente o una gran cantidad de esta en comparación con el otro disolvente la mezcla de reacción se encontraba en fase heterogénea, dando con ésto que el injerto fuera más inconsistente sobre el material.

Esto se debe a que al momento de producirse el proceso de injerto, el monómero se injerta tan sólo en la parte de la película que tiene contacto y no con la parte donde el disolvente está en contacto con la matriz, razón por la cual se optó por un segundo disolvente el DMF, ya que este es disolvente de la 4VP así como también es compatible con el agua, logrando con ésto que a una cierta relación de DMF/agua como disolventes y 4VP se tenga una mezcla totalmente homogénea, logrando así tanto el proceso de hinchamiento y solvatación de la matriz y también el proceso de difusión de manera más homogénea sobre la matriz para llevar a cabo el proceso de injerto, además de que el pH de la DMF es básico ($\text{pH}=9$)¹⁰⁷, consiguiendo así que las cadenas del PAAc se encuentren en el estado hinchado, de esta forma la matriz se hincha más con la mezcla de reacción dando una mayor posibilidad de que se lleve a cabo el proceso de injerto.

No obstante, se puede observar en la Figura anterior que el proceso de injerto se ve favorecido mientras mayor cantidad de agua hay en la mezcla de reacción, hasta el punto que cuando el único disolvente en la mezcla es agua el injerto es el máximo (37%), y al aumentar la cantidad de DMF en el sistema el injerto disminuye, esto es atribuido a que la 4VP se injerta en mayor proporción sobre las cadenas de AAc que sobre el Nylon, por lo tanto cuando existe en

mayor proporción el DMF en la mezcla de disolventes, éste hace que la 4VP se difunda de una mejor manera para que se injerte también sobre el soporte polimérico.

Aún así, se tomo como condición óptima una relación de disolventes de 70%/30% volúmen de agua/DMF, ya que en esta relación la mezcla de reacción se encuentra en fase homogénea. También, se llevó a cabo el estudio del efecto de la temperatura en la reacción de injerto, dando como resultado la gráfica que se muestra en la Figura 3.15:

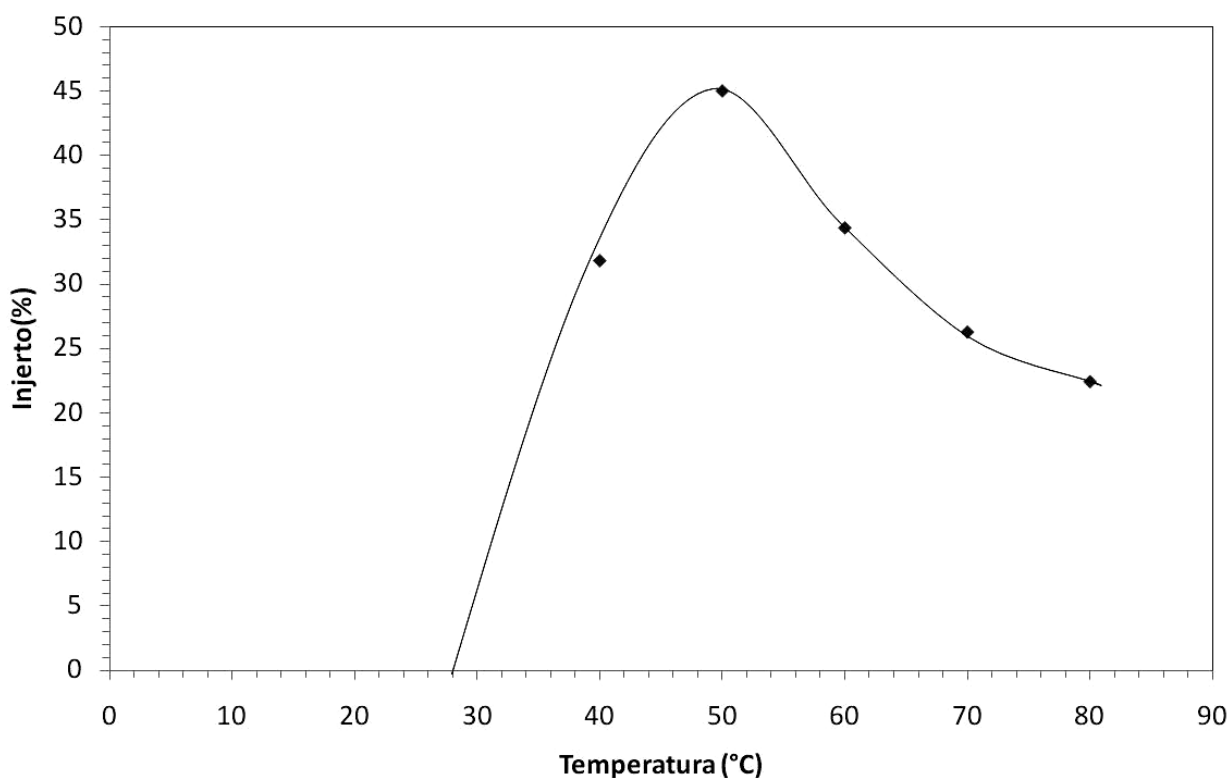


Figura 3.15. Porcentaje de injerto en función de la temperatura; concentración en volúmen H₂O/DMF 70%/30% respectivamente; concentración en volúmen Monómero/disolventes 40%/60% respectivamente; Dosis 20 kGy.

A temperaturas menores de 28 °C, no se tiene injerto sobre la matriz, ésto es debido a que los peróxidos e hidroperóxidos producidos mediante la radiación sobre la matriz, necesitan

temperatura para que los enlaces de éstos se rompan y produzcan radicales. Por lo tanto, al incrementar la temperatura se incrementa la velocidad de ruptura de los peróxidos e hidroperóxidos dando a lugar la producción de radicales, los cuales inician la reacción de injerto.

Al aumentar la temperatura además de propiciar la ruptura de los peróxidos e hidroperóxidos, también aumenta el proceso de difusión del monómero sobre la matriz. logrando que se llegue a un porcentaje de injerto mayor, hasta llegar a una temperatura máxima (50 °C) y después decrecer el porcentaje de injerto conforme se aumenta la temperatura. Esto se atribuye a que al aumentar la tanto la producción de radicales sobre la matriz y la difusión del monómero sobre ésta. También aumenta la recombinación de los radicales que van creciendo sobre la matriz de la 4VP, dando a lugar a temperaturas arriba de 50 °C cadenas de P4VP de cadena más corta que las producidas debajo de esta temperatura si se obtienen porcentajes de injerto similares o iguales. Además se puede observar que al llegar a los 80 °C (temperatura máxima a la cual se llevo a cabo el proceso de injerto) existe porcentaje de injerto aceptable dentro de los objetivos de este trabajo de investigación.

3.2.3. Pruebas de Hinchamiento.

3.2.3.1. Determinación del tiempo de hinchamiento límite.

Para poder determinar el pH crítico del copolímero de injerto es necesario conocer el tiempo de hinchamiento límite del sistema, lo cual se muestra en la Figura 3.16.

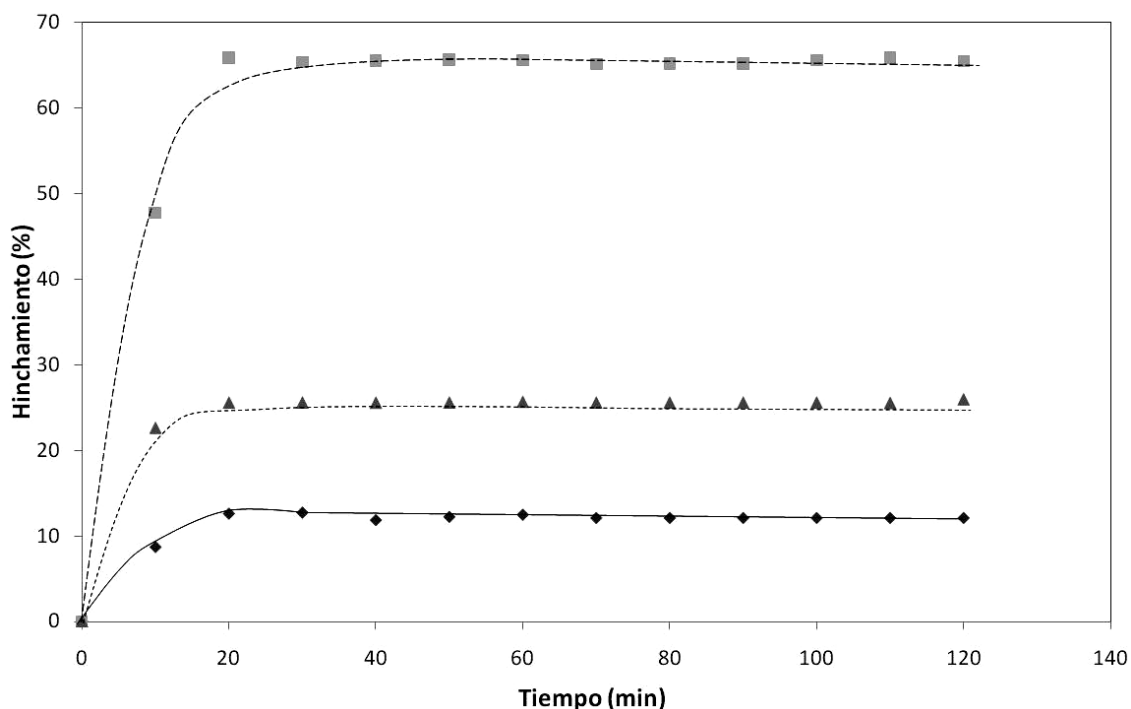


Figura 3.16. Tiempo de hinchamiento límite para la película de Nylon (♦); Nylon 6-g-AAC_{%G=113%} (■) y (Nylon 6-g-AAC_{%G=112%}-g-4VP_{%G=30%}) (▲); condiciones T=25 °C, pH=7.

Como es posible apreciar en la Figura anterior, se tiene el hinchamiento límite de tres diferentes sistemas, los cuales tienen diferentes valores, siendo el sistema Nylon 6-g-AAC el que se hincha más que los demás, dando a lugar a la tendencia de hinchamiento: Nylon 6-g-AAC > (Nylon 6-g-AAC)-g-4VP > Nylon 6. El sistema Nylon 6-g-AAC_{%G=113%} absorbe alrededor de un 65% de agua, mientras que el sistema de (Nylon 6-g-AAC_{%G=112%})-g-4VP_{%G=30%} absorbe alrededor de un 26% de agua, es decir, hay una diferencia de 40% de absorción. Esto se debe a que el PAAc injertado en una primera instancia es un polielectrolito hidrofílico, por lo cual su naturaleza esta en absorber bastante cantidad de agua ya que es afín a ésta.

Mientras que cuando se produce el injerto del P4VP al ser este un polielectrolito hidrofóbico, la absorción tiende a disminuir por la propia naturaleza de éste, pero también disminuye la absorción debido a las interacciones que tiene éste con el primer injerto (PAAc), sin

embargo éste último sistema tiene una mayor absorción que el Nylon 6 en sí debido a que a las proporciones del P4VP en el sistema, el cual se encuentra en una relación menor que el PAAc, por lo tanto el carácter hidrofílico dominará.

El tiempo en el que las muestras presentan el hinchamiento límite es 20 minutos para todos los casos, lo cual indica que al producir el sistema injertado la única modificación producida fue la capacidad de absorción de agua en la película.

3.2.3.2. Determinación del pH Crítico del Sistema.

En la Figura 3.17 se presenta el porcentaje de hinchamiento en función del pH a temperatura constante para los sistemas Nylon 6-g-AAc con un porcentaje de injerto de 114% y el sistema de (Nylon 6-g-AAc_{%G=115})-g-4VP_{%G=30}.

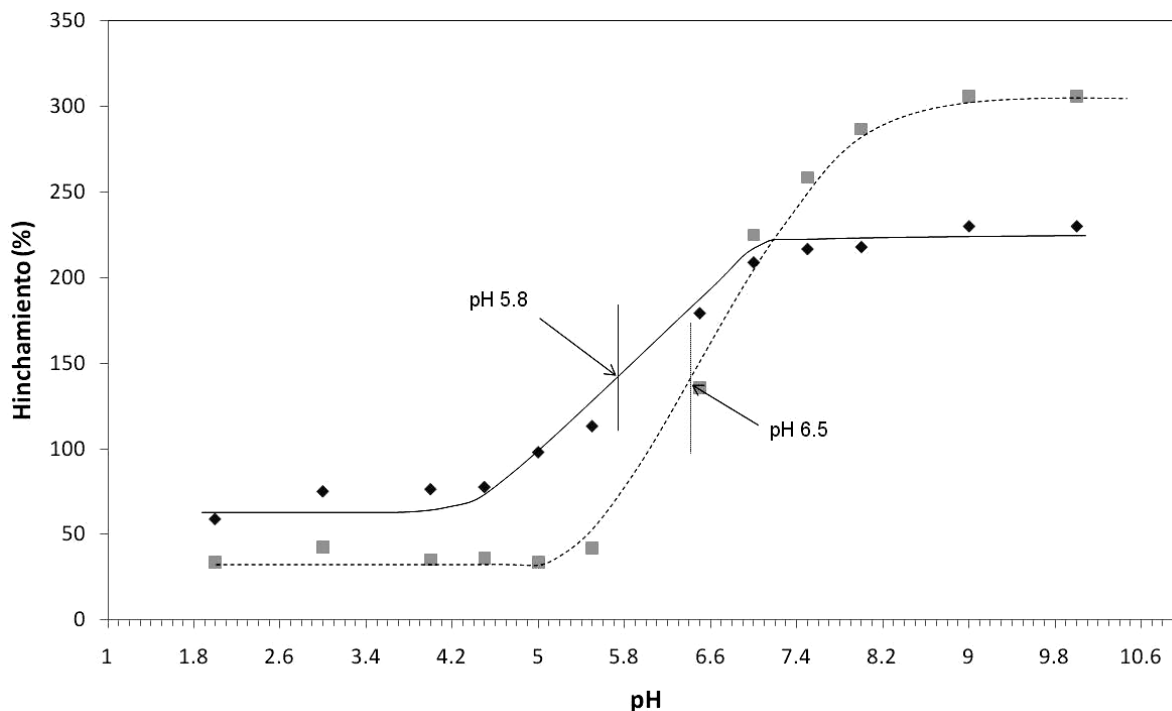


Figura 3.17. Determinación del pH crítico para película de (Nylon 6-g-AAc_{%G=115})-g-4VP_{%G=30} (■) y Nylon 6-g-AAc_{%G=115} (◆); condiciones, T= 25°C, t=1 h.

Como se muestra en la Figura precedente, el sistema de (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP tiene un pH crítico de 6.5. El pH crítico del sistema Nylon 6-g-AAc se sitúa en un valor de 5.8, aumentando ligeramente el valor de este pH crítico que los publicados para el PAAc cuando este es injertado sobre otras matrices poliméricas y para el propio homopolímero el cual oscila entre 4-5^{101,112-114} (valor cercano al pKa del PAAc). Este aumento en el sistema se atribuye a las asociaciones formadas con la matriz (ver Figura 3.8 incisos A, B y C), ya que en los demás casos publicados para el pH crítico del PAAc, este se encuentra en forma de hidrogel¹⁰⁵ o soportados en matrices hidrofóbicas⁹⁹⁻¹⁰³, por lo cual el pH crítico dado para aquellos sistemas se debe solamente por la contribución del PAAc.

Sin embargo en este caso, al tener interacciones los grupos carboxilos del PAAc con los grupos amida del Nylon 6 (Figura 3.8.C), el valor del pH crítico tiende a desplazarse a valores más altos como en este caso. Esto se debe a que al estar en pH ácidos los ácidos carboxílicos del PAAc se encuentran en su forma acida formando puentes de hidrógenos, lo cual hace que las cadenas se encuentren en una forma contraída (efecto hidrofóbico), mientras se va aumentando el valor del pH estos grupos ácidos van poco a poco perdiendo el protón del ácido para quedar en forma de sal.

Por lo tanto este protón no puede perderse de una manera tan fácil debido a las interacciones que tienen con el grupo amida (esto se puede ver en la Figura 8.C) dando a lugar que la desprotonación de los grupos ácidos se lleve a cabo de una forma mucho más lenta que si estos grupos no tuviesen alguna interacción con otros grupos. Esto se puede ver claramente, ya que a partir de un pH de 4.4 el volumen hidrodinámico que absorbe el material empieza a aumentar hasta llegar a un volumen máximo de absorción en un pH de 7.6.

Cuando se tiene incorporado la 4VP en el sistema (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP se nota un menor hinchamiento a pH ácidos, así como también un hinchamiento superior a pH básicos y un corrimiento del intervalo de transición del estado colapsado al estado hinchado.

El tener un hinchamiento menor que el sistema de Nylon 6-g-AAc (30% de diferencia) se atribuye a que a pesar que a pH ácidos el P4VP tiene un comportamiento hidrofílico, ya que el nitrógeno del grupo piridina se encuentra protonado haciendo que el P4VP presente se encuentre con carga dando a lugar las repulsiones electrostáticas de los grupos, logrando con ésto un alejamiento entre las propias cadenas. No obstante, como se encuentra el PAAc en el sistema en una proporción mayor que el P4VP, surgen nuevas interacciones en el sistema, éstas son los puentes de hidrógeno formados por el protón del ácido carboxílico y el nitrógeno del anillo de la piridina, así como también las interacciones entre el nitrógeno del anillo de la piridina y el grupo amida del Nylon 6.

Por lo tanto estas nuevas interacciones, hacen que el sistema tenga una forma mucho más compacta a pH ácidos dejando por lo tanto un menor volúmen libre, mientras que cuando se encuentran a pH básicos el aumento del volúmen máximo capaz de absorber la muestra es mucho mayor que para el sistema de Nylon 6-g-AAc en un 70%. Esto se debe a que al estar en su estado hidrofílico el PAAc, se encuentra ionizado teniendo una carga negativa alrededor de todo el PAAc, además de que las interacciones que tenía en pH ácidos, ahora se convierten en interacciones de repulsión, alejando por lo tanto las cadenas con una mayor fuerza que en el sistema Nylon 6-g-AAc, por lo que el volúmen que el material (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP es capaz de absorber es más.

Con respecto al pH crítico encontrado para el sistema de (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP, se tiene que muestra un pH crítico de 6.5, este desplazamiento del pH crítico del sistema se atribuye a que la 4VP es un monómero hidrofóbico y una de las estrategias utilizadas para desplazar a valores más altos de pH crítico es el incorporar al sistema cantidades pequeñas de una especie hidrofobica¹¹⁵ además de las nuevas asociaciones producidas por este, ya que como se puede observar en la Figura a partir de un pH de 5.6 los grupos ácidos carboxílicos del PAAc se empiezan a desprotonar logrando con esto un incremento en el volúmen hidrodinámico, hasta llegar a un volúmen máximo a un pH de 8.2.

3.2.3.3. Reversibilidad del pH.

Obtenidos los pH críticos para los sistemas, se procede a determinar si estos sistemas obtenidos muestran una reversibilidad, debido a que al tener en primera instancia el tiempo de absorción máxima que para esta prueba será un tiempo de 1 hora, ya que así se asegura que se cumple el tiempo de absorción máxima, también teniendo el valor del pH crítico para ambos sistemas, se eligen dos valores de pH que se encuentren por abajo y por arriba del pH crítico.

Esta prueba consiste en determinar la capacidad del material para poder pasar del estado hidrofóbico al estado hidrofílico sin alterar sus características, ésto es con el objetivo de poder determinar si los materiales presentan una buena reversibilidad dando a lugar que si la presenta el material podrá tener una vida útil mayor que un material que no tenga reversibilidad. La Figura 3.18 muestra el hinchamiento en función del tiempo y del pH.

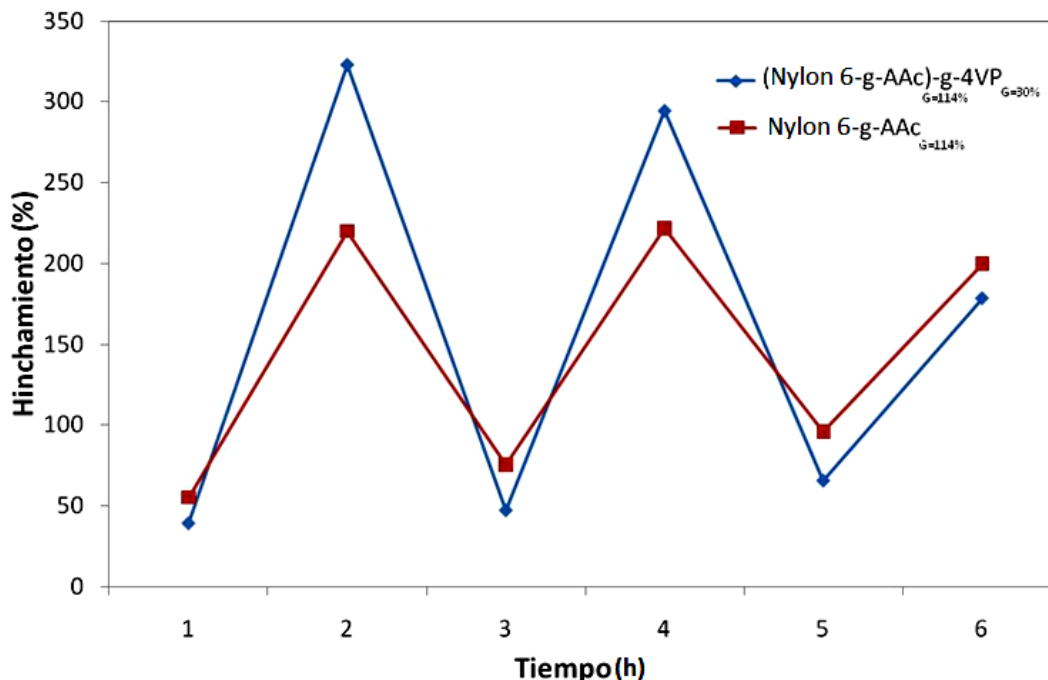


Figura 3.18. Reversibilidad de los sistemas (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP 114% (◆) y Nylon 6-g-AAc (■) pH=2 para valor inferior del pH crítico y pH=10 para valor superior del pH crítico.

En la Figura 3.18 se muestra que ambos sistemas muestran una buena reversibilidad, también es posible observar los resultados que muestran ambos sistemas están en buen acuerdo con lo descrito previamente referente a la capacidad de absorción de los sistemas en el estado colapsado y en el estado hinchado. Además, ambos sistemas muestran una buena reversibilidad cuando menos en 2 ciclos, logrando que éstos sean reutilizables.

3.2.4. Caracterización del Copolímero (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP.

3.2.4.1. Análisis Termogravimétrico (TGA).

Para los sistemas obtenidos en dos pasos, Nylon 6-g-AAc y (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP se les realizaron el análisis termogravimétrico, en el cual se muestra el cambio de la masa con respecto a la temperatura, con el objetivo de poder determinar la estabilidad que presentan los sistemas a la temperatura. Por lo tanto en la Figura 3.19 se muestran los termogramas obtenidos para el Nylon 6 así como para los sistemas Nylon 6-g-AAc y (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP:

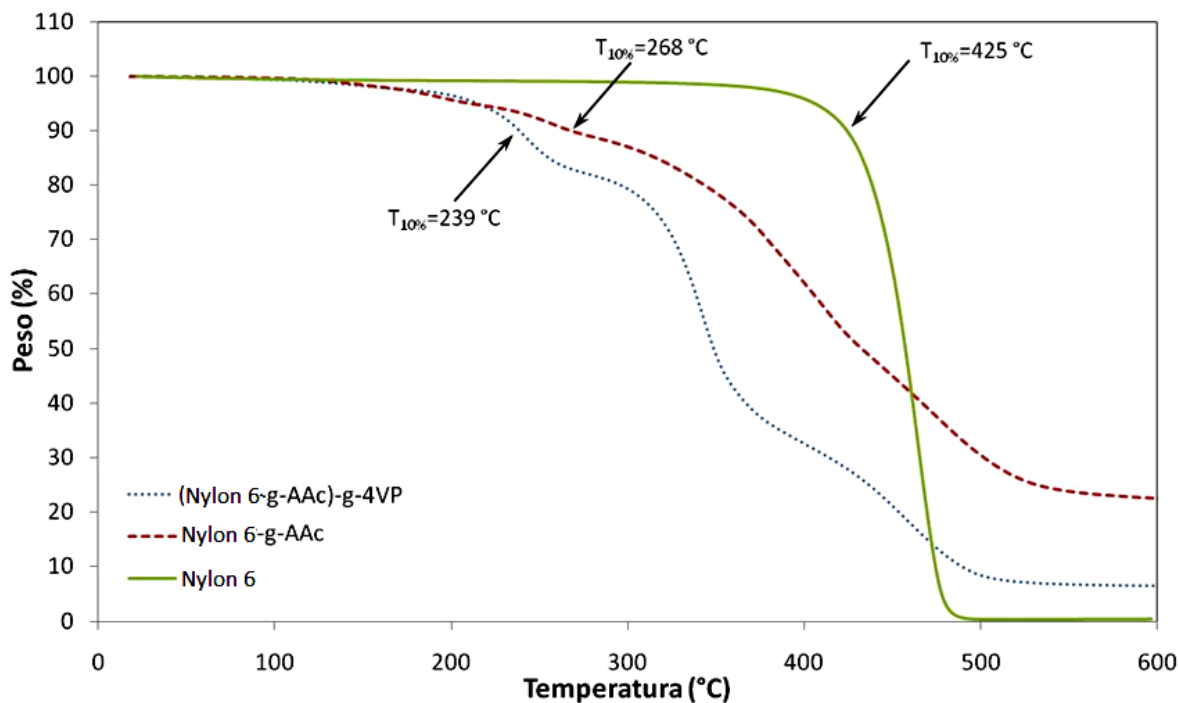


Figura 3.19. TGA del Nylon 6 y de los sistemas Nylon 6-g-AAc y (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP.

Al obtenerse los termogramas correspondientes para cada uno de los sistemas se determina la estabilidad térmica que presenta cada uno, en el caso del soporte (Nylon 6) se puede ver claramente que el material tiene una estabilidad térmica superior en comparación con los sistemas obtenidos por el proceso de radiación, dando a lugar una temperatura de pérdida del 10% en peso ($T_{10\%}$) de 425 °C, mientras que para el sistema Nylon 6-g-AAc_{%G=114%} se tiene una $T_{10\%}$ de 268 °C y para el sistema (Nylon 6-g-AAc_{%G=114%})-g-4VP_{%G=30%} $T_{10\%}$ de 239 °C. Por lo tanto en orden de cual sistema tiene mayor estabilidad térmica se tiene de la siguiente forma Nylon 6>Nylon 6-g-AAc>(Nylon 6-g-AAc)-g-4VP.

Esto está en buen acuerdo a lo esperado, ya que el Nylon 6 por si solo tiene una alta estabilidad térmica. Sin embargo al exponer este material a la radiación ionizante en presencia de oxígeno (método de preirradiación oxidativa) se llega a dañar la película hasta cierto punto, dando a lugar una pequeña pérdida en la estabilidad térmica de la película. Para el sistema (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP se tiene una estabilidad térmica menor que la mostrada en los otros dos sistemas, esto también se debe a una segunda exposición a la radiación ionizante en presencia de oxígeno del medio.

Adicionalmente, la pérdida de estabilidad térmica en los sistemas también se debe a la incorporación de los monómeros injertados, esto es porque éstos dos presentan estabilidades térmicas más bajas que el Nylon 6^{102,104}, por lo cual la estabilidad térmica final se encontrara entre las estabilidades térmicas de las materias primas. Aunque la estabilidad térmica de los sistemas producidos es menor que el Nylon 6, estos sistemas presentan una estabilidad razonablemente buena, ya que al tener estos sistemas la propiedad de pH crítico y no la de temperatura crítica, es más factible que sus posibles aplicaciones sean a temperatura ambiente, o en dado caso a

temperaturas por debajo de la temperatura de ebullición del agua a condiciones normales, lo cual significa que ambos sistemas tienen temperaturas de operación óptimas.

3.2.4.2. Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo.

En la Figura 3.20 se muestran los espectros de FTIR-ATR del Nylon 6 y de los sistemas Nylon 6-g-AAC y (Nylon 6-g-AAC)-g-4VP.

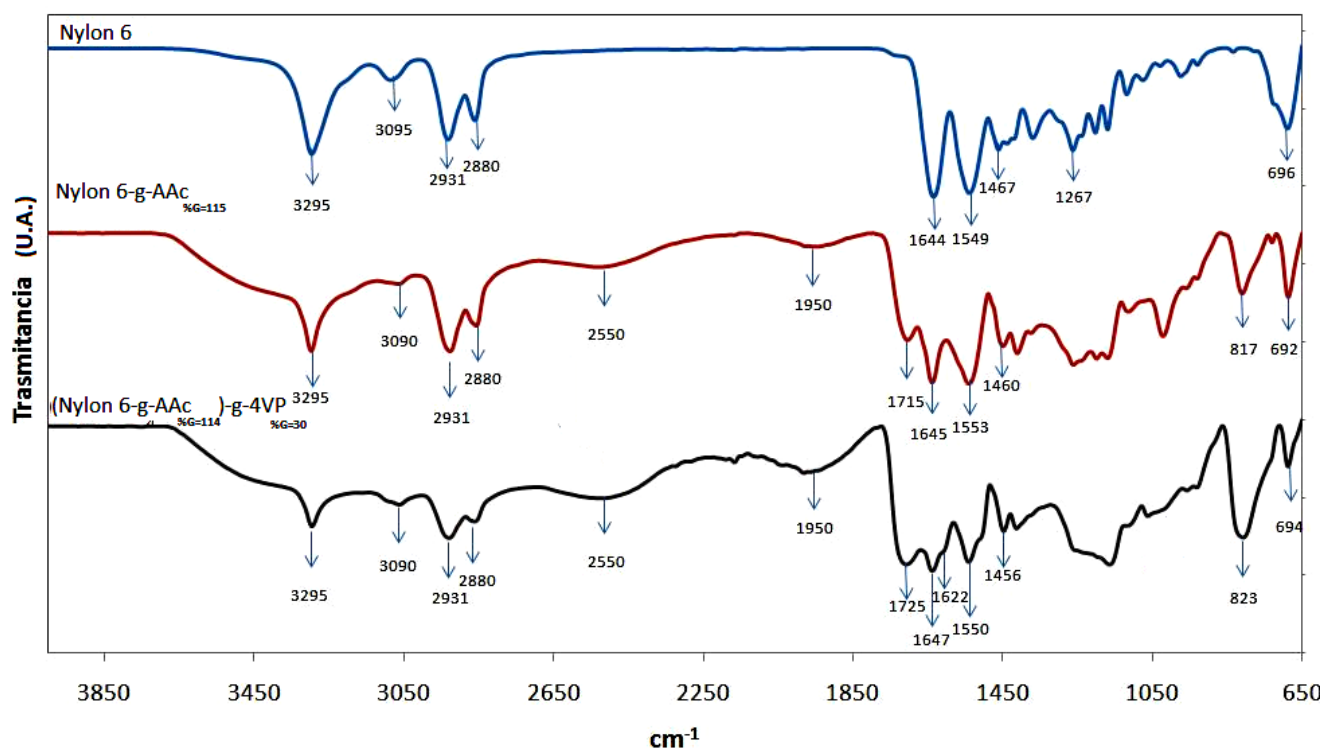


Figura 3.20. FTIR-ATR del Nylon 6 y de los sistemas Nylon 6-g-AAC y (Nylon 6-g-AAC)-g-4VP.

En la Figura anterior se puede mostrar los tres espectros de FTIR-ATR del Nylon 6 y de los sistemas modificados Nylon 6-g-AAC y (Nylon 6-g-AAC)-g-4VP. Para el polímero Nylon 6 se puede observar las bandas características del grupo amida, encontrándose en $\nu=3295$ y 3095 cm^{-1} las bandas de tensión del N-H, en $\nu=2931$ y 2880 cm^{-1} se observan las señales características de las

vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los grupos CH₂ respectivamente presentes en el Nylon, en $\nu=1642\text{ cm}^{-1}$ se puede observar vibración de elongación perteneciente al grupo C=O, así como también al cambio angular del grupo N-H, en $\nu=1546\text{ cm}^{-1}$ se presenta la combinación de las vibraciones de elongación del grupo C-N y del cambio angular del grupo N-H, en $\nu=1267\text{ cm}^{-1}$ se muestra la señal de la elongación del C-N y el cambio angular en el plano del N-H, en $\nu=696\text{ cm}^{-1}$ se puede observar la vibración fuera del plano del grupo amida.

En el espectro del Nylon 6-g-AAc se puede observar además de las bandas características para el PAAc, las cuales se encuentran en una banda ancha que no se alcanza a definir y se traspone con la banda de $\nu=3295\text{ cm}^{-1}$ característica del grupo OH del ácido carboxílico del PAAc, además de la banda en $\nu=2550\text{ cm}^{-1}$ es debida a los enlaces OH y la absorción de $\nu=1950\text{ cm}^{-1}$ es atribuidas a los sobretonos del grupo OH también. Las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del CH₂ de los grupos CH₂ del PAAc se traslapan con lo las vibraciones del CH₂ del Nylon. Se tiene la banda característica de la vibración de tensión del grupo C-O a $\nu=1715\text{ cm}^{-1}$.

El espectro del sistema (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP se pueden observar que se conservan las bandas características de la materia prima (Nylon 6), así como también del PAAc, así también se añaden algunas bandas características del P4VP. Las interacciones entre PAAc y P4VP fueron establecidas en el espectro del sistema (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP, donde las bandas características del anillo aromático de la piridina fueron afectadas por la protonación del P4VP, las cuales deberían de aparecer en $\nu=1570, 993$ y 627 cm^{-1} correspondientes al anillo de la piridina, como se puede observar en el espectro la banda de $\nu=1570$ se desplazo a $\nu=1622\text{ cm}^{-1}$ lo que está en concordancia con la literatura^{105,106}, así también esta señal confirma la presencia del P4VP en el sistema.

3.3. COMPARATIVA DE LOS SISTEMAS OBTENIDOS.

La ruta de síntesis para la obtención de los copolímeros de injerto presentados en este trabajo, se llevó a cabo de manera general como se muestra en la Figura 3.21:

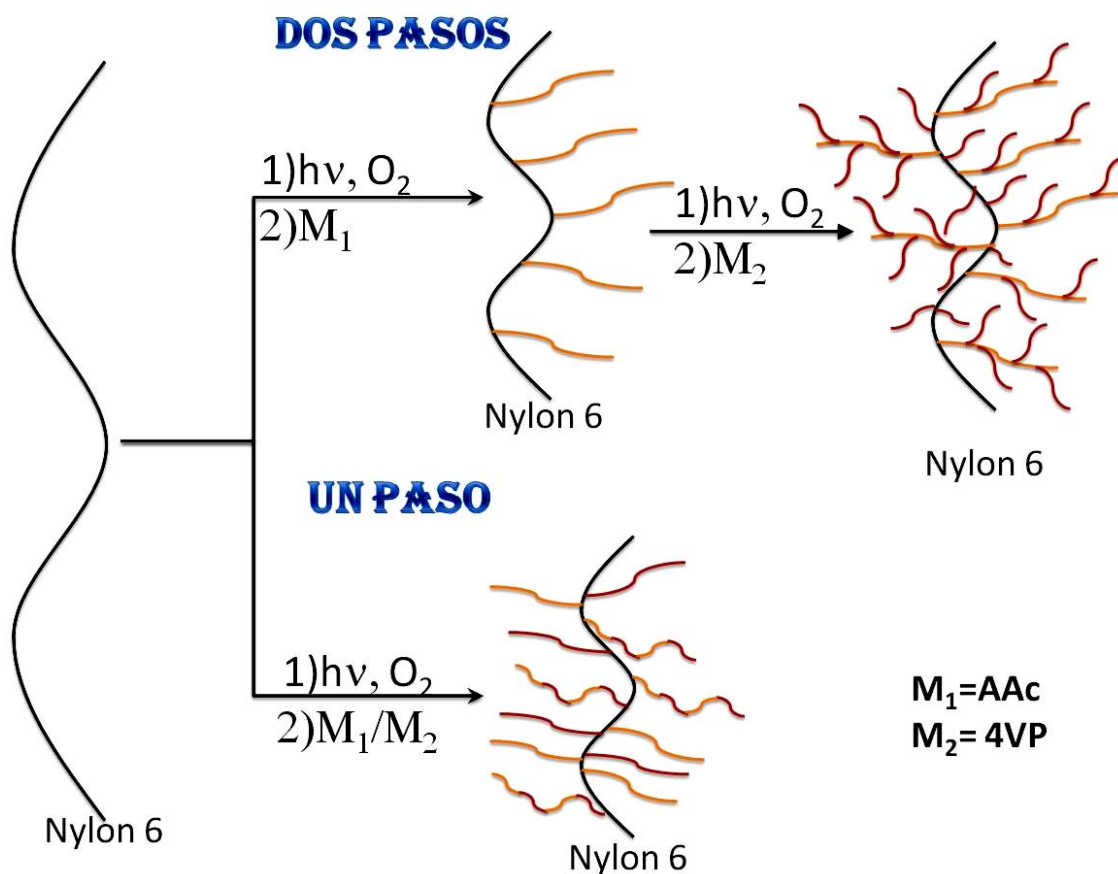


Figura 3.21. Mecanismo general para la obtención de los copolímeros de injerto.

Los resultados obtenidos para los nuevos copolímeros de injerto binario obtenidos se muestran en la Tabla 3.4

Tabla 3.4. Tabla comparativa de resultados obtenidos para los sistemas sintetizados.

Condición	Método	
	1 Paso Nylon 6-g-(AAc/4VP)	2 Pasos (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP
Método usado	Preirradiación Oxidativa	Preirradiación Oxidativa.
Dosis Total	40 kGy	40 kGy
Tiempo de reacción	6 Hrs	4 hrs 45 min
Temperatura	50°C	50°C
disolventes	Agua-Metanol	1 ^{er} paso: Agua-Metanol 2 ^{do} Paso: Agua-DMF
Relación disolventes (Agua/Metanol) o (Agua/DMF)	70-30 %	1 ^{er} paso: 70-30 % 2 ^{do} Paso: 70-30 %
Relación monómero(s)/disolventes	60-40%	1 ^{er} paso: 20-80% 2 ^{do} Paso: 40-60%
Relación monómeros (AAc/4VP)	80-20%	-----
Tiempo de Hinchamiento Límite	30 min	20 min
Hinchamiento límite (%)	27%	25%
Reversibilidad al pH	Aceptable	Aceptable
Sensibilidad al pH promedio	6.4	8.7
pH crítico	6.5	6.5
Temperatura de pérdida de 10% en peso	248°C	239°C
Relación Molar de AAc/4VP	1/0.31 con injerto global de 82 %	Se puede conseguir la que uno desee
Porcentaje de injerto	Global 114%	AAc 114% 4VP 30%

Como es posible ver en la Tabla anterior, al realizar la síntesis del copolímero de injerto binario en dos pasos por la técnica de preirradiación oxidativa, se logra el abatimiento del tiempo global de reacción de injerto (pasando de 6 horas cuando se hace en un solo paso a 4 horas con 45 minutos para dos pasos), esto puede deberse a que en primer paso se injerta el ácido acrílico sobre el Nylon 6 y como la reactividad de este monómero es alta, el injerto procede de una manera muy

rápida y efectiva sobre la matriz de Nylon 6, logrando porcentajes de injerto alrededor de 100% en tan sólo 45 minutos.

Aunado a esto, el radical formado a partir de la 4-vinilpiridina es más estable (Figura 3.22), lo cual hace que el tiempo de injerto sea mayor en ambos sistemas, ya que en el sistema obtenido en un paso este radical hace que se requiera una cantidad de tiempo mucho mayor para lograr los porcentajes de injerto globales de 100% y que este monómero este en una relación baja con respecto al AAc y en el sistema obtenido en dos pasos, en el paso de injerto de la 4VP sobre el Nylon 6-g-AAc es de 4 horas por la reactividad de éste y por la estabilidad de su radical.

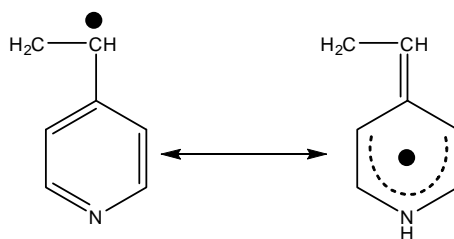


Figura 3.22. Resonancia del radical libre de la 4VP.

Para el sistema en un sólo paso los porcentajes de injerto máximos obtenidos son alrededor del 100% globales, mientras que para el sistema obtenido en dos pasos los porcentajes de injerto son alrededor del 100% para el AAc y alrededor del 30% para la 4VP. Por lo tanto, cuando el injerto se realiza de una forma subsecuente se puede obtener de una manera simple las proporciones de injerto existente en el material final, mientras que cuando el injerto se lleva a cabo en un solo paso para poder determinar las proporciones de ambos monómeros en el sistema final es necesario recurrir a la técnica de análisis elemental. Asimismo, los porcentajes de injerto finales en el sistema de un solo paso estarán gobernados por las reactividades de los monómeros, mientras que al

realizar el injerto de forma consecutiva, se podrán obtener cualquier tipo de porcentajes de injerto para ambos monómeros.

El injerto llevado a cabo en un solo paso permite un control de las variables experimentales más sencillo que el injerto en dos pasos, debido a que al incrementarse el número de pasos para la elaboración del sistema final hay más factores que controlar, tales como el tiempo de reacción para ambos pasos, las mezclas de reacción utilizadas, el manejo de las películas, entre otros. Sin embargo, al realizar el injerto de manera secuencial se permite obtener películas injertadas con un orden mayor que al realizar el sistema en un solo paso y con el porcentaje de injerto deseado de cada uno de los monómeros, esto debido a que en el injerto en un solo paso el copolímero de injerto obtenido estará definido por la reactividad de las especies monoméricas y además de la proporción que exista entre ellas y también por la competitividad de las posibles reacciones secundarias tales como la reacción ácido base de los monómeros, la homopolimerización de estos, la copolimerización de ellos.

Mientras que en el copolímero de injerto obtenido de manera consecutiva se reduce la posible competitividad de reacciones secundarias de reacción ácido base de los monómeros y reacción de copolimerización de estos monómeros. Sin embargo, se aumenta la probabilidad de la reacción de homopolimerización. No obstante, esta reacción puede controlarse más fácilmente por otros factores como temperatura de reacción, disolventes utilizados, relación monómero-disolvente.

Al realizar el injerto en un solo paso, la radiación ionizante la recibe en totalidad el Nylon 6 mientras que cuando se realiza el injerto en dos el Nylon 6 recibe en un primer paso la mitad de la dosis total (20 kGy) y en el segundo paso comparte la dosis restante con el AAc previamente

injertado. Al absorber más dosis en el sistema de un solo paso el Nylon 6 puede tender a degradarse en mayor proporción que cuando se realiza el sistema de dos pasos. Sin embargo, cuando se hace de manera consecutiva la matriz Nylon 6-g-AAc radiación, el PAAc ya injertado puede llegar a tener un cierto grado de entrecruzamiento, lo cual se evita al máximo cuando se sintetiza en un solo paso. Por lo tanto, la reacción secundaria que trata de abatir al máximo es la de degradación del soporte polimérico, el sistema obtenido en dos pasos tiende a ser la mejor opción.

Asimismo, se puede observar en la Tabla las proporciones utilizadas de los monómeros para los diferentes métodos, donde se puede ver que se utilizó una menor cantidad de AAc y una mayor cantidad de 4VP en el copolímero de injerto obtenido de manera consecutiva que en el sistema obtenido de manera simultánea. Por lo tanto cuando se realiza el copolímero de injerto en un solo paso solamente se pueden utilizar cantidades altas de un monómero con respecto al otro y bajas de un monómero con respecto al otro, con la finalidad de evitar la reacción de ácido base entre los dos monómeros, esto no es necesario en el copolímero de injerto binario obtenido en dos pasos, ya que los dos monómeros no se encuentran en la misma disolución de reacción. Por lo tanto para realizar el copolímero de injerto en dos pasos se necesitan cantidades de AAc bajas para lograr cantidades de injerto altos (alrededor de 100%), mientras que en el segundo paso se necesitan cantidades de 4VP altas para lograr porcentajes de injerto moderados (alrededor de 30%), logrando con ésto una utilización más efectiva de los monómeros en el copolímero de injerto obtenido de manera consecutiva.

Con respecto a los resultados mostrados en cuanto a las pruebas de hinchamiento, se puede ver que el sistema sintetizado en dos pasos llega a su hinchamiento límite 10 minutos antes que el sistema realizado en un solo paso, ésto puede deberse a que en el sistema de un paso se encuentra un copolímero de injerto al azar y por lo tanto la disponibilidad que posee este sistema para que las moléculas de agua ocupen un espacio es más aleatorio, dando por lo tanto una menor

capacidad de difusión de las moléculas de agua dando como resultado un mayor tiempo en lograr su hinchamiento límite, mientras que en el caso del sistema obtenido en dos pasos, se tiene un copolímero de injerto en bloques, teniendo una forma más ordenada para que las moléculas de agua se puedan incorporar de una manera más rápida en el sistema.

El hinchamiento límite obtenido para ambos sistemas oscila en promedio de 25% para el sistema obtenido en dos pasos y de 27% en el sistema obtenido en un solo paso. Esta diferencia no es significativa entre ambos sistemas ya que es tan sólo una diferencia de 2%, lo cual tanto puede deberse a errores experimentales de medición, por lo cual el hinchamiento límite obtenido para ambos sistemas resulta ser similar. Esto puede deberse a que en ambos sistemas se siguen conservando las mismas interacciones entre las especies presentes en el copolímero de injerto.

Con respecto a la sensibilidad al pH, la cual corresponde a la relación del porcentaje de hinchamiento en el estado expandido y en estado colapsado para ambos sistemas, donde se puede observar que para el sistema obtenido en un solo paso la sensibilidad que tiene al pH es de un valor promedio de 6.4, mientras que para el sistema obtenido en forma consecutiva su sensibilidad al pH promedio es de 8.7. Esto indica que el sistema obtenido en dos pasos tiene 1.36 veces mayor sensibilidad al pH que el sistema obtenido en un solo paso, ya que las asociaciones formadas por el sistema (Figura 3.8) en dos pasos son más fuertes en el estado colapsado y mucho más repulsivas en el estado hinchado (Figura 3.9), una posible explicación es que en el sistema sintetizado de forma consecutiva los grupos sensibles al pH se encuentran distribuidos de una forma más ordenada dando por lo tanto una facilidad mayor para poder responder a los cambios producidos en el pH del medio, logrando con esto tener una capacidad de hinchamiento mayor en el estado hinchado que el sistema obtenido en un solo paso.

Con los resultados obtenidos de pH crítico para ambos sistemas, se puede observar que el valor se mantiene en ambos sistemas, dando entonces un comportamiento muy similar en cuanto a su sensibilidad al pH, porque en ambos sistemas se tienen las mismas especies químicas (Nylon 6, ácido acrílico y 4-vinilpiridina), por lo cual entonces las asociaciones que se manifiestan entre estas especies (Figura 3.8) se conservan en ambos sistemas. La principal diferencia es que en el sistema obtenido en dos pasos estas interacciones son más fuertes cuando se encuentra en el estado colapsado y las repulsiones son más fuertes en el estado hinchado que la mostradas en el sistema obtenido en un solo paso.

Mientras que el comportamiento mostrado en los sistemas en cuanto a la reversibilidad se puede observar que ambos sistemas tienen una reversibilidad al pH aceptable. Sin embargo, el sistema realizado en un solo paso posee una reversibilidad mejor que el mostrado por el sistema sintetizado en dos pasos, porque al tener mayor cantidad de 4VP en el sistema obtenido en dos pasos que en el sistema sintetizado en un paso, dando entonces que las interacciones producidas entre ellos se conserven durante más tiempo ya que al tener una forma más aleatoria que el sistema sintetizado en dos pasos las interacciones formadas por los materiales presentes se conservaran un mayor tiempo, ya que en el sistema obtenido en dos pasos las interacciones producidas entre las especies son más fuertes debido a una forma más ordenada y en un tiempo menor estas interacciones sean tan fuertes que se llegara a perder la respuesta al pH.

Con respecto a la estabilidad térmica exhibida por estos sistemas, se puede observar que ambos sistemas muestran una estabilidad térmica aceptable, ya que dentro de las posibles aplicaciones que pueden tener estos sistemas es en la remoción de metales pesados para el tratamiento de aguas residuales, donde la temperatura de operación en esta aplicación no excede la temperatura de ebullición del agua. No obstante, el copolímero de injerto obtenido en dos pasos muestra una disminución de 9 °C en la estabilidad térmica con respecto al copolímero de injerto

obtenido en un solo paso, ya que el sistema Nylon 6-g-AAc es un sistema altamente hidrofílico, por lo tanto al someterse a una irradiación (20 kGy) en aire y con presencia de humedad se pudo haber llegado a degradar más que el Nylon 6, el cual se expuso a los 40 kGy en un solo paso.

Como es posible apreciar, el copolímero de injerto obtenido en dos pasos, tiene muchas ventajas con respecto al sistema obtenido en un solo paso, desde el abatimiento del tiempo de reacción, hasta la sensibilidad al pH, así como la cantidad de injerto que se puede obtener. Por lo tanto, la mejor ruta de síntesis para el copolímero de injerto obtenida en el presente trabajo de investigación es la ruta de 2 pasos consecutivos, realizando el injerto de ácido acrílico en primera instancia sobre la película de Nylon 6 previamente irradiada en presencia de aire; en el segundo paso se realiza el injerto de 4-vinilpiridina sobre la película de Nylon 6-g-AAc previamente irradiada en presencia de aire.

CONCLUSIONES.

Se sintetizó un nuevo copolímero de injerto binario en un paso [Nylon 6-g-(AAc/4VP)] por radiación ionizante por el método de preirradiación oxidativa, lográndose obtener porcentajes de injerto alrededor de 100% global a una temperatura de reacción de 50°C con un tiempo de reacción óptimo total de 6 horas. También se determinó un tiempo de hinchamiento límite de 30 minutos, así como un porcentaje de hinchamiento límite del 27%. El pH crítico se determinó por prueba de hinchamiento a diferentes valores de pH encontrándose un valor de 6.5. Este sistema mostró una reversibilidad aceptable, conservando su sensibilidad en al menos tres ciclos. Como resultado del análisis termogravimétrico se encontró una estabilidad térmica de 248 °C. Mientras que el análisis elemental dio la relación molar de ambos monómeros en el injerto binario en el procedimiento del injerto en un solo paso.

También se sintetizó un nuevo copolímero de injerto binario en dos pasos [(Nylon 6-g-AAc)-g-4VP] por radiación ionizante por el método de preirradiación oxidativa, obteniendo porcentajes de injertos para el AAc alrededor del 100% y para la 4VP alrededor del 30% con un tiempo de reacción óptimo de 4 horas con 45 minutos a una temperatura de reacción de 50 °C. Por otra parte el tiempo de hinchamiento límite se encontró a los 20 minutos con un porcentaje de hinchamiento límite de 25%. En cuanto a la determinación de pH crítico se encontró un valor de 5.8 para el sistema Nylon 6-g-AAc y para el sistema (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP de 6.5. Asimismo, se determinó una reversibilidad aceptable, conservando su sensibilidad en al menos dos ciclos. Además se determinó que el sistema Nylon 6-g-AAc presenta una estabilidad térmica de 268 °C y para el sistema (Nylon 6-g-AAc)-g-4VP de 239 °C.

Ambos sistemas presentan características similares, destacándose el copolímero de injerto binario en dos pasos ya que presenta mayor ventaja que el injerto binario en un paso en cuanto al tiempo de reacción y al control del injerto de los monómeros ya que de esta manera se evitan reacciones secundarias como la copolimerización entre monómeros y la reacción ácido-base entre ellos. Asimismo, proporciona mayor facilidad en cuanto a la caracterización del mismo.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Seok, E., G., Hudson, *S. M. Prog. Polym. Sci.*, 29, 1173, 2004.
- [2] Kumar A., Srivastava A., Galaev I. Y., Mattiasson B., *Prog. Polym. Sci.*, 32, 1205, 2007.
- [3] Aoki T., Kawashima M., Katono H., Sanui K., Ogata N., Okano T. and Sakurai Y., *Macromolecules*, 27, 947, 1994.
- [4] Roy I. and Gupta M. N., *Chemistry & Biology*, 10, 1161, 2003.
- [5] Gil E. S., Hudson S. M., *Prog. Polym. Sci.*, 29, 1173, 2004.
- [6] Zhu Y., Shi M., Wu X., Yang S., *J. Colloid Inter. Sci.*, 315, 580, 2007.
- [7] Siegel R. A., *Adv. Polym. Sci.*, 109, 233, 1993.
- [8] Kabanov V. Y., *High energy chemistry*, 34, 203, 2000.
- [9] Tonge S. R., Tighe B. J., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 53, 109, 2001.
- [10] Philippova O. E., Hourdet D., Audebert R., Khokhlov A. R., *Macromolecules*, 30, 8278, 1997.
- [11] Aguilar M. R., Elvira C., Gallardo A., Vazquez B. and Roman J. S., *Topics in tissue engineering*, 3,1, 2007.
- [12] Nayak P. L., *J. macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, 2, 267, 1979.
- [13] Gabriel S. and Maass T. A., *Chem. Ber.*, 32, 1266, 1936.
- [14] Von Braun J., *Macromolecules*, 40, 184, 1907.
- [15] Mark H. and Whitby G. S., *High polymers*, 1, interscience, New York, 1940.
- [16] K. Mauer, *Angew. Chem.*, 54, 389, 1941.

- [17] Sykes J. A. W. and Thomas J. K., *J. Polym. Sci.*, 55, 721, 1961.
- [18] Odian, G., *Principles of polymerization*. 4 ed. John Wiley & Sons. USA. 2004.
- [19] Gnanou, Y., Fontanille, M., *Organic and physical chemistry of polymers*. John Wiley & Sons. USA. 2008.
- [20] Uyama Y., Kato K., and Ikada v, *Adv. Polym. Sci.*, 137, 1, 1998.
- [21] Bhattachayra A., *Prog. Polym. Sci.*, 25, 371, 2000.
- [22] Bhattachayra A., Misra. B. N., *Prog. Polym. Sci.*, 29, 767, 2004.
- [23] Bhattachayra A., Rawlins W. J., Ray P., *Polymer grafting and crosslinking*. John Wiley & Sons. USA. 2009.
- [24] Peng T, Cheng YL., *Polymer*, 45, 2091, 2001.
- [25] Bellobono IR, Calgari S, Leonari MC, Selli E, Paglia. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 100, 135, 1981.
- [26] Kubota H, Suka IG, Kuroda S, Kondo T., *Eur. Polym. J.*, 37, 1367, 2001.
- [27] Stannett V. T., *Radiat. Phys. Chem.*, 35, 82, 1990.
- [28] Garnett J. L., *Radiat. Phys. Chem.*, 14, 79, 1979.
- [29] Misra B., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 23, 307, 1985.
- [30] Bhattacharya S, Maldas D, Pandey V., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, A24, 2507, 1986.
- [31] Bhattacharya S, Maldas D., *Prog. Polym. Sci.*, 10, 171, 1983.
- [32] Nho Y, Garnett J, Dworjany P, Jin J., *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 3, 491, 1992.
- [33] Basu S, Bhattacharya A, Mondal P, Bhattacharyya S., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 32, 2251, 1994.

- [34] Liu Q, Zhu Z, Yang X, Chen X, Song Y., ***Radiat. Phys. Chem.***, 76, 707, 2007.
- [35] Ishigaki I, Sugo T, Takayama T, Okamoto J, Machi S., ***J. Appl. Polym. Sci.***, 27, 1043, 1982.
- [36] Bozzi A, Chapiro A., ***Radiat. Phys. Chem.***, 32, 193, 1988.
- [37] Takacs E , Wojnarovits L , Borsa J , Papp J , Hargittai P , Korecz L ., ***Nuc. Instr. Methods. Phys. Res. B.***, 236, 259, 2005.
- [38] Hegazy E, Ishigaki I , Desouki A, Rabie A, Okamoto J., ***J. Appl. Polym. Sci.***, 27, 535, 1982.
- [39] Momose T , Kitazami T , Ishigaki I , Okamoto J., ***J. Appl. Polym. Sci.***, 39 (6): 1221, 1990.
- [40] Dworjanyn P, Garnett J., ***In Radiation Processing of Polymers***, A Singh, J Silverman, eds. Munich: Hanser Publishers, 1992.
- [41] Navarrete M. y Cabrera L., ***Introducción al estudio de los Radioisótopos***. 2a edición, UNAM, México, 1993.
- [42] Machi S., ***Radiat. Phys. Chem.***, 1998, 52, 591-597.
- [43] Spothem-Maurizot M., Mostafavi M., Douki T., Belloni J., ***Radiation Chemistry from basics to applications in material and life sciences***, EDP sciences, France, 2008.
- [44] Gupta B, Buchi F, Scherer G., ***J. Polym. Sci. Polym. Chem.***, 32, 1931, 1994.
- [45] Iturbide G. J. L., ***Fundamentos de la radioquímica***. Universidad Autonoma del Estado de Morelos. Mexico. 2001.
- [46] Hill D. J. T., ***Encyclopedia of Polymer Science and Technology***. John Wiley & Sons. USA. 2005.
- [47] O'Donnell J. H. and Sangster D. F., ***Principles of Radiation Chemistry***, Edward Arnold, London, 1970.
- [48] Kroh, J. and Karolczak, ***S. Radiat. Res. Rev.***, 1, 411, 1969.

- [49] Ito Y., Inaba M., Chung D. J., Imanishi Y., *Macromolecules*, 25, 7313, 1992.
- [50] Ying L., Wang P., Kang E. T. and Neoh K. G., *Macromolecules*, 35, 673, 2002.
- [51] Ying L., Zhai G., Winata A. Y., Kang E. T. and Neoh K. G., *J. Colloid Inter. Sci.*, 265, 396, 2003.
- [52] Xu S.C., *Organic Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, China, 1994, pp. 397.
- [53] Satoh M., Yoda E., Hayashi T. and Komiyama J., *Macromolecules*, 22, 1808, 1989.
- [54] Zhai G., Kang E. T., Neoh K. G., *J. Membrane Sci.*, 217, 243, 2003.
- [55] Franck-Lacaze L., Sístat P., Huguet P., *J. Membrane Sci.*, 326, 650, 2009.
- [56] Rivas B. L., Quilodran B., Quiroz E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 2908, 2004.
- [57] Scheele, *Kolloid-Z.*, 98, 222, 1942.
- [58] Schlack P., *german patent* 748, 253, 1938.
- [59] Magat E. E. and Tanner D., *U.S. Patent* 3,188,228, 1965
- [60] Magat E. E. and Tanner D., *U.S. Patent* 3,338,985, 1967.
- [61] Magat E. E. and Tanner D., *U.S. Patent* 3,424,820, 1969.
- [62] Chapiro A., *Radiation chemistry of polymeric systems*, Wiley-Interscience, New York, 1962.
- [63] Stannett V. and Hoffman A. S., *Am. Dyest. Rep.*, 57, 998, 1968.
- [64] Zimmerman J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2, 181, 1959.
- [65] Abraham J. R. and Whiffen W. D., *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1291, 1958.
- [66] Bennet R. G., McCarthy R. L. and Zimmerman J., *J. Chem. Phys.*, 29, 249, 1958.
- [67] Brodskii A. I., Fomenko A. S., Abramova T. M., Furman E. G., Dareva E. P., Kukhtenko I. I. and Galina A. A., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 156, 1147, 1964; *Nucl. Sci. Abstr.*, 18, 35600, 1964.

- [68] Burrell J. E., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 574, 1961.
- [69] Graves C. T. and Ormerod M. G., *Polymer*, 4, 81, 1959.
- [70] Kashiwagi M., *J. Polym. Sci.*, A-1, 189, 1963.
- [71] Rogers M. T., Bottle S. and Rao P. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1875, 1969.
- [72] Charlesby A., *Nature*, 171, 167, 1953.
- [73] Duley C. W., Woodward A. E. and Sauer J. A., *J. Appl. Phys.*, 28, 1124, 1957.
- [74] Zimmerman J., *J. Polym. Sci.*, 44, 107, 1960.
- [75] Magat E. E., Miller I. K., Tanner D. and Zimmerman J., *J. Polym. Sci.*, C, 4, 615, 1963.
- [76] Huglin M. B. and Johnson B. L., *J. Polym. Sci.*, A-1; 7, 1379, 1960.
- [77] Huglin M. B. and Johnson B. L., *Kolloid Z. Z. Polym.*, 249, 1080, 1971.
- [78] Huglin M. B. and Johnson B. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 921, 1972.
- [79] Huglin M. B., Johnson B. L. and Richards H. W., *Eur. Polym. J.*, 9, 519, 1973.
- [80] Collinson E., Dainton F. S., Smith D. R., Trudel G. J. and Taruke S., *Discuss. Faraday Soc.*, 64, 1014, 1968.
- [81] Bengough W. I. and Neill T. O., *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1014, 1968.
- [82] Bengough W. I. and Fairservice F. H., *Ibid.*, 61, 382, 1967.
- [83] Dainton F. S. and Tordoff M., *Ibid.*, 53, 499, 1957.
- [84] Dzedziela W. D., Huglin M. B. and Richards R. W., *Eur. Polym. J.*, 11, 53, 1975.
- [85] El-Azmirly M. A., Zahran A. H. and Barakat M. F., *Eur. Polym. J.*, 11, 253, 1975.
- [86] Simon A., Mucklich M., Kunath D. and Heintz G., *J. Polym. Sci.*, 30, 201, 1958.

- [87] Trivedi I. M., Mehta P. C., Rao K. N. and Rao M. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1, 1975.
- [88] Skoog Douglas A., Donald M. West., *Introducción a la Química Analítica*. Reverte, Buenos Aires, 1969.
- [89] Gunzler H., Williams A., *Handbook of Analytical Techniques*, Edited Wiley – VCH, Vol. II, 2001.
- [90] Hatakeyama T. and Quinn F. X., *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
- [91] http://www2.uah.es/cemaeta/analisis_elemental_teoría.htm. Diciembre 2007.
- [92] Masuda S., Minagawa K., Tsuda M., Tanaka M., *Eur. Polym. J.*, 37, 705, 2001.
- [93] Gatica N., Fernandez N., Opazo A., Radic D., *J. Chil. Chem. Soc.*, 51, 1, 2006.
- [94] El-Naggar A. M., El-Salmawi K., Ibraheim S. M. and Zahran A. H., *Polym. Int.*, 38, 125, 1995.
- [95] Miri V., Persyn O., Lefebvre J. M., Seguela R., *Eur. Polym. J.*, 45, 757, 2009.
- [96] El-Naggar A. M., El-Salmawi K., Ibraheim S. M. and Zahran A. H., *Radiat. Phys. Chem*, 49, 287, 1997.
- [97] Hegazy E. A., AbdEl-Rehim H. A., Kamal H., Kandeel K. A., *Nuc. Instr. Methods. Phys. Res. B.*, 185, 235, 2001.
- [98] Chapiro A., *Radiat. Phys. Chem.*, 9, 55, 1977.
- [99] Bucio E., Aliev A., Burillo G., *Polym. Bull.*, 47, 571, 2002.
- [100] Burillo G., Bucio E., Arenas E., Lopez G. P., *Macromol. Mater. Eng.*, 292, 214, 2007,
- [101] Bucio E., Burillo G., *Radiat. Phys. Chem.*, 76, 1724, 2007.
- [102] Ramírez-Fuentes Y. S., Bucio E., Burillo G., *Polym. Bull.*, 60, 79, 2008.

- [103] Ramirez-Fuentes Y. S., Bucio E., Burillo G., *Nuc. Instr. Methods. Phys. Res. B.*, 265, 183, 2007.
- [104] Li X. G.; *Reactive & Functional Polymers*, 42, 53, 1999.
- [105] Lazo L. M., Burillo G.; *Radiat. Phys. Chem.*, 79,1, 2010.
- [106] Ikkala, O., Ruokolainen, J., ten Brinke, G., Torkkeli, M., Serimaa, R., *Macromolecules*, 28, 7088, 1995.
- [107] Inam F., Yan H., Reece M. J. and Peijs T., *Nanotechnology*, 19, 2, 2008.
- [108] Hegazy E. A., Abd El-Rehim, Shawky H. A., *Radiat. Phys. Chem.*, 57, 85, 2000.