



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
PELÍCULAS DE POLIPROPILENO  
INJERTADAS CON DIMETILACRILAMIDA E  
HIDROXIETILMETACRILATO MEDIANTE  
RADIACIÓN GAMMA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA

ERIC ALEXANDER MORALES WIEMER



MÉXICO, D.F.

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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: **SOFIA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA**

**VOCAL:** Profesor: **MARIA TRINIDAD MARTINEZ CASTILLO**

**SECRETARIO:** Profesor: **EMILIO BUCIO CARRILLO**

**1er. SUPLENTE:** Profesor: **JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO**

**2° SUPLENTE:** Profesor: **MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE  
MACROMOLÉCULAS, INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**Dr. EMILIO BUCIO CARRILLO**

**SUSTENTANTE:**

---

**ERIC ALEXANDER MORALES WIEMER**

Este trabajo se desarrolló en el laboratorio de Macromoléculas perteneciente al Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México.

## Agradecimientos

A mis padres, por todo su amor y apoyo incondicional que me han brindado a lo largo de mi vida sin esperar nada a cambio. Todo lo que he obtenido y obtendré es fruto de su trabajo y amor, por lo que siempre estaré agradecido con ustedes.

A mis hermanos, por el amor fraternal, el apoyo incondicional y todas las experiencias que hemos compartido. A pesar de que soy el mayor, día con día aprendo de ustedes y agradezco a mis padres por ustedes.

A mis amigos, porque hemos compartido diversos momentos extraordinarios a lo largo de nuestras vidas y porque me han demostrado que siempre me apoyarán.

A mi novia, por su amor y ser mi motivación para superarme día con día. Las experiencias que hemos vivido juntos siempre me harán sonreír.

A DGAPA, UNAM proyecto PAPIIT IN200208 por el soporte económico otorgado.

Al Dr. Emilio Bucio Carrillo por dedicarme su tiempo y paciencia, transmitirme sus conocimientos y por la ayuda brindada en la realización de este trabajo.

A la Dra. Guillermina Burillo por su conocimiento y experiencia transmitida así como su apoyo a la realización de este trabajo.

Al M. en C. Benjamín Leal y al Fís. Francisco García del ICN por el apoyo técnico para la realización de este trabajo.

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

---

---

<b>1. Objetivos</b> .....	<b>1</b>
1.1 Objetivo general .....	2
1.2 Objetivos particulares .....	2
<b>2. Introducción</b> .....	<b>3</b>
<b>3. Generalidades</b> .....	<b>5</b>
3.1 Polímeros .....	6
3.2 Clasificación de polímeros.....	7
3.2.1 Polímeros según su origen .....	7
3.2.2 Polímeros según su comportamiento térmico.....	8
3.2.3 Polímeros según su estructura.....	8
3.2.4 Polímeros según el tipo de reacción de obtención.....	8
3.3 Estereoregularidad .....	10
3.4 Copolímeros .....	10
3.5 Propiedades térmicas de los polímeros .....	11
3.5.1 Temperatura de fusión .....	11
3.5.2 Temperatura de transición vítrea .....	11
3.5.3 Temperatura de cristalización .....	11
3.6 Radiactividad .....	12
3.7 Radiación.....	13
3.7.1 Radiación alfa .....	14
3.7.2 Radiación beta .....	14
3.7.3 Radiación gamma .....	14
3.7.4 Efecto fotoeléctrico .....	15
3.7.5 Efecto Compton.....	15
3.7.6 Efectos de la radiación en polímeros .....	15
3.8 Modificación de polipropileno.....	16
3.9 Polímeros con respuesta a estímulos externos .....	17

---

---

3.10 Métodos para realizar injertos mediante radiación gamma .....	18
3.10.1 Método directo .....	18
3.10.2 Método directo en presencia de vapor .....	18
3.10.3 Método de pre-irradiación .....	19
3.10.4 Método de pre-irradiación oxidativa .....	19
3.11 Efecto del espesor .....	19
3.12 Fuente de radiación $\text{Co}^{60}$ .....	19
3.13 Caracterización de los injertos sensible de los copolímeros .....	21
3.13.1 Pruebas de hinchamiento.....	21
3.13.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	22
3.13.3 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	23
3.13.4 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR).....	23
<b>4. Desarrollo experimental.....</b>	<b>25</b>
4.1 Material.....	25
4.2 Tratamiento previo del material .....	28
4.2.1 Preparación de las películas de polipropileno .....	28
4.2.2 Purificación del hidroxietil metacrilato (HEMA).....	28
4.2.3 Otros materiales.....	28
4.3 Secuencia experimental.....	28
4.4 Caracterización de las películas.....	30
4.4.1 Caracterización mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	30
4.4.2 Caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	31
4.4.3 Caracterización mediante Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR).....	31
4.4.4 Determinación del tiempo de hinchamiento límite .....	32
<b>5. Resultados y Discusión .....</b>	<b>33</b>
5.1 Síntesis y caracterización de las películas con injerto PP-g-HEMA/DMAAm y PP-g-HEMA.....	34
5.2 Pruebas de hinchamiento .....	39

---

---

5.2.1 Determinación del tiempo de hinchamiento límite .....	39
5.3 Caracterización mediante Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR) .....	41
5.4 Caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	44
5.5 Caracterización mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	47
<b>6. Conclusiones</b> .....	<b>52</b>
<b>7. Referencias</b> .....	<b>54</b>



# CAPITULO 1

## OBJETIVOS

## 1 Objetivos

### 1.1 Objetivo general

Síntesis mediante radiación ionizante y caracterización de los copolímeros de injerto de películas de polipropileno con injertos de hidroxietilmetacrilato y dimetilacrilamida (PP-g-HEMA/DMAAm) y películas de polipropileno con injerto de hidroxietilmetacrilato (PP-g-HEMA).

### 1.2 Objetivos particulares

- 1) Síntesis del copolímero de injerto PP-g-HEMA/DMAAm mediante el método de preirradiación oxidativa, empleando radiación gamma.
- 2) Síntesis del copolímero de injerto PP-g-HEMA mediante el método de preirradiación oxidativa, empleando radiación gamma.
- 3) Encontrar las condiciones óptimas para llevar a cabo la síntesis de los copolímeros anteriormente mencionados.
- 4) Caracterizar los copolímeros de injerto mediante: Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-ATR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA) y pruebas de hinchamiento.

# CAPITULO 2

## INTRODUCCIÓN

## Introducción

Un polímero es una molécula de masa molecular elevada que está formada por muchas unidades más pequeñas llamadas monómeros. Éstos se van repitiendo, formando enlaces unos con otros. El uso y desarrollo de materiales poliméricos ha elevado el valor científico e industrial de éstos. Este interés ha generado que se desarrollen polímeros sintéticos con la finalidad de que éstos tengan aplicaciones biotecnológicas. Dentro del área de estudio de este trabajo centramos nuestra atención en los copolímeros de injerto, haciendo énfasis en los llamados “polímeros inteligentes” debido a su potencial aplicación en biotecnología, inmovilización de biocompuestos, liberación controlada de fármacos, etc.

El término “polímeros inteligentes” se refiere a aquellos sistemas poliméricos que presentan cambios físicos y/o químicos como respuesta a un estímulo externo<sup>1</sup>. Los cambios pueden ser ocasionados por una variación de la temperatura, pH, luz, así como cambios mecánicos. En las últimas décadas se han desarrollado sistemas que combinan dos ó más mecanismos con respuesta a estímulos dentro del mismo sistema polimérico, por citar un ejemplo, el copolímero de injerto (PP-g-4VP)-g-NIPAAm es un sistema polimérico que tiene respuesta a las variaciones en la temperatura y pH<sup>2</sup>.

El polihidroxetilmetacrilato (PHEMA) es una sustancia conocida por su biocompatibilidad<sup>3,4</sup>, su carácter hidrofílico<sup>5-6</sup>, así como por sus características antimicrobianas<sup>7</sup>, todas estas características le brindan un gran potencial en aplicaciones biotecnológicas. Sin embargo, sus propiedades mecánicas son muy pobres, por lo tanto, se busca mejorar éstas al injertarlo en otro material con propiedades mecánicas superiores tales como las que presenta el polipropileno (PP). El polipropileno es un material comúnmente usado en varias aplicaciones biomédicas debido a sus propiedades mecánicas durables, propiedades antimicrobianas así como por su resistencia a cambios en el medio ambiente. Para mejorar las condiciones de injerto así como mejorar la respuesta del sistema a un cambio de temperatura, se utilizó el monómero dimetilacrilamida (DMAAm) que también presenta un carácter hidrofílico<sup>8</sup>.

La síntesis de estos polímeros se llevó a cabo mediante el método de preirradiación oxidativa empleando radiación gamma, usando la fuente de Co<sup>60</sup> que se encuentra en las instalaciones del ICN, UNAM. Esta fuente emite energía ionizante en forma de rayos gamma, los cuales tienen gran penetración en la matriz polimérica y forman peróxidos e hidroperóxidos a lo largo de ésta de manera uniforme. Estos peróxidos e hidroperóxidos al ser calentados forman los sitios activos que son los que fomentan el injerto en la matriz<sup>9</sup>.

La caracterización de este polímero se hizo al hacer análisis de sus propiedades térmicas, la morfología de éste así como las pruebas de hinchamiento.

# CAPITULO 3

## GENERALIDADES

### 3.1 Polímeros

La palabra polímero (del griego *poli*, <<muchos>> y *mero* <<partes>>) es un término acuñado por Jöns Jakob Berzelius en 1833, aunque su definición dista mucho de la actualmente utilizada. Los polímeros son compuestos de alto peso molecular también conocidos como macromoléculas. Estas macromoléculas están constituidas por unidades repetitivas que forman cadenas largas, las cuales están unidas fundamentalmente mediante enlaces covalentes.

En 1839, Charles Goodyear descubrió como transformar la resina polimérica de aspecto gomoso del árbol de caucho en un material fuerte y elástico, por calentamiento con azufre. El caucho vulcanizado revolucionó rápidamente la fabricación de botas, neumáticos para automóviles e impermeables. Este acontecimiento es constantemente mencionado debido a que fue la primera vez que se había logrado el entrecruzamiento de un biopolímero de forma artificial con el propósito de obtener otro más fuerte y estable. En 1860 se logró sintetizar el polietilenglicol, posteriormente fueron el isopreno y el ácido polimetacrílico, en 1879 y 1880 respectivamente.

A principios del siglo XX aparece la figura de Leo H. Baekeland, primer químico que deliberadamente logra la síntesis de un polímero sintético. El polímero llamado baquelita, en honor a su nombre evidentemente, es el producto de la reacción del fenol con el formaldehído. La aceptación de la hipótesis macromolecular se hizo realidad, en gran parte a los esfuerzos de Hermann Staudinger, quien fue el primero en reconocer la existencia de las macromoléculas en forma de cadena.

En 1953 Karl Ziegler descubrió un proceso eficiente para obtener el polietileno a presión atmosférica y temperaturas moderadas. El elemento clave de este proceso era un complejo organometálico que tenía como componentes el  $\text{TiCl}_4$  y grupos alcalinos que contenían Al. Con este proceso se obtiene el polietileno de alta densidad que es más rígido, fuerte y resistente al calentamiento que el polietileno de baja densidad. Esto es debido a que su grado de cristalinidad es mayor ya que el polietileno de baja densidad tiene una estructura lineal.

Poco tiempo después del descubrimiento del polietileno de alta densidad, Giulio Natta utilizó un complejo organometálico, que con la posteridad sería conocido como el catalizador Ziegler-Natta. Este catalizador se obtiene al añadir una solución de  $\text{TiCl}_4$  a una solución de  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al}$  (trietil aluminio). Esta mezcla se calienta ca. una hora. Utilizando este catalizador la polimerización produce dos tipos de PP; uno esencialmente amorfo, elástico y otro con una alta cristalinidad, lo cual lo hace más rígido, fuerte y resistente al calentamiento. El polipropileno amorfo tiene una estructura atáctica (del griego <<sin orden>>) *i.e.* que los grupos laterales están situados al azar a lo largo de la cadena. El polipropileno de estructura isotáctica tiene un punto de fusión ca.  $170^\circ\text{C}$ .

El descubrimiento de la tacticidad y la estereoespecificidad en los polímeros fue un punto de inflexión en la química de polímeros. Con esto se pudo tener un control estereoquímico de la polimerización. Este descubrimiento revolucionario en la industria química les otorgó a Ziegler y Natta el premio Nobel en 1963.

Dentro del campo de las fibras sintéticas se venían desarrollando experimentos desde el siglo XIX pero fue en 1930, cuando el químico Wallace Hume Carothers, quien trabajaba para Du Pont, logró sintetizar la primera fibra sintética a partir del ácido adípico y la heximetilendiamina. El producto al cual Carothers nombró Nylon es una fibra que tiene un filamento similar al de la seda natural. En un principio fue un material utilizado con propósitos bélicos pero una vez finalizada la guerra, fue el sustituto de la seda natural en la industria textil. El origen del nombre de este producto es incierto pero existe la versión que el nombre Nylon hace alusión a la frase "Now you lose old Nipon". Posteriormente otros químicos de Du Pont fueron los que sintetizaron el politetrafluoroetileno, comúnmente llamado Teflón. Este material se obtiene a partir del monómero que resulta de sustituir los cuatro hidrógenos del etileno por átomos de flúor. El Teflón es un material que es insoluble en la gran mayoría de líquidos, un excelente aislante térmico y muy resistente al calor, es por ello, que una de sus aplicaciones es como recubrimiento de los sartenes.

Desde el descubrimiento de Goodyear, la sociedad se ha visto rodeada por estos materiales sintéticos: ropa de Nylon y poliéster, alfombras hechas de polipropileno, coches con componentes plásticos de poliuretano y ruedas de caucho sintético; por otra parte los polímeros biocompatibles han llamado la atención recientemente debido a que corazones y otros órganos son hechos con polímeros de siliconas.

### **3.2 Clasificación de polímeros**

Existen varias formas de clasificar a los polímeros y las más recurrentes en la literatura son las siguientes:

- Origen
- Comportamiento Térmico
- Estructura
- Tipo de reacción para su obtención

#### **3.2.1 Polímeros según su origen**

Dentro de esta categoría se hace la distinción entre polímeros de origen natural, artificial y sintético.

- ❖ Polímeros naturales, macromoléculas presentes en la naturaleza, ya sea en el reino animal como en el vegetal. Algunos ejemplos de estos son los

ácidos nucleicos ADN y ARN, las proteínas como la queratina y los polisacáridos como la celulosa.

- ❖ Polímeros artificiales, son el producto de una modificación química a algún polímero natural. Un ejemplo de éstos es la nitrocelulosa.
- ❖ Polímeros sintéticos, producto de reacciones de polimerización controladas por el hombre. Ejemplos de éstos son el polipropileno, politetrafluoroetileno, poliestireno, Nylon, etc.

### 3.2.2 Polímeros según su comportamiento térmico

En esta categoría se hace la distinción entre polímeros termoplásticos y termoestables.

- ❖ Polímeros termoplásticos, éstos se caracterizan por tener una excelente capacidad para la deformación elástica. Esto lo que quiere decir es que conservan sus características al ser fundidos ó congelados. Ejemplos de éstos son el caucho ó las siliconas.
- ❖ Polímeros termoestables, también conocidos como termofijos. Son materiales que al fundirse se descomponen ó en caso contrario, no se funden.

### 3.2.3 Polímeros según su estructura

Dentro de esta categoría se puede decir que hay dos subcategorías. Una donde se hace la diferencia entre polímeros de tipo lineal, ramificados y entrecruzados. La otra se hace según su configuración, esto es, su estructura isotáctica, sindiotáctica ó atáctica. Más adelante se hace una explicación a fondo de estas estructuras.

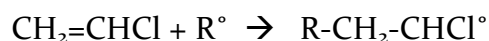
### 3.2.4 Polímeros según el tipo de reacción de obtención

Se hace una división en dos grandes grupos: polímeros de adición y polímeros de condensación.

- ❖ Polimerización por adición, en este tipo el mecanismo es de reacción en cadena con tres etapas bien diferenciadas:
  - a) Iniciación
  - b) Propagación
  - c) Terminación

Dentro de esta clase de polímeros, según el mecanismo por el que ocurre la adición, hay tres tipos:

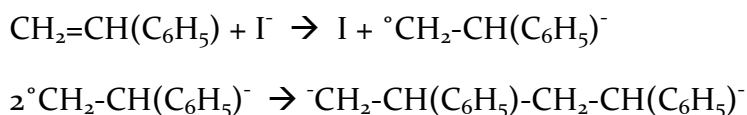
- I) Radicales libres. Este tipo de polimerización se da por la ruptura de un doble enlace al entrar en contacto con un radical libre.



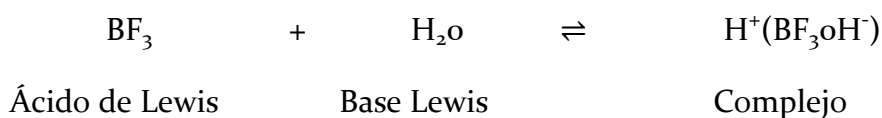


II) Iónica. Dentro de este tipo se debe de hacer la distinción entre la polimerización catiónica y la aniónica, evidentemente dependiendo de la carga del ión.

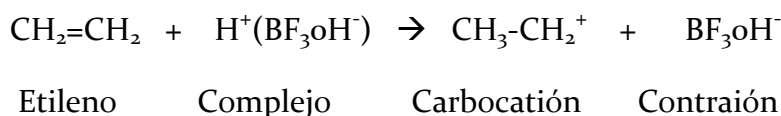
II.i) Aniónica, en este caso la ruptura del doble enlace tiene lugar por la formación de un ión-radical que luego, por recombinación, da lugar a un di-ión



II.ii) Catiónica, en este caso es necesario el empleo de un complejo catalizador que va a ser el responsable de la cesión de un protón al monómero dando lugar a la formación de un ión carbonio:



El ión carbonio en presencia de un monómero cualquiera da lugar a la siguiente reacción:



El carbocación formado reacciona con otro monómero adicionándolo y formándose así otro ión carbonio pero de mayor tamaño. Este proceso continúa hasta que tenga lugar algún proceso de terminación de la cadena.

III) Coordinada. Este tipo de polimerización se lleva a cabo empleando catalizadores heterogéneos (tipo Ziegler-Natta) que, en general, son complejos entre haluros de metales de transición y compuestos del tipo del trietil aluminio.

- ❖ Polimerización por condensación, este mecanismo de reacción es completamente diferente al de adición. En primer lugar, en estas polimerizaciones no hay etapas de iniciación ni de terminación; los monómeros empiezan a reaccionar todos por sí mismos hasta el agotamiento. Por otra parte, en el mecanismo de adición el peso molecular está controlado por la competencia entre propagación, iniciación y terminación, y es aproximadamente constante a lo largo de la polimerización, mientras que ahora el peso molecular crece constantemente con la conversión. Se puede decir que

lo polimerización por condensación es una serie sucesiva de reacciones entre monómeros.

### 3.3 Estereoregularidad

La tacticidad de una macromolécula es una característica relacionada con la configuración de sus unidades repetitivas. Como ya se ha mencionado antes, existen tres tipos de configuración ó orden de estructura que son: sindiotático, isotático y atático. En la práctica no existen tipos iso y sindiotáticos puros, por lo que todos los polímeros presentan una porción atáctica.

El grado de cristalinidad, i.e., la fracción de material cristalino puede ser determinado por la difracción de rayos-X, medición de densidad ó por un análisis diferencial térmico.

### 3.4 Copolímeros

Cuando un polímero se forma por medio de uniones de un mismo monómero, se le conoce como homopolímero. Un copolímero es una macromolécula compuesta por dos ó más unidades repetitivas distintas. Estas combinaciones de monómeros se realizan para modificar las propiedades de los polímeros y de esta forma ampliar la gama de aplicaciones de los materiales. Los copolímeros se pueden clasificar según la conformación de su estructura:

➤ Copolímeros Alternantes

Es la representación de un sistema sindiotático, lo que quiere decir que las unidades monoméricas siguen un orden específico en la cadena estructural.

➤ Copolímeros al azar

Representación de un sistema atático, lo que quiere decir que las unidades monoméricas que constituyen al polímero no tienen un orden estructural alguno.

➤ Copolímeros de bloque

En este caso se presentan uniones del mismo monómero, a lo cual se le conoce como bloques y este abruptamente es interrumpido el bloque del otro copolímero.

➤ Copolímeros de injerto

Se obtiene un copolímero de injerto cuando un polímero se injerta en una matriz polimérica. Una característica que ha llamado la atención es que estos materiales presentan las propiedades de los polímeros que lo componen. Para llevar a cabo la síntesis de un copolímero de injerto se requiere la formación de sitios activos en la matriz polimérica en presencia de un monómero polimerizable.

### 3.5 Propiedades térmicas de los polímeros

Los materiales poliméricos contienen en su estructura porciones amorfas y cristalinas, las cuales al ser sometidas al calor sufren modificaciones en sus propiedades térmicas debido a la vibración molecular, provocando que los materiales dejen de ser rígidos y sean más flexibles. En el caso de los polímeros, se identifican las temperaturas de fusión ( $T_m$ ), transición vítrea ( $T_g$ ) y cristalización ( $T_c$ ).

#### 3.5.1 Temperatura de fusión ( $T_m$ )

Temperatura a la cual el material polimérico pasa del estado sólido a líquido, las cadenas poliméricas se deslizan y se separan cuando un flujo viscoso. Esta temperatura sólo se presenta en polímeros cristalinos ó en su caso, corresponde a la porción cristalina del polímero.

Al someter un polímero a calor, éste incrementa su temperatura hasta llegar al punto de fusión, en el cual la temperatura se mantiene constante hasta que el polímero se funde por completo. Después de este punto la temperatura sigue incrementándose. La explicación a este fenómeno que ocurre en el punto de fusión es que el sistema requiere más energía y a esta energía se le conoce como calor latente de fusión.

#### 3.5.2 Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )

Es la temperatura a la cual se observa que un material pasa del estado vítreo a un estado elástico, este cambio corresponde a la porción amorfa del polímero. El material al ser calentado aumenta su temperatura y cuando se alcanza la  $T_g$ , se observa que la temperatura sigue aumentando pero no con la misma velocidad.

#### 3.5.3 Temperatura de cristalización ( $T_c$ )

Es la temperatura a la cual se observa una liberación de energía por parte del sistema. Ocurre a temperaturas superiores a la  $T_g$  y lo que sucede es que el polímero adquiere mayor movilidad por lo que las cadenas no permanecen en la misma posición. Al alcanzar esta temperatura, el material ha ganado suficiente energía para tener una

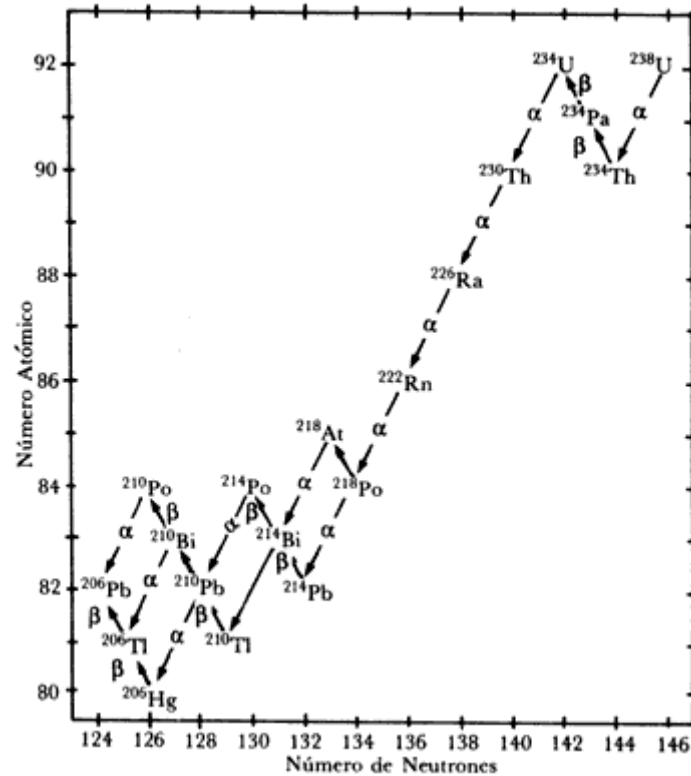
posición ordenada conocida como cristal. Al adquirir esta posición, el cristal libera energía por lo cual se dice que se trata de una transición exotérmica.

### 3.6 Radiactividad

Es un fenómeno por el cual algunas sustancias ó elementos químicos son capaces de emitir partículas de manera espontánea. Usualmente se debe a la desintegración de un núcleo atómico, el cual busca alcanzar una configuración más estable. A esta transición se le conoce como decaimiento radiactivo. Existen átomos inestables en la naturaleza, a los cuales se les dice que son naturalmente radiactivos.  $C^{14}$ ,  $K^{42}$ ,  $Rn^{222}$ ,  $U^{235}$ ,  $U^{238}$ ,  $Th^{232}$  son algunos ejemplos de átomos radiactivos que se encuentran en la naturaleza. Además de estos llamados átomos naturalmente radiactivos, se pueden producir átomos radiactivos al hacer interactuar un núcleo atómico con una partícula ó con radiación electromagnética, obteniendo así un núcleo inestable. Esto es generalmente realizado en reactores nucleares ó aceleradores de partículas.

En 1896 Antoine Henri Becquerel trabajaba con materiales fosforescentes, estos materiales brillaban en la oscuridad después de haber sido expuestos a la luz. Becquerel sospechaba que existía cierta relación entre la fosforescencia y los rayos X. Al probar con sales de uranio, descubrió que éstas dejaban manchas negras en las placas. Becquerel recibió el premio Nobel en 1903 por este trabajo, este premio lo compartió con los esposos Curie. Los esposos Curie encontraron otras sustancias radioactivas como el torio, polonio y radio. Marie dedujo que la radiactividad era una propiedad atómica ya que la intensidad de radiación emitida dependía de la cantidad existente del material radiactivo. Dentro de sus trabajos, descubrieron los elementos polonio y radio; polonio fue nombrado de esta forma en honor al país de origen de Marie, Polonia evidentemente.

La actividad radiactiva del elemento  $U^{238}$  es explicada mediante el uso de series de decaimiento, tal como la siguiente figura:



Todos los decaimientos se rigen por medio de cinéticas de primer orden, esto significa que la velocidad de decaimiento radiactivo en cualquier tiempo  $t$  considerado está dada por la siguiente ecuación:

Velocidad de decaimiento en el tiempo  $t = \lambda N$

Donde:

$\lambda$  = Constante de velocidad del primer orden

$N$  = Número de núcleos radiactivos para el tiempo  $t$

La vida media  $t_{1/2}$  de un decaimiento radiactivo es el tiempo requerido para que la actividad de los materiales radiactivos disminuya a la mitad de valor inicial. La vida media para una reacción de decaimiento está dada por la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0.693 / \lambda$$

Donde:

$\lambda$  = Coeficiente de decaimiento

### 3.7 Radiación

Este término se refiere a la propagación de ondas y partículas a través del espacio e incluye tanto la radiación electromagnética así como las radiaciones de partículas

atómicas y subatómicas. La radiación electromagnética tiene un amplio y continuo espectro de energía que incluye la luz visible, las ondas de radio, microondas, rayos gamma, infrarrojos y rayos UV. Toda la radiación electromagnética viaja a la velocidad de la luz. La radiación de partículas incluye partículas alfa y beta, neutrones, protones e iones pesados. La velocidad y energía de la radiación de partículas depende de la fuente de radiación y de la subsecuente interacción de la partícula con la materia.

Los términos “radiación ionizante” ó “radiación de alta energía” usualmente son utilizados para describir un vasto número de diferentes tipos de radiaciones, de las cuáles algunas son rayos de partículas con carga que ionizan directamente las moléculas del medio irradiado, sin embargo, los mismos términos son utilizados para describir otro tipo de radiaciones tales como los fotones ó de partículas sin carga de rápido movimiento, las cuáles no producen una ionización directamente pero son capaces de transferir su energía a partículas con carga que a su vez serán expulsadas de las moléculas absorbentes con lo que se crean pistas secundarias ionizantes. Este segundo grupo comprende ondas electromagnéticas de alta energía (Rayos X y gamma) y neutrones. De acuerdo a la definición, las radiaciones “ionizantes” son capaces de producir iones de forma directa ó indirecta en un medio compuesto de elementos comunes tales como el agua y el aire. Esto implica que la energía de radiación es mayor que los potenciales de ionización del  $N_2$ ,  $O_2$  ó  $H_2O$ , i.e.ca 10 a 15 eV. Esto define el límite inferior del rango de energía que cubren las radiaciones de alta energía.

Dentro de las llamadas radiaciones ionizantes, las principales son alfa, beta y gamma.

### **3.7.1 Radiación alfa**

Es un flujo de partículas compuestas por dos neutrones y dos protones, pueden ser considerados como núcleos de helio. Este tipo de decaimiento se presenta en elementos pesados. Este tipo de radiación es poco penetrante pero muy ionizante. Este tipo de radiación puede ser detenida por barreras muy delgadas, incluso por hojas de papel.

### **3.7.2 Radiación beta**

Es un flujo de electrones resultantes de la desintegración de los neutrones del núcleo. Las partículas beta pueden tener carga positiva ó negativa; a una partícula beta positiva también se le conoce como positrón y a una partícula beta negativa se le conoce como negatrón. Las partículas beta son mucho más penetrantes que las partículas alfa, sin embargo, su poder ionización es menor. Este tipo de radiación puede ser detenida por una hoja de aluminio.

### **3.7.3 Radiación gamma**

Estos rayos son ondas electromagnéticas de la misma naturaleza que la de la luz visible ó ultravioleta pero con una longitud de onda más corta. La “energía efectiva” es aproximadamente equivalente a la mitad del pico de energía. Los rayos gamma son idénticos a los rayos X sólo que el primer término es el usado para las radiaciones electromagnéticas emitidas por el núcleo de un isótopo radiactivo natural ó artificial. Los rayos gamma de un núcleo particular suele ser emitidos a diferentes frecuencias. Sin embargo, cierto número de isótopos ofrecen un espectro simple de rayos gamma. Por ejemplo, el  $\text{Co}^{60}$  ofrece dos líneas de intensidad constante en 1.17 y 1.33 MeV. Dentro de todos los isótopos radiactivos,  $\text{Co}^{60}$  es por mucho la fuente de rayos gamma más usada en estudios de química de radiaciones. La importancia práctica de este isótopo se debe en parte a la facilidad de su preparación y a su relativamente larga vida media y en parte a que la fuerza de penetración del haz de rayos gamma emitido es similar a otra fuente importante de rayos gamma, el  $\text{Ra}^{226}$ . Este tipo de radiación es la más penetrante y puede ser bloqueada sólo por varias capas de concreto ó agua.

#### 3.7.4 Efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico ocurre cuando un fotón interactúa con un electrón de la materia de las capas internas del átomo y le cede toda su energía arrancándolo de su órbita desapareciendo el fotón original. El electrón adquiere toda la energía del fotón en forma de energía cinética convirtiéndose en proyectil provocando ionización y excitación de la materia. El lugar vacante es ocupado por otro electrón, procedente de una capa superior; dado que éste posee mayor energía la diferencia se emite como radiación electromagnética.

#### 3.7.5 Efecto Compton

Es la difusión de fotones debida a las interacciones entre la materia y radiación electromagnética. Un fotón de rayos X ó gamma de longitud de onda  $\lambda$  colisiona con un electrón de las capas más externas provocando la emisión de un electrón llamado “de retroceso” y de un fotón de longitud de onda  $\lambda^*$ .

#### 3.7.6 Efectos de la radiación en los polímeros

Al viajar la radiación en el vacío, esta se mueve de modo indefinido, mientras que al viajar en algún medio, es absorbida por el mismo. Al entrar en contacto con la materia, uno de los efectos más obvios de la radiación ionizante es la formación de iones, sin embargo, con cierta cantidad de radiación se consigue excitar los electrones moleculares sin que éstos se separen de su matriz. Los efectos más importantes y observados en polímeros irradiados son el entrecruzamiento y la degradación. En este punto, cabe destacar que no se considera el injerto ya que éste depende de que exista otro monómero.

- ❖ Entrecruzamiento, es la formación de enlaces intermoleculares de las cadenas de un polímero. Esto ocurre en los carbonos primarios ó aquellos que tengan un átomo de hidrógeno. El mecanismo convencionalmente aceptado es el rompimiento del enlace C-H sobre una cadena, seguido por la ruptura de otro enlace C-H de alguna cadena vecina, con ello formándose el entrecruzamiento de cadenas e hidrógeno molecular. El grado de entrecruzamiento es proporcional a la dosis de radiación.
- ❖ Degradación, es un proceso opuesto al entrecruzamiento, en la degradación lo que ocurre es que se rompen los enlaces C-C. Por lo tanto, las cadenas se separan y se disminuye su peso molecular.

Se ha observado que dentro del mismo polímero se presenta tanto el efecto de entrecruzamiento como degradación. Para definir el tipo de efecto que sufre el polímero en cuestión, se considera que efecto es el que se presenta más.

Los electrones que son expulsados por moléculas de un medio irradiado pierden su energía cinética al ir ionizando y excitando otras moléculas a lo largo ó cerca de su trayectoria. El destino de los electrones térmicos en un medio condensado es todavía un asunto de discusión. Hay dos procesos principales por los cuales un electrón pierde su libertad, a saber la combinación con un ion positivo (catión) ó al ser atrapado por una molécula neutra. Estos dos procesos compiten y sus probabilidades relativas son determinadas por la estructura química del sistema irradiado. Se ha encontrado que sólo los electrones de baja velocidad pueden ser atrapados por moléculas neutras. Ahondando en el tema, este proceso sólo ocurre con moléculas que tengan valencia libre. El oxígeno es un típico compuesto que puede actuar como una trampa eficiente de electrones.

### 3.8 Modificación de polipropileno

El polipropileno (PP) es una resina poliolefínica cristalina con propiedades termoplásticas. Este polímero asume una posición especial por su estructura isotáctica. El polímero denominado isotáctico (del griego *iso*, <<mismo>> y *tactic*, <<orden>>) tiene los grupos laterales principalmente al mismo lado de la cadena polimérica. La producción a gran escala del PP inició en 1957 y desde esa época la demanda del producto ha sido alta.

Polipropileno (PP) es comúnmente usado en varias aplicaciones biomédicas así como en el tratamiento apropiado de superficies. Esto se debe a que el PP puede ser modificado al incorporarle grupos funcionales a través de métodos de copolimerización de injerto sin que se afecten las propiedades del PP. PP es considerado como un material bio-compatibile dado que tiene propiedades



antimicrobianas. PP es uno de los materiales comúnmente usados como suturas que presentan bio-estabilidad debido a su óptima fuerza de tracción y sus bajos niveles de reacción con los músculos comparados a otras suturas.

### 3.9 Polímeros con respuesta a estímulos externos (“polímeros inteligentes”)

Recientemente, una parte importante de una investigación realizada en el campo de los polímeros se ha enfocado en conocer a fondo la estructura y las propiedades físicas de los polímeros en respuesta a señales externas. Las estructuras y las funciones de esos materiales, denominados “inteligentes”, son controladas por su respuesta a las condiciones de los alrededores, tales como el pH, campo eléctrico, luz, especies químicas y temperatura. Los polímeros con respuesta a estímulos son definidos como polímeros que sufren cambios abruptos tanto químicos como físicos en respuesta a pequeños cambios en las condiciones de los alrededores. Los polímeros termo-sensibles han generado mucho interés debido a su comportamiento “inteligente” y reversible en respuesta a un gradiente de temperatura. Tal comportamiento, por un lado, es de gran importancia para una investigación básica y teórica, y por otro lado, pueden ser utilizados para formar materiales inteligentes de nano ó micro dimensiones, tales como geles, micelas ó cápsulas. Estos materiales en diferentes formatos físicos han demostrado una capacidad de absorción y liberación para drogas, proteínas, nanopartículas y DNA's bajo una modulación de temperatura, fuerza iónica, valores de pH, solventes e incluso luz. Los polímeros termo-sensibles están formados por un grupo hidrofóbico y por un hidrofílico. Los polímeros termosensibles exhiben una LCST (Temperatura inferior crítica de solución). Estos polímeros son solubles en agua por debajo de la LCST pero por encima de ésta, lo dejan de ser.

Es posible incrementar la funcionalidad de las partículas del microgel al encontrar el balance adecuado entre los co-monómeros hidrofóbicos e hidrofílicos.

Los hidrogeles sensibles a la temperatura/pH generan mayor interés que polímeros lineales de las mismas características para sistemas de liberación de fármacos. Esto debido a que exhiben un cambio de fase muy drástico como por ejemplo de volumen en respuesta al pH así como a la temperatura, lo que permite que el fármaco sea liberado en cuanto haya un cambio en estas variables. Injertos en copolímeros pueden ser alcanzados mediante radiación ionizante, rayos UV ó iniciadores químicos. La síntesis de este tipo de injertos fue estudiada por Magat y Chapiro, éste último ahondó en el tema. Con un polímero y un monómero en solución sin aditivos, las características de la densidad de la superficie, profundidad y peso molecular de las cadenas laterales pueden ser moduladas dependiendo de las condiciones del injerto. Por lo tanto, estos métodos se vuelven muy interesantes para correlacionar el comportamiento del material en contacto con la sangre u otros biomateriales.

### 3.10 Métodos para realizar injertos mediante radiación gamma

Cuando un material polimérico es irradiado, se excitan las moléculas, las cuales forman los radicales libres, que conducen a numerosos procesos químicos, como la obtención de los copolímeros de injerto. Existen diferentes métodos para obtener injertos mediante radiación: Método directo, directo con vapor, pre-irradiación y pre-irradiación oxidativa.

#### 3.10.1 Método directo

En este método, el polímero es irradiado en contacto con el monómero, que puede ser un gas, vapor, líquido ó estar en una solución. La irradiación produce radicales libres en la matriz polimérica, principalmente macroradicales, que son los que pueden iniciar el injerto en el polímero y la homopolimerización. Si el polímero tiene una tendencia al entrecruzamiento (PP, PE, PS, PVC, PAN, etc.) se forma un injerto de polímero pero cuando el polímero tiene una escisión de cadena (PTFE, polisobutileno, celulosa, polimetilmetacrilato y todos esos polímeros que contengan átomos de carbono tetrasustituídos en la cadena principal), el proceso puede resultar además en una formación de copolímeros, pero esto es debido a que la degradación de polímeros requiere de mayores dosis de absorción que los procesos de injerto. Este método presenta un problema de homopolimerización debido a que la irradiación también genera radicales en los monómeros que inician la homopolimerización.

Injertos de radiación predominan si el rendimiento radioquímico de formación de radicales del monómero es considerablemente menor al de la matriz polimérica. Algunas técnicas pueden ser usadas para reducir ó eliminar la formación de homopolímeros, como por ejemplo la adición de un inhibidor al monómero como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ; la homopolimerización también puede ser evitada si la radiación del injerto se lleva a cabo a bajas temperaturas, cuando la energía de activación para la homopolimerización es mayor que la de la reacción del injerto.

#### 3.10.2 Método directo en presencia de vapor

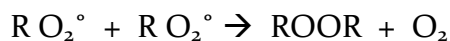
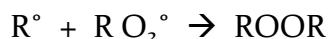
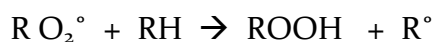
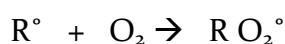
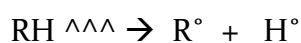
En este método se debe de emplear una ampolla diseñada de tal forma que la película que va a ser irradiada no entra en contacto con el monómero en solución. Previamente se debe eliminar el oxígeno presente en el sistema, para después colocar la ampolla en un molde de plomo, el cuál únicamente cubre el monómero en solución pero deja expuesta la película a la radiación directa. En este método, se incide en la película la radiación ionizante formándose así los macroradicales que son los que fomentarán el injerto al entrar en contacto con los vapores del monómero.

### 3.10.3 Método de pre-irradiación

La matriz polimérica es irradiada en ausencia del aire (bajo vacío u otras condiciones como atmósfera inerte). El injerto se inicia por los macroradicales atrapados en el polímero irradiado y por ende la homopolimerización no ocurre. Las desventajas de este método es la posible degradación de la película polimérica debido a que la dosis es mayor que en el método directo. En este método existe una dependencia significativa con la temperatura de reacción y cristalinidad del polímero; esta dependencia es debido a que la concentración de los macroradicales es mayor que la cristalina que en un polímero amorfo.

### 3.10.4 Método de pre-irradiación oxidativa

Este método involucra la pre-irradiación del polímero pero en presencia del aire ó el oxígeno. Esto permite que los macroradicales formados se conviertan en peróxidos y/ó hidroperóxidos. Al calentar el polímero irradiado estos peróxidos van a formar los radicales P-O°, que son los sitios activos para el injerto en el polímero.



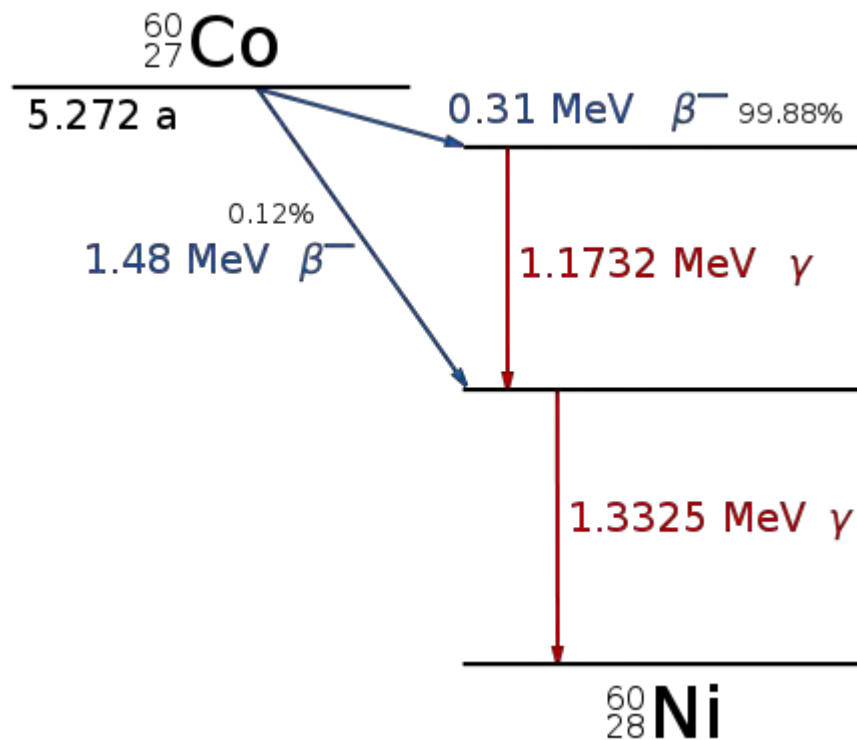
Una ventaja del método con los peróxidos es la posibilidad de poder almacenar el polímero irradiado antes de llevar a cabo el injerto. Algunas de las desventajas son que el radical hidroxilo (OH°) induce la homopolimerización y que el método de pre-irradiación requiere de dosis más altas de radiación que el método directo.

## 3. 11 Efecto del espesor de la película

El incremento del injerto en el proceso de copolimerización depende de la difusión del monómero en la película. Este efecto es inversamente proporcional al espesor de la película, esto es que a mayor espesor menor será la velocidad del injerto.

## 3.12 Fuente de radiación Co<sup>60</sup>

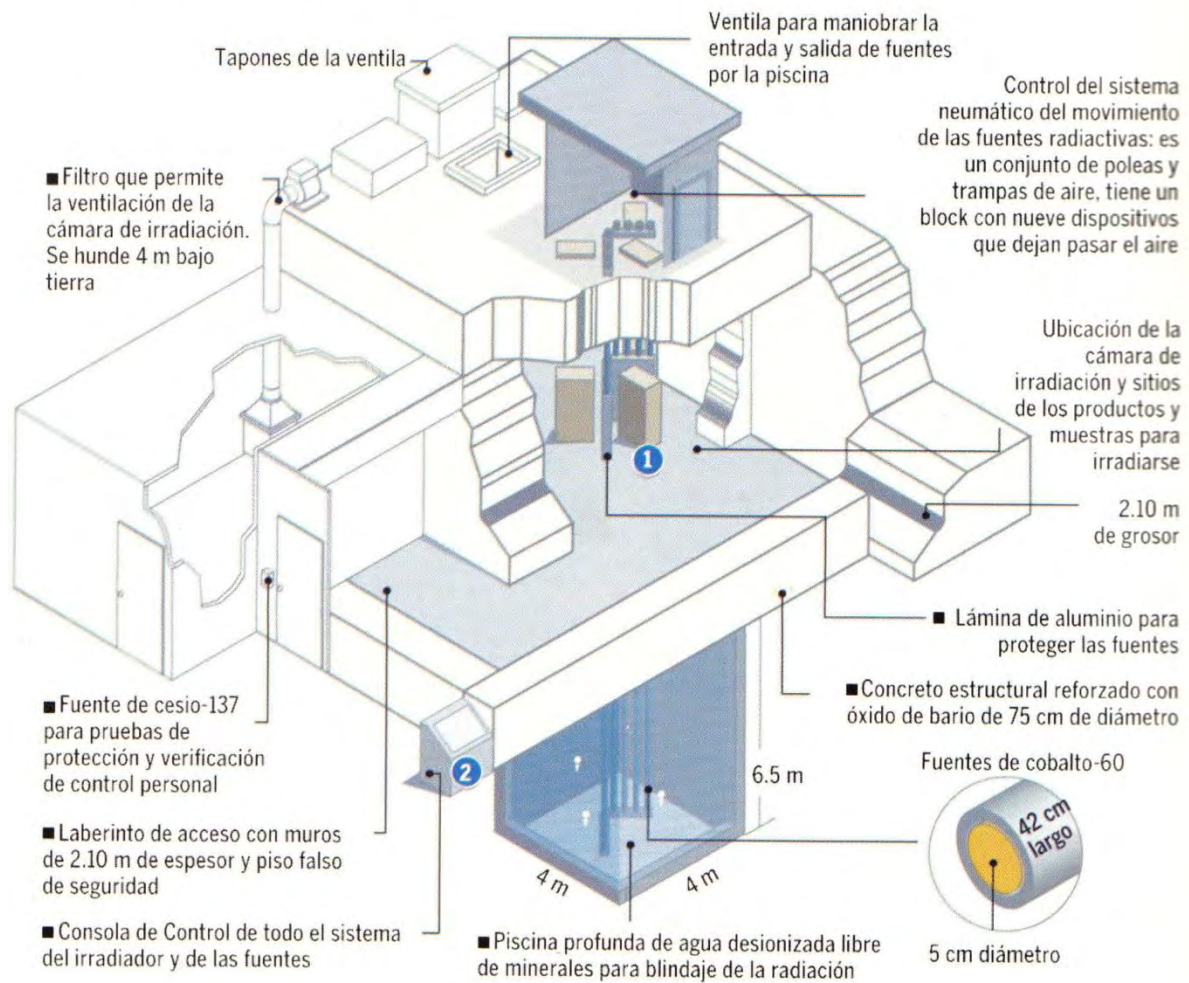
El Co<sup>60</sup> es un radioisótopo que se caracteriza por emitir energía rayos gamma; es obtenido a partir de la exposición del cobalto 59 a un flujo de neutrones. ICN UNAM, cuenta con una fuente de Co<sup>60</sup> (Gamma Beam 651 PT, Nordion International Inc.)



La unidad utilizada en el sistema internacional de unidades (SI) para la dosis de radiación absorbida es el gray Gy, el cual define la energía depositada por unidad de masa independientemente del material irradiado,  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} = 100 \text{ rad}$ . Para la actividad radiactiva ó desintegración nuclear la unidad utilizada en el SI es el Curie Ci,  $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10}$  núcleos por segundo ó  $3.7 \times 10^{10}$  Becquerel Bq.

## Estructura BLINDADA

Aquí se localiza, desde 1986, el irradiador GAMMABEAM 651-PT de alta intensidad y dosis variable



Fuente: Dr. Epifanio Cruz Zaragoza del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM

### 3.13 Caracterización de los inertos sensibles de los copolímeros

Los principales métodos de la caracterización del pH y la sensibilidad térmica de las películas poliméricas son descritas.

#### 3.13.1 Pruebas de hinchamiento

El equilibrio al hinchamiento de los geles, en agua destilada es determinado por el hinchamiento de las muestras secas de los polímeros con injerto por diferentes periodos. Estas muestras se pesan a diferentes periodos de tiempo en una balanza analítica hasta que se observe que se ha alcanzado el peso máximo y que éste sea constante. El grado de hinchamiento de las películas es calculado de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$S(\%) = [(S_f - S_i)/S_i] \times 100$$

Donde  $S_f$  y  $S_i$  son las masas de las películas hinchadas y secas respectivamente.

### 3.13.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El DSC proporciona una gran precisión en la determinación del calor de reacción así como en el orden de reacción. Una ventaja adicional es que requiere muy poca cantidad de monómero para hacer un estudio completo del proceso de polimerización. El DSC se basa en el principio de que generalmente todos los materiales sufren cambios en su estado físico ó en su composición química cuando se varía su temperatura adecuadamente.

El funcionamiento de este equipo es que introduce un sistema externo que proporciona la cantidad de calor necesaria para igualar las temperaturas (la cantidad de calor sería igual a la absorbida ó desprendida por la muestra) y lo que se mide es el aporte de cantidad de calor.

Un equipo de DSC consiste de dos platillos, en uno de ellos se coloca la muestra del material polimérico que se desea analizar. El otro platillo es de crisol y es el de referencia. Cada platillo se encuentra sobre la parte superior de un calefactor. El equipo controla los calefactores y estos platillos son calentados a la velocidad de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  bajo una atmósfera de nitrógeno.

De los experimentos realizados en el DSC se pueden obtener propiedades como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) así como la temperatura de fusión ( $T_m$ ).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica comúnmente utilizada para la determinación de la  $T_g$  de sistemas poliméricos debido a la mínima cantidad de material requerido y a la precisión y confiabilidad de los resultados. La  $T_g$  es la temperatura a la cual el material pasa de un estado vítreo a un estado más elástico. Este cambio no ocurre repentinamente sino que se presenta en un rango determinado, por lo cual elegir una  $T_g$  resulta complicado. Por lo tanto, se determina el punto intermedio de ese rango de temperaturas como la  $T_g$ .

Por otro lado, cuando se alcanza la temperatura de fusión del material  $T_m$ , los cristales terminan por separarse completamente, es decir, se funden. Para llevar a cabo esta fusión, los cristales requieren de absorber calor para poder hacerlo, es decir, la fusión es una transición endotérmica. La fusión sólo se presenta en aquellos polímeros capaces de formar cristales mientras que aquellos polímeros amorfos, es decir atácticos, no la presentan.

### 3.13.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Con esta técnica se puede observar la resistencia térmica del material con respecto a la temperatura, esto lo logra al medir la variación de masa de un compuesto respecto al incremento de la temperatura. Se reporta la pérdida de peso respecto al incremento de temperatura, la pérdida de peso que usualmente es la reportada es la de 10 %. La muestra es calentada con una velocidad constante de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  bajo una atmósfera de nitrógeno.

El funcionamiento de este equipo es que al ir calentando el material, cualquier cambio en la masa de éste, origina un desequilibrio en el brazo de la balanza y este cambio a su vez provoca un cambio en la trayectoria del haz luminoso. La corriente resultante se amplifica y se registra, además de alimentar la bobina del galvanómetro, haciendo que el haz regrese a su posición inicial.

El equipo consta de una balanza analítica, un horno, un mecanismo de control y programación de la temperatura del horno, un registrador y un equipo opcional para trabajar en vacío ó en atmósfera a presión controlada.

### 3.13.4 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR)

Con esta técnica se puede conocer la estructura molecular del analito, esto se puede realizar conociendo previamente la absorptividad asociada al tipo de enlace correspondiente, ya que cada compuesto químico tiene asociado un espectro infrarrojo característico, en el cual los máximos de absorción corresponden a determinadas energías de vibración de los enlaces químicos presentes (tensión, flexión y torsión). Por lo tanto, también sirve para distinguir grupos funcionales.

La radiación infrarroja en el rango de  $10000\text{-}100\text{ cm}^{-1}$  es absorbida y convertida por una molécula a energía de vibración molecular. Esta absorción puede ser cuantificada y la longitud de onda de absorción depende de las masas relativas de los átomos, la fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos.

Los espectros de infrarrojo de las muestras analizadas ó analitos pueden ser registrados en modo de transmitancia ó absorbancia. Existen dos tipos de vibración molecular: estiramiento y torsión. Un estiramiento es un movimiento a través del enlace tal que la distancia interatómica se incrementa ó decrece mientras que una torsión es el cambio de ángulo entre enlaces con un átomo en común.

La formación del copolímero de injerto se puede comprobar mediante espectroscopia de infrarrojo comparando los espectros de la matriz polimérica con los del copolímero de injerto. El copolímero de injerto debe de mostrar señales adicionales (estiramientos y torsiones) debidas a los grupos químicos pertenecientes a las cadenas injertadas en la matriz polimérica.



# CAPITULO 4

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

## 4.1 Material

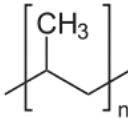
Para llevar a cabo la síntesis del PP-g-HEMA/DMAAm y del PP-g-HEMA, se necesitaron los siguientes compuestos químicos:

### Metanol

Fórmula química:	CH <sub>3</sub> OH	
Número CAS:	67-56-1	
Peso molecular:	32g/gmol	
Pureza:	99.9%	CH <sub>3</sub> OH
Densidad:	0.86 g/mL	
Estado físico:	Líquido	
Punto de ebullición:	65 °C a 1 atm	
Toxicidad:	No ingerir, no inhalar	

Adquirido de Reactivos Químicos Meyer

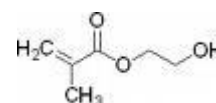
### Polipropileno

Fórmula química:	(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>	
Número CAS:	9003-07-0	
Temp. Transición vítrea:	Varía de -30 a 45 °C (HACER DSC)	
Temp. de cristalización:	99.9%	
Temp. de fusión:	168.94 °C	
Estado físico:	Sólido	
Área de película:	65 °C a 1 atm	
Espesor de película:	No ingerir, no inhalar	
Toxicidad:		

## Adquirido de Reactivos Químicos Meyer

**Hidroxietil metacrilato**

Fórmula química:	$C_6O_3H_{10}$
Número CAS:	868-77-9
Peso molecular:	130 g/gmol
Pureza:	97%

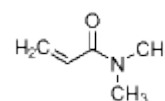


Densidad:	1.071 g/mL
Estado físico:	Líquido
Punto de ebullición:	67°C a 1 atm
Toxicidad:	No ingerir, no inhalar

Adquirido de Sigma-Aldrich

**Dimetilacrilamida**

Fórmula química:	$C_5H_9NO$
Número CAS:	2680-03-7



Peso molecular:	99 g/gmol
Pureza:	99%
Densidad:	0.962 g/mL
Estado físico:	Líquido
Punto de ebullición:	81°C a vacío
Toxicidad:	No ingerir, no inhalar

Adquirido de Sigma-Aldrich

## 4.2 Tratamiento previo del material

### 4.2.1 Preparación de las películas de polipropileno

Se utilizaron películas de polipropileno (PP) de PEMEX, de grosor de 60  $\mu\text{m}$  y de 1 cm x 5 cm en tamaño. Estas películas fueron lavadas en metanol durante veinticuatro horas, con el motivo de eliminar la humedad e impurezas tales como el polvo, grasa u otros agentes que pudieran inhibir la reacción de síntesis del copolímero de injerto y luego secadas al vacío hasta que obtuvieron un peso constante. Otras sustancias con las que se pueden lavar las películas de PP son la acetona ó etanol, ya que estos disolventes no lo modifican ó degradan.

El procedimiento para llevar a cabo el lavado de películas fue el siguiente: se introdujeron las películas de PP previamente cortadas en un frasco de vidrio con su respectivo tapón, utilizando como disolvente metanol, proporcionando agitación magnética continua durante un periodo de 24 h.

### 4.2.2 Purificación del hidroxietil metacrilato (HEMA)

Previo a la síntesis del copolímero de injerto, fue necesario llevar a cabo la purificación del hidroxietil metacrilato con el propósito de eliminar cualquier inhibidor así como impurezas que pudieran estar presentes en la sustancia.

La purificación de la sustancia se llevó a cabo mediante una destilación a presión reducida. Por norma de laboratorio, la destilación se realizó en una campana con extracción. Se colocó el hidroxietil metacrilato en un matraz de bola junto con un agitador magnético, el matraz a su vez fue colocado en un baño maría de aceite a una temperatura de 80 °C; al dar inicio la destilación del monómero se registró una temperatura de 67 °C.

### 4.2.3 Otros materiales

Los compuestos tales como el metanol y la dimetilacrilamida se utilizaron tal como fueron recibidos en el laboratorio.

## 4.3 Secuencia experimental

La parte experimental del trabajo fue desarrollada en los laboratorios de química de macromoléculas del Instituto de Ciencias Nucleares ICN-UNAM. La metodología de ésta es la siguiente:

- Se pesaron las películas de PP previamente preparadas como se explica en el punto IV.2.1, éstas fueron pesadas en una balanza analítica.

- Se introdujeron las películas de PP en ampollitas vidrio Pyrex, éstas son formadas por un tubo de ensaye unido por la boquilla a otro de menor diámetro de longitud de 15 cm. La elaboración de estas ampollitas se hizo mediante calor y con la precaución de no dañar la película.
- Posteriormente las ampollitas fueron irradiadas a dosis e intensidades diferentes para determinar las diferentes curvas tales como las de dosis, tiempos de reacción. Las ampollitas fueron irradiadas en la fuente  $\text{Co}^{60}$  ICN-UNAM, mediante radiación gamma utilizando el método de pre-irradiación oxidativa.
- Después de recibir las ampollitas irradiadas se agregan los monómeros de hidroxietil metacrilato y la dimetilacrilamida en agua. Las concentraciones variaron según la curva que se quería construir. La adición de los monómeros se realizó utilizando una pipeta.
- Las ampollitas fueron desgasificadas colocándolas dentro de un frasco Dewar con nitrógeno líquido, éste provoca que la disolución se congele; posteriormente se abren las llaves de vacío, esto elimina el oxígeno presente en el sistema. El vacío permanece abierto por 10 minutos aproximadamente. Luego se cierran las llaves y se colocan las ampollitas en agua a temperatura ambiente para descongelar la disolución. Se repitió este procedimiento tres veces ó hasta que se lograra eliminar el oxígeno del sistema, esto se puede concluir cuando ya no haya presencia de burbujas en la disolución al ser descongelada con agua a temperatura ambiente. Con este método se obtuvieron los primeros injertos pero la desventaja de éste es que se rompen las ampollitas al momento de ser congeladas. Los resultados que se presentan en este trabajo fueron obtenidos con un método diferente. Este método de desgasificación consiste en introducir una pipeta dentro de la ampollita, con ésta se burbujea argón en la disolución durante 15 minutos. Después de que hayan transcurrido los 15 minutos se sella la ampollita. La desventaja de este método es que se debe hacer una ampollita por una. Se decidió cambiar a este método de desgasificación por las razones expuestas anteriormente.
- Posteriormente las ampollitas fueron colocados en un baño María que se encontraba a  $50^{\circ}\text{C}$ , ahí permanecieron por un tiempo previamente asignado a cada ampollita dependiendo de la curva que se quería construir.
- Después de alcanzar el tiempo de reacción deseado, las ampollitas fueron abiertas con mucha precaución utilizando un soplete y una varilla de vidrio calentada en este último. Las películas fueron extraídas de las ampollitas y colocadas en frascos de vidrio para retirar el material que no alcanzó a reaccionar en la síntesis, utilizando metanol como material de lavado. Este proceso se hizo por 24 horas para cada película proporcionando agitación magnética continua. Se tuvo mucha cautela en el manejo de las películas ya que éstas se pueden romper fácilmente debido a la agitación.

- Las películas injertadas fueron secadas a vacío para ser pesadas nuevamente en una balanza analítica.
- Al obtener los pesos finales se hace el cálculo del porcentaje de injerto en las películas al hacer una diferencia de pesos entre la película de PP virgen y la película de PP-g-HEMA/DMAAm y también entre el PP testigo y PP-g-HEMA.

La ecuación que se usa para el cálculo del porcentaje de injerto es la siguiente:

$$\%Injerto = \frac{P_f - P_i}{P_i} \times 100$$

Donde:

% Injerto: Porcentaje de injerto en la película

P<sub>i</sub>: Peso inicial (película de PP virgen)

P<sub>f</sub>: Peso final (película de PP con injerto de HEMA/DMAAm)

#### 4.4 Caracterización de las películas

Para comprobar que el copolímero sintetizado según el desarrollo experimental mostrado era el esperado, se realizaron distintas pruebas de caracterización tanto de la película de PP virgen así como de las películas PP-g-HEMA/DMAAm y PP-g-HEMA obtenidas.

Las técnicas utilizadas para la caracterización de las películas fueron:

- Análisis Termogravimétrico (TGA)
- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
- Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR)
- Pruebas de hinchamiento

##### 4.4.1 Caracterización mediante Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para llevar a cabo este análisis se utilizó el equipo TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE), localizado dentro de las instalaciones del ICN, UNAM. Los experimentos se realizaron en una atmósfera de nitrógeno y con una velocidad (tasa)

de calentamiento  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . La muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta los  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  La metodología de esta caracterización fue la siguiente:

1. Una vez que se tiene la película PP-g-HEMA/DMAAm ó PP-g-HEMA seca, se toma una muestra de ésta y esta muestra es pesada en una balanza analítica. El peso recomendable de la muestra debe de ser entre 5 y 10 mg.
2. Antes de empezar el análisis, una charola de platino vacía y limpia es colocada en la plataforma del equipo y se escoge la opción “TARE” del programa.
3. Posteriormente se coloca la muestra previamente pesada en la charola y se procede a hacer el análisis.
4. El equipo tiene un software que hace el registro de la pérdida de peso respecto al incremento de temperatura y muestra una gráfica.

#### **4.4.2 Caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Para llevar a cabo esta caracterización se utilizó un calorímetro diferencial de barrido (TA Instruments 2010) localizado dentro de las instalaciones del ICN, UNAM. Para hacer este análisis se utilizaron charolas herméticas de aluminio. Las muestras fueron calentadas a una velocidad de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  bajo atmósfera de nitrógeno hasta que se alcanzó la temperatura de  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la cual fue previamente definida. La metodología de la caracterización por DSC fue la siguiente:

1. Una vez que se tiene la película PP-g-HEMA/DMAAm ó PP-g-HE seca, se toma una muestra de ésta y es pesada en una balanza analítica. El peso recomendable de la muestra debe de ser entre 5 y 10 mg.
2. La muestra previamente pesada es colocada en una charola de aluminio y ésta es sellada herméticamente.
3. La muestra y el crisol de referencia se colocan en los calefactores del equipo.
4. Las muestras son analizadas en las condiciones mencionadas con anterioridad.
5. Durante el experimento el equipo registra un termograma del cual se pueden obtener propiedades características del material tales como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ).

#### **4.4.3 Caracterización mediante Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR)**

Para realizar esta caracterización se utilizó un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk,CT) con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con punta de diamante. Este equipo está localizado dentro de las instalaciones del ICN, UNAM. Para llevar a cabo esta

caracterización se siguió la siguiente metodología: La muestra fue colocada sobre la celda del ATR. Con la punta de diamante se hace presión sobre la muestra y se procede al análisis. Las muestras se analizaron en un intervalo de número de onda de  $600\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.4.4 Determinación del tiempo de hinchamiento límite

Para llevar a cabo esta prueba se hizo el siguiente procedimiento:

1. Los copolímeros de injerto, previamente secados y pesados, son sumergidos en agua destilada por un periodo determinado.
2. Transcurrido el tiempo, las muestras son sacadas y se les elimina el exceso de agua.
3. Las muestras son pesadas en la balanza analítica y vuelven a ser sumergidas en agua destilada.
4. Se construye una gráfica de la dependencia del porcentaje de hinchamiento con respecto al tiempo.
5. El tiempo de hinchamiento límite es aquel punto en el que el porcentaje de hinchamiento es constante.
6. El porcentaje de hinchamiento se determina con la siguiente ecuación:

$$\%Hinchamiento = \frac{W_s - W_o}{W_o} \times 100$$

Donde:

$W_s$ : Peso de la película hinchada de PP-g-HEMA/DMAAm

$W_o$ : Peso inicial de la película de PP-g-HEMA/DMAAm



# CAPITULO 5

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Síntesis y caracterización de las películas con injerto PP-g-HEMA/DMAAm y PP-g-HEMA.

Las películas previamente mencionadas fueron preparadas utilizando el método de preirradiación oxidativa. Al llevar a cabo la síntesis del copolímero de injerto PP-g-HEMA/DMAAm se fueron cambiando las variables involucradas en el proceso, con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de injerto. Es evidente que no se pueden probar todas las variables posibles, sin embargo, en base a experiencia heurística, en este trabajo se presentan las condiciones óptimas observadas. Los parámetros modificados a lo largo del desarrollo experimental fueron dosis de radiación, tiempo de reacción y concentración de monómero.

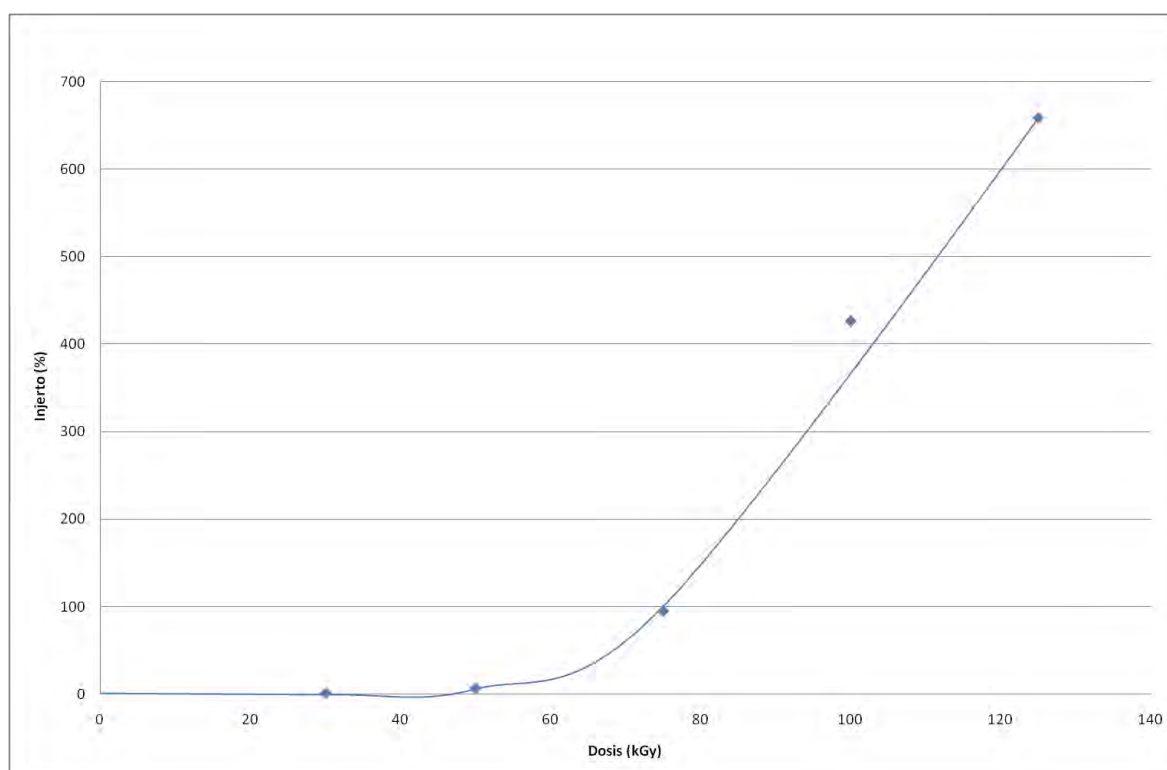


Figura 5.1 Efecto de la dosis de pre-irradiación en el porcentaje de injerto de HEMA y DMAAm en el PP. El tiempo de reacción de las muestras es de 6 horas con una temperatura controlada a 50°C y con una concentración de monómero al 50%.

La gráfica de la figura 5.1 muestra que conforme aumenta la dosis de irradiación el porcentaje de injerto incrementa; este comportamiento se explica debido a que a mayor sea la dosis, más peróxidos e hidroperóxidos se forman a lo largo de la película de PP; éstos al ser calentados se degradan y forman macro-radicales los cuales fomentan el injerto. La irradiación se hizo a temperatura ambiente.

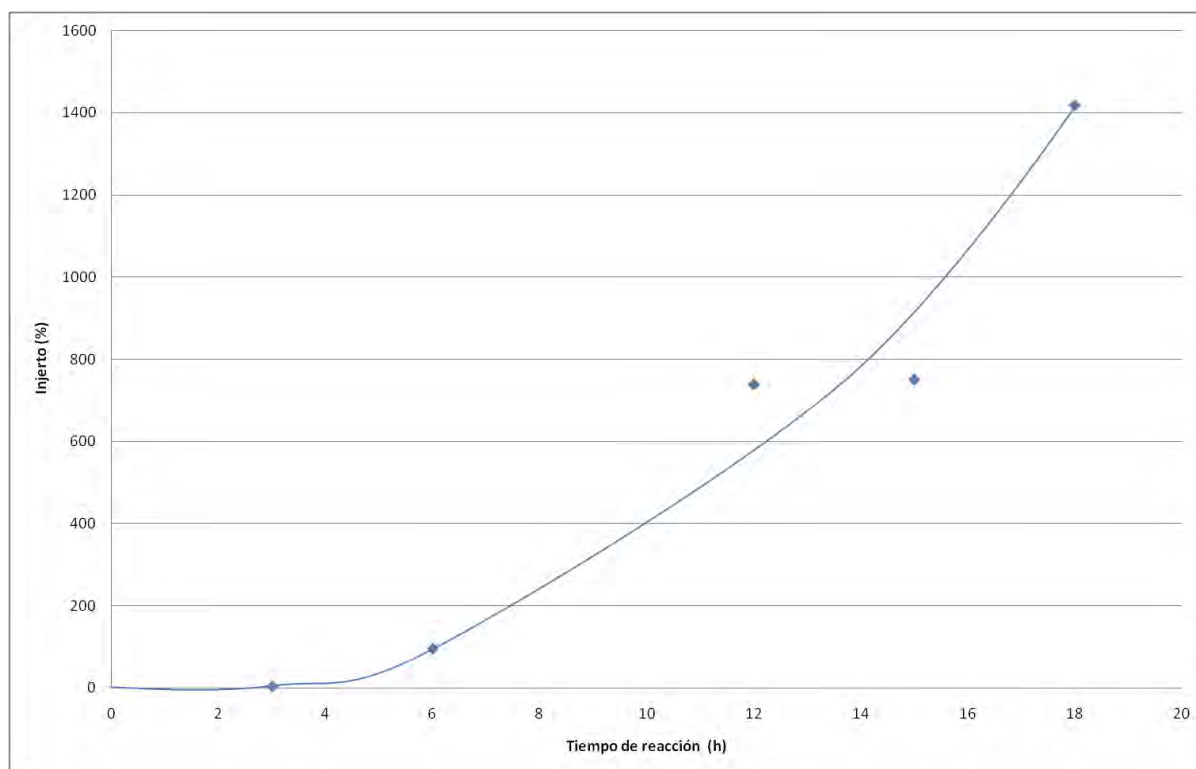


Figura 5.2 Efecto del tiempo de reacción en el porcentaje de injerto de HEMA y DMAAm en el PP. Todas las muestras fueron irradiadas con una dosis de 75 kGy y tienen una concentración de monómero al 50%. Las reacciones se llevaron a cabo con una temperatura controlada a 50°C.

Generalmente, un incremento en la temperatura provoca que se degraden los peróxidos e hidroperóxidos de las películas formándose así más macro-radicales en la película. Evidentemente los peróxidos e hidroperóxidos presentes en las películas se forman previamente en la irradiación. Al ir aumentando el tiempo de reacción, se va generando mayor cantidad de calor y la película al tener un mayor tiempo de exposición a éste, se van a degradar los peróxidos e hidroperóxidos presentes. Al tener más macro-radicales presentes en las películas se espera que se tenga una mayor difusión del monómero en ésta y por lo tanto, se espera un mayor porcentaje de injerto. Este comportamiento se observa en la gráfica anterior.

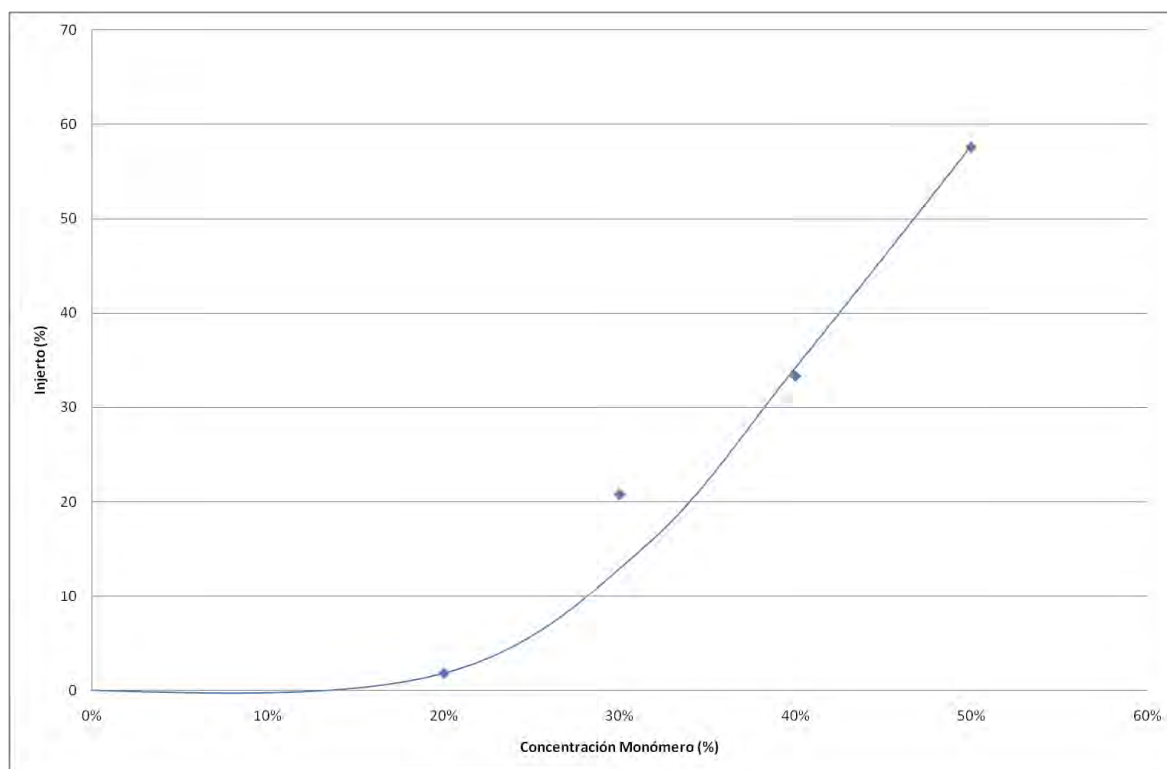


Figura 5.3 Efecto de la concentración del monómero en el porcentaje de injerto de HEMA y DMAAm en el PP. Todas las muestras fueron irradiadas con una dosis de 75 kGy y tuvieron un tiempo de reacción de 6 horas a temperatura controlada a 50°C.

En la gráfica anterior se puede observar que conforme se aumenta la concentración del monómero, de la misma forma aumentará el porcentaje de injerto. Esto se puede explicar debido a que a mayor concentración, mayor será la probabilidad de injerto al tener mayor contacto con los monómeros.

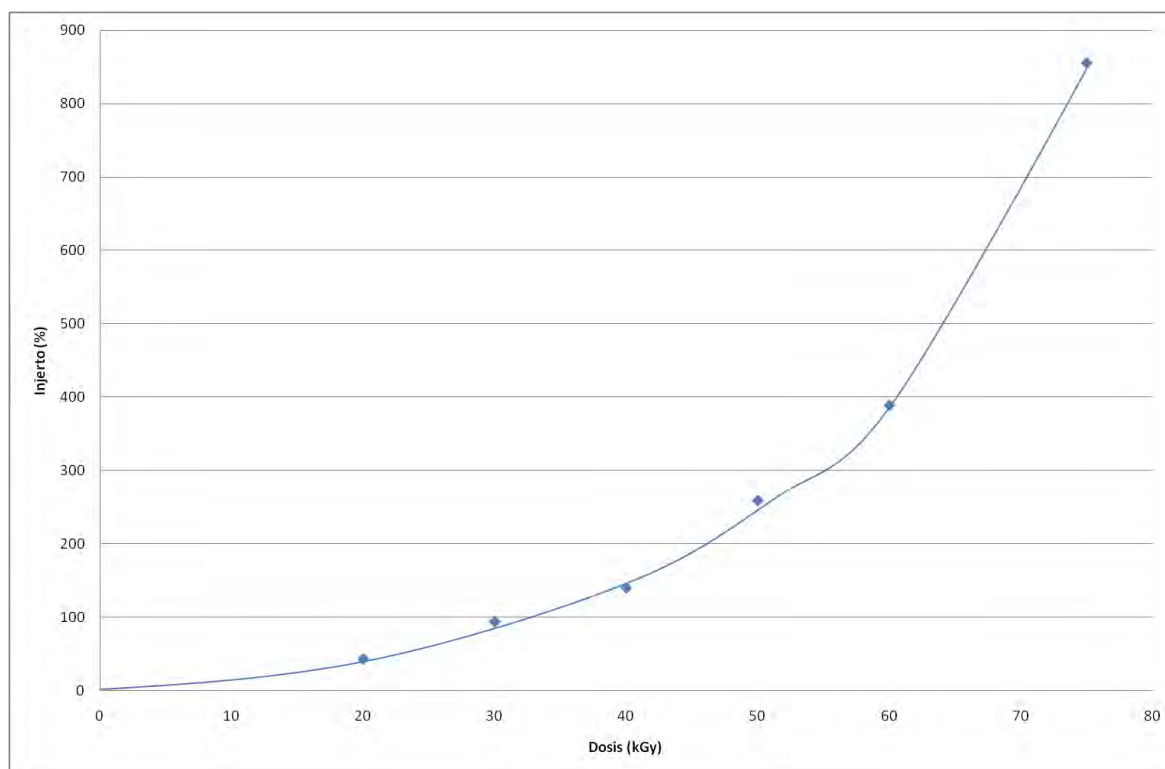


Figura 5.4 Efecto de la dosis de pre-irradiación en el porcentaje de injerto de HEMA en el PP. El tiempo de reacción de las muestras es de 6 horas con una temperatura controlada a 50°C y con una concentración de monómero al 50%.

La gráfica de la figura 5.4 muestra que conforme aumenta la dosis de irradiación el porcentaje de injerto incrementa; este comportamiento se explica debido a que a mayor sea la dosis, más peróxidos e hidroperóxidos se forman a lo largo de la película de PP; éstos al ser calentados se degradan y forman macro-radicales los cuales fomentan el injerto. La irradiación se hizo a temperatura ambiente.

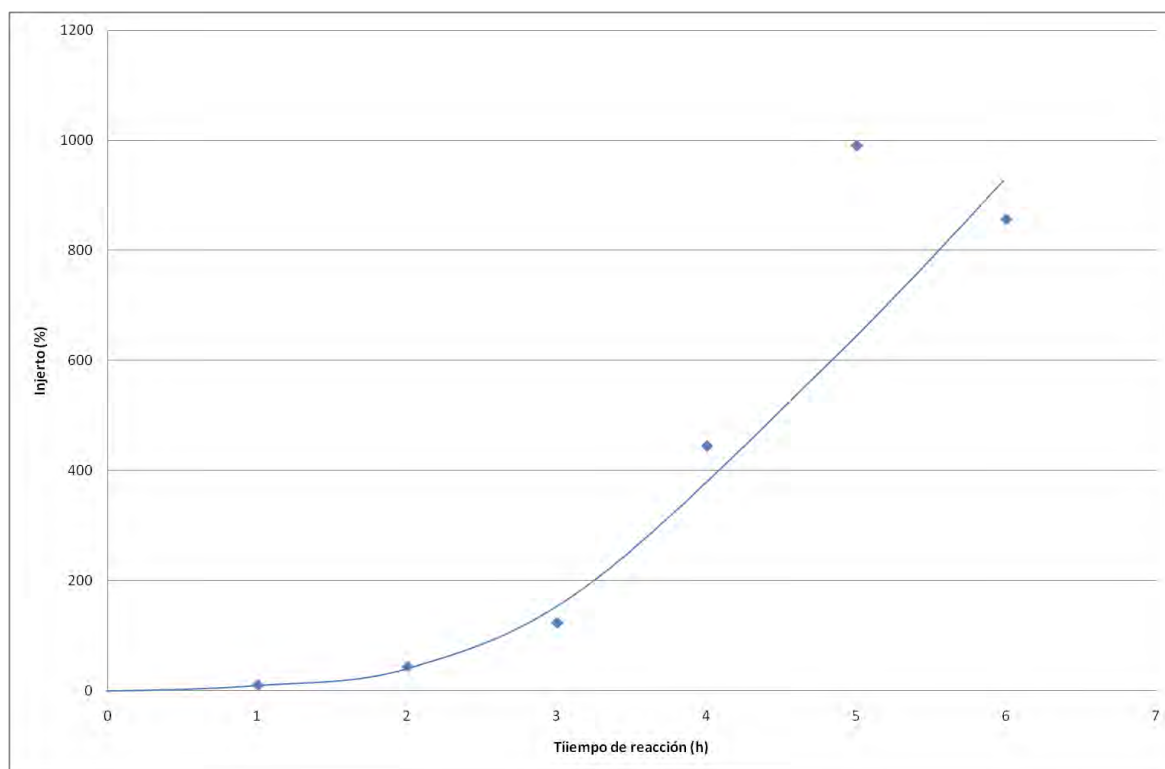


Figura 5.5 Efecto del tiempo de reacción en el porcentaje de injerto de HEMA en el PP. Todas las muestras fueron irradiadas con una dosis de 75 kGy y tienen una concentración de monómero al 50%. Las reacciones se llevaron a cabo bajo una temperatura controlada a 50°C.

Generalmente, un incremento en la temperatura provoca que se degraden los peróxidos e hidroperóxidos de las películas formándose así más macro-radicales en la película. Evidentemente los peróxidos e hidroperóxidos presentes en las películas se forman previamente en la irradiación. Al tener más macro-radicales presentes en las películas se espera que se tenga una mayor difusión del monómero en ésta y por lo tanto, se espera un mayor porcentaje de injerto. Este comportamiento se observa en la gráfica anterior.

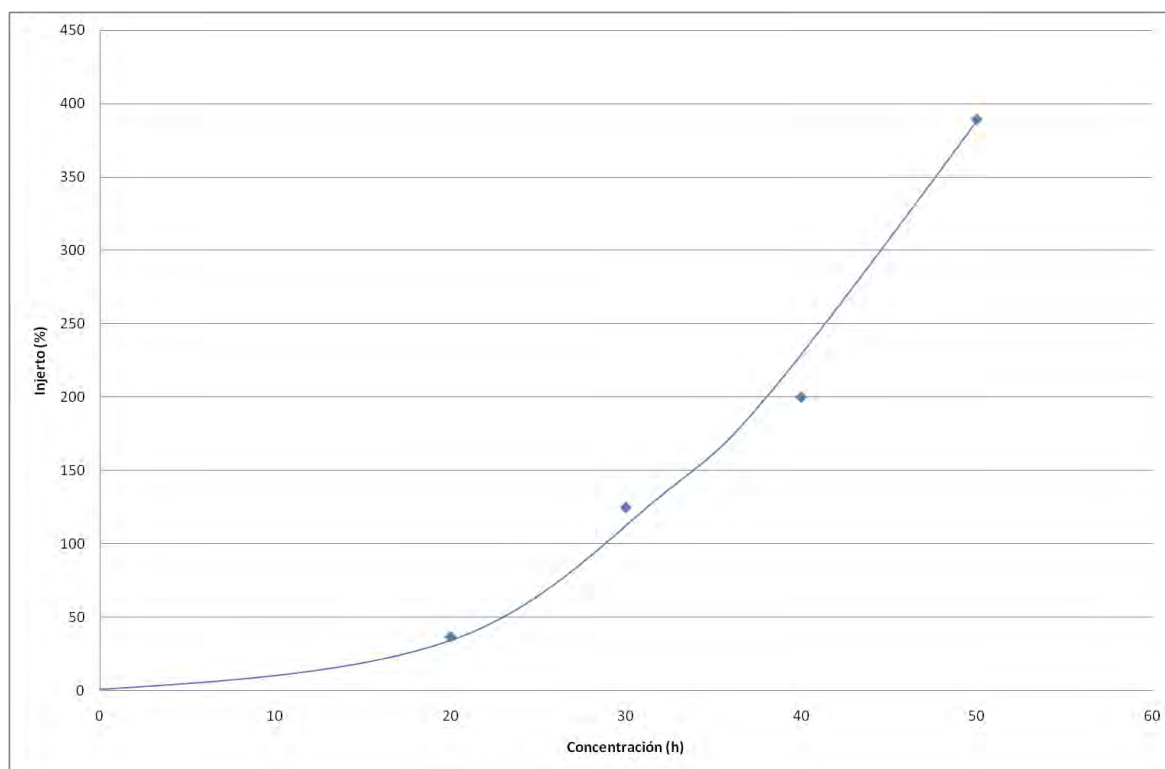


Figura 5.6 Efecto de la concentración del monómero en el porcentaje de injerto de HEMA en el PP. Todas las muestras fueron irradiadas con una dosis de 75 kGy y tuvieron un tiempo de reacción de 6 horas a temperatura controlada a 50°C.

En la gráfica anterior se puede observar que conforme se aumenta la concentración del monómero, de la misma forma aumentará el porcentaje de injerto. Esto se puede explicar debido a que a mayor concentración, mayor será la probabilidad de injerto al tener mayor contacto con los monómeros.

## 5.2 Pruebas de hinchamiento

### 5.2.1 Determinación del tiempo de hinchamiento límite

A continuación se presenta una figura que muestra la dependencia del porcentaje de hinchamiento respecto a la variable de tiempo. La siguiente figura corresponde al sistema de PP-g-HEMA/DMAAm:

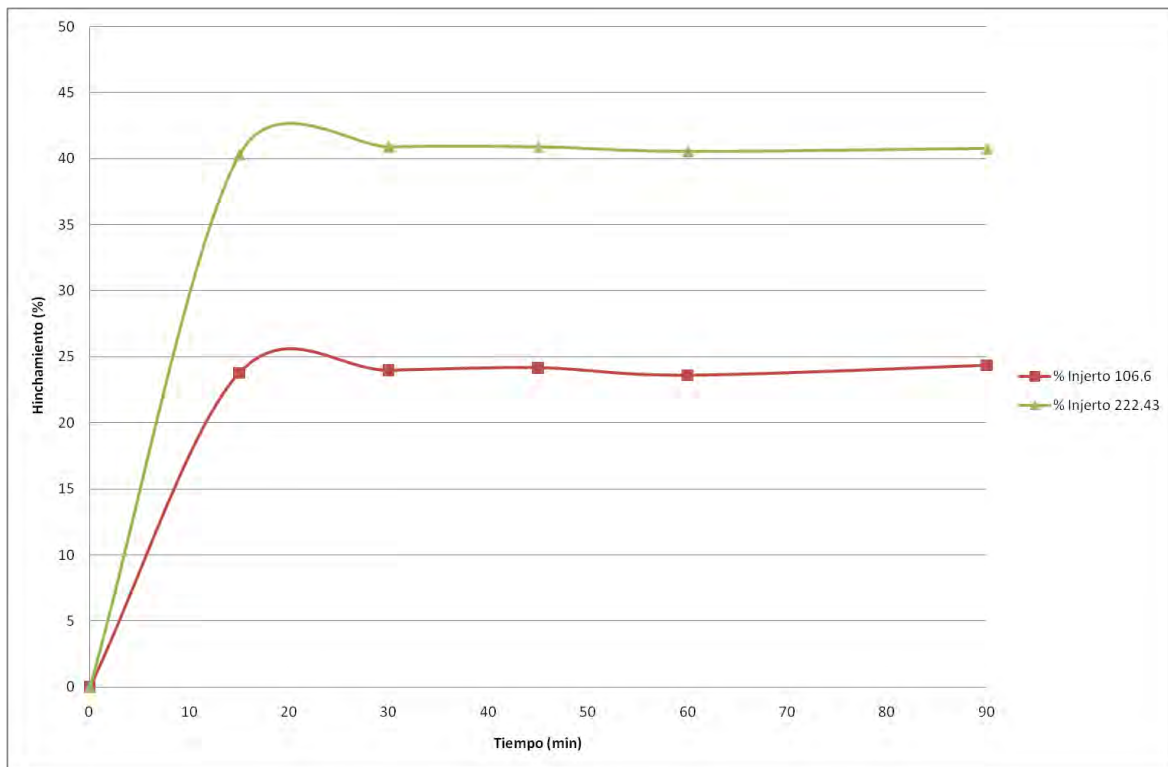


Figura 5.7 Tiempo de hinchamiento límite para PP-g-HEMA/DMAAm

La siguiente figura muestra la misma dependencia de porcentaje de hinchamiento respecto al tiempo pero corresponde al sistema PP-g-HEMA:

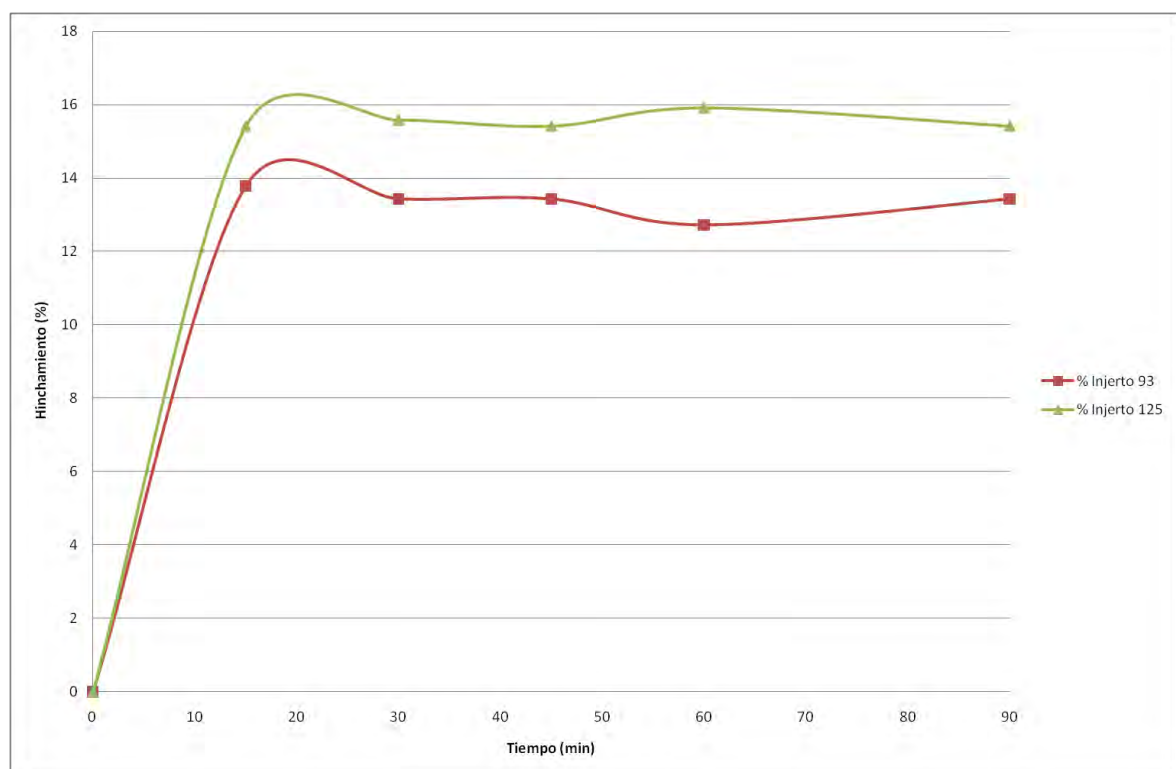


Figura 5.8 Tiempo de hinchamiento límite para PP-g-HEMA



En ambos sistemas se observa que se alcanza el hinchamiento límite después de que han transcurrido 15 minutos. La explicación a este comportamiento es que una de las características del hidroxetil metacrilato (HEMA) es que es muy hidrofílico. A partir de estos datos se podría usar el tiempo de 15 minutos para estudios posteriores de la dependencia del porcentaje del hinchamiento con respecto a la temperatura y al pH, es decir, determinar la LCST y el pH crítico. Este tiempo puede ser mayor cuando el espesor de la película de polipropileno sea mayor.

### 5.3 Caracterización mediante Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR)

El injerto de HEMA y DMAAm en las películas de polipropileno PP fue confirmado por el FTIR-ATR.

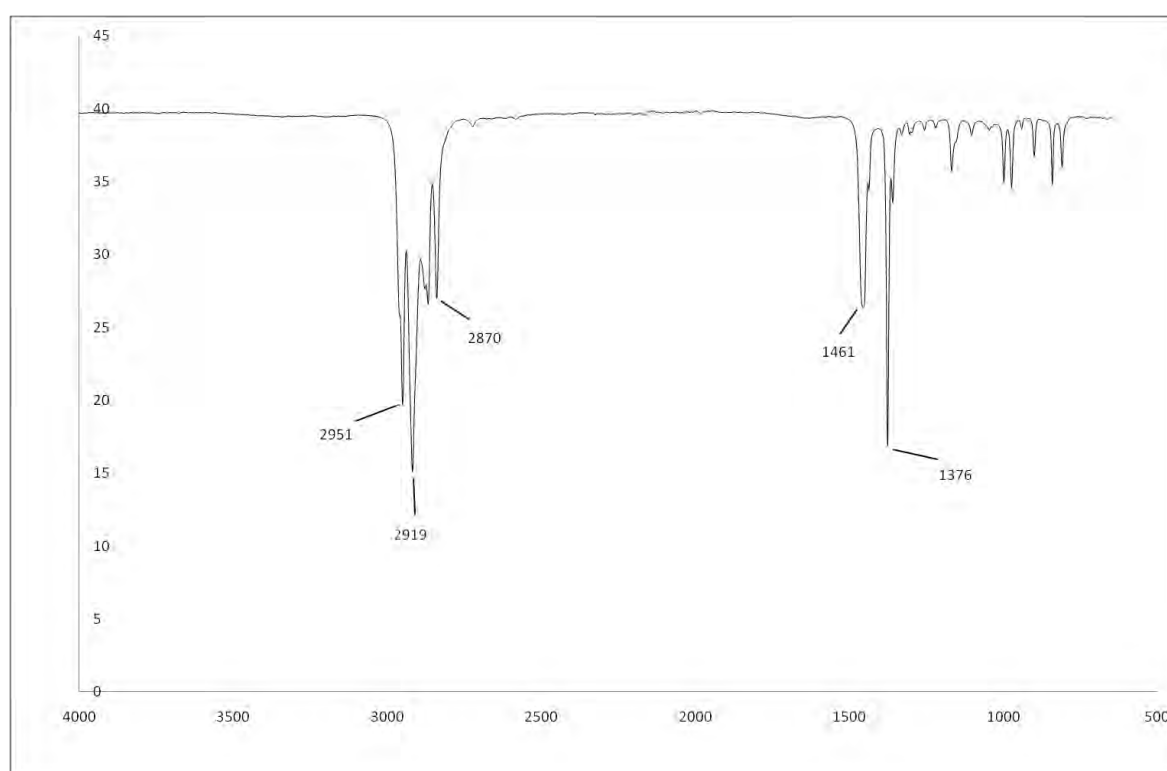


Figura 5.9 Espectro del polipropileno testigo PP

En este espectro se pueden observar absorciones en 1461 y 1376 cm⁻¹ que son correspondientes a las torsiones simétricas y asimétricas de los grupos CH<sub>3</sub>. También se observan bandas debidas a estiramientos de los grupos CH<sub>2</sub> entre 2951 y 2870 cm⁻¹.

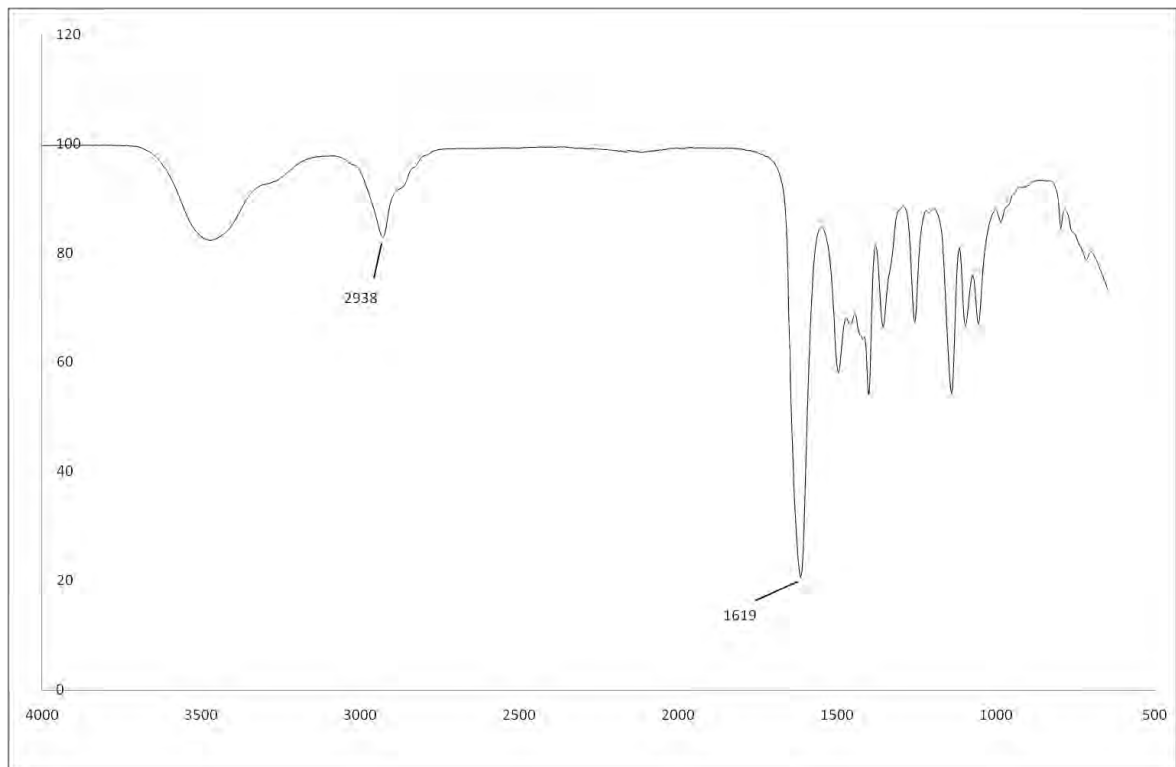


Figura 5.10 Espectro de la polidimetilacrilamida PDMAAm

En este espectro se observa la absorción en  $2938\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del enlace C-H, así como en  $1619\text{ cm}^{-1}$  que es una señal característica de amidas terciarias C=O.

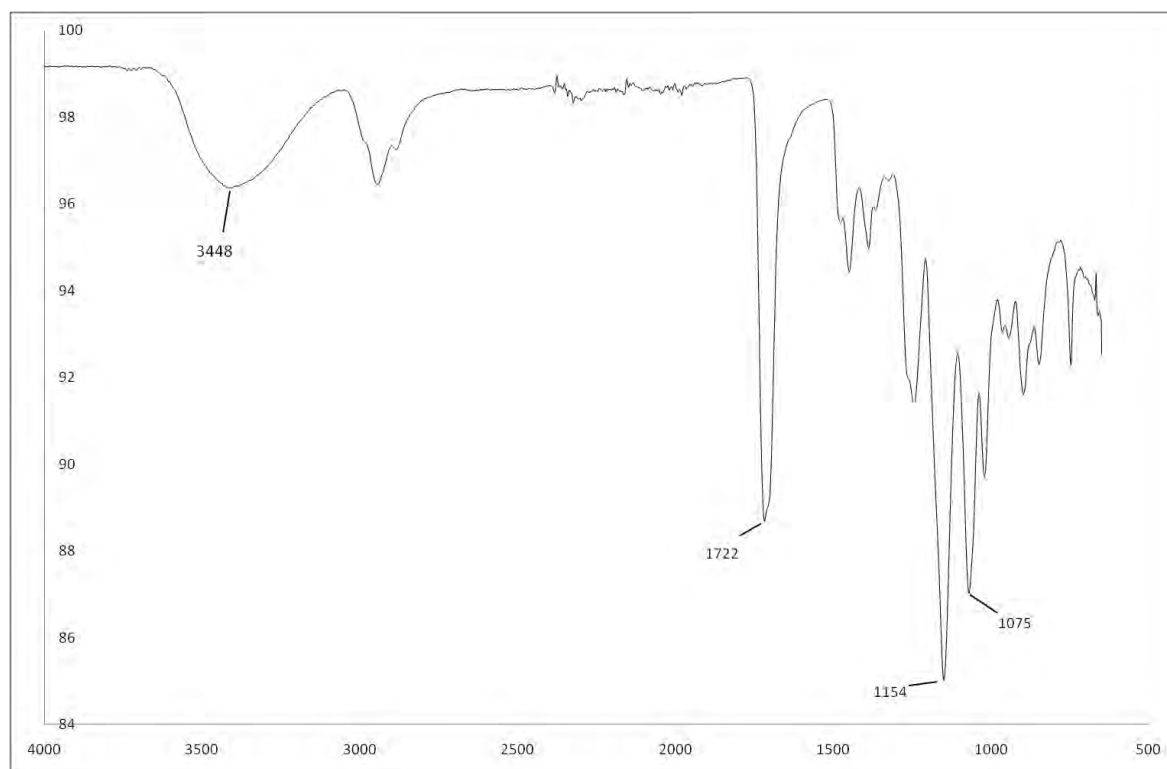


Figura 5.11 Espectro del polihidroxietil metacrilato P(HEMA)

En este espectro se observa la absorción en  $3448\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace O-H. En  $1722\text{ cm}^{-1}$  se observa la absorción correspondiente al enlace C=O, así como en  $1154\text{ cm}^{-1}$  que es una banda fuerte característica de un éster. En  $1075\text{ cm}^{-1}$  también se observa otra banda fuerte característica del enlace C-OH.

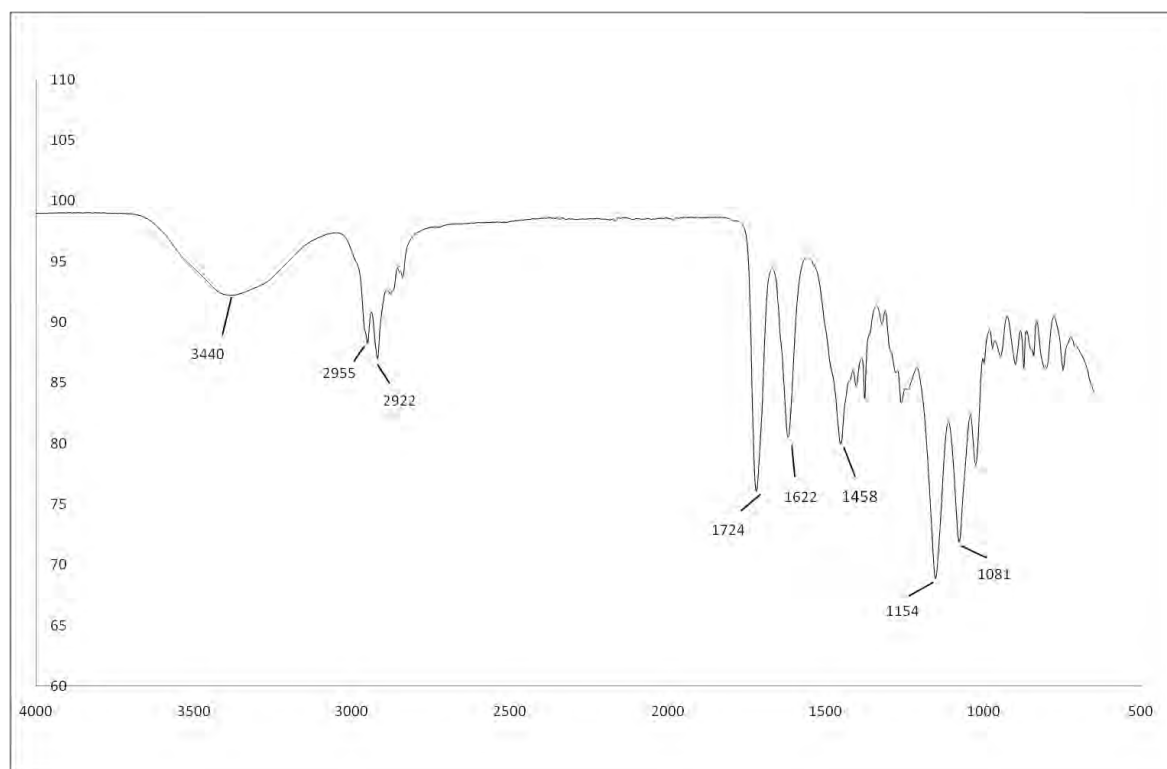


Figura 5.12 Espectro del copolímero binario de injerto en la película de polipropileno

El injerto de HEMA y DMAAm en las películas de PP fue confirmado con este espectro. Se observan las bandas de absorciones características del HEMA y del DMAAm así como del PP. Se observa la absorción en  $3440\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace O-H. Entre  $2955\text{ cm}^{-1}$  y  $2922\text{ cm}^{-1}$  se observan bandas debidas a estiramientos de  $\text{CH}_2$  correspondientes a la matriz polimérica. En  $1458\text{ cm}^{-1}$  se da la absorción correspondiente a las torsiones del grupo  $\text{CH}_3$ . En  $1724\text{ cm}^{-1}$  se da la absorción correspondiente al enlace  $\text{C}=\text{O}$  característico del HEMA, así como en  $1154\text{ cm}^{-1}$  que es una banda fuerte característica de un éster presente en la estructura del HEMA. En  $1075\text{ cm}^{-1}$  también se observa otra banda fuerte característica del enlace C-OH presente en la estructura del HEMA. Se observa una banda en  $1622\text{ cm}^{-1}$  que es una señal característica de amidas terciarias  $\text{C}=\text{O}$ , típica de la estructura de la DMAAm.

#### 5.4 Caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Tabla 1 muestra las propiedades térmicas para la matriz polimérica de PP utilizada en este trabajo, los homopolímeros de P(HEMA) y P(DMAAm) así como los copolímeros de injerto PP-g-HEMA y PP-g-HEMA/DMAAm.

Polímero	T <sub>g</sub> (°C)	Punto de fusión (°C)
PP	-25	168.94
P(DMAAm)	82.68 (Lit. 124 <sup>10</sup> )	
P(HEMA)	83.27 (Lit. 87 <sup>11</sup> )	
PP-g-HEMA		166.19
PP-g-HEMA/DMAAm		168.55

Tabla 1. Propiedades Térmicas de PP, P(DMAAm), P(HEMA), PP-g-HEMA, PP-g-HEMA/DMAAm

Esta tabla muestra los valores de T<sub>g</sub> para P(DMAAm) y P(HEMA) obtenidos de las reacciones de copolimerización. El valor de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) obtenido para el P(DMAAm) es menor en comparación con aquellos reportados en la literatura (124). La explicación a esto es que estos valores de T<sub>g</sub> reportados son para el P(DMAAm) con altos pesos moleculares. Es conocido que al incrementar el peso molecular también aumenta la T<sub>g</sub>. La temperatura de transición vítrea del P(DMAAm) reportada en este trabajo fue la que se obtuvo en un segundo calentamiento, tomando en cuenta que el primero se realizó hasta los 250 °C.

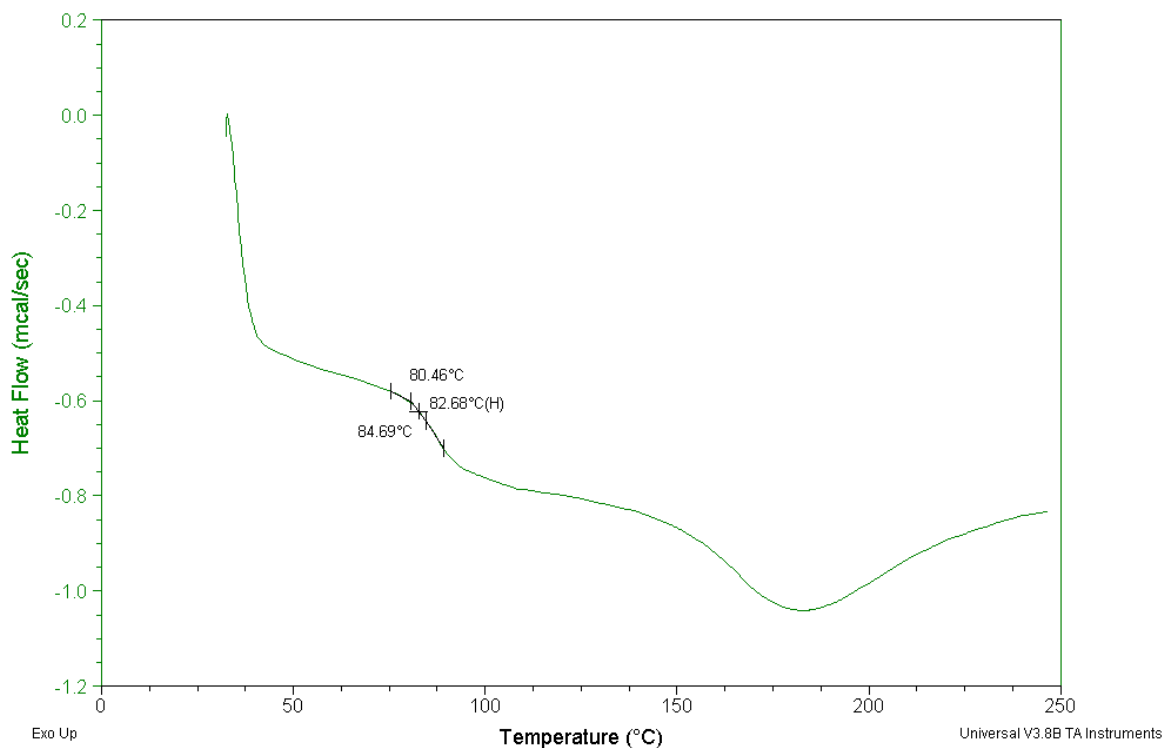
Se puede observar que los dos copolímeros PP-g-HEMA y PP-g-HEMA/DMAAm presentan un punto de fusión cercano al punto de fusión de la película testigo. Esto podría indicar que los injertos no afectan la cristalinidad de la matriz polimérica y que posiblemente el injerto ocurra en las regiones amorfas de la película.

A continuación se presentan los cinco termogramas de las películas mencionadas en la tabla:

Sample: P(DMAAm)  
Size: 10.6000 mg

DSC

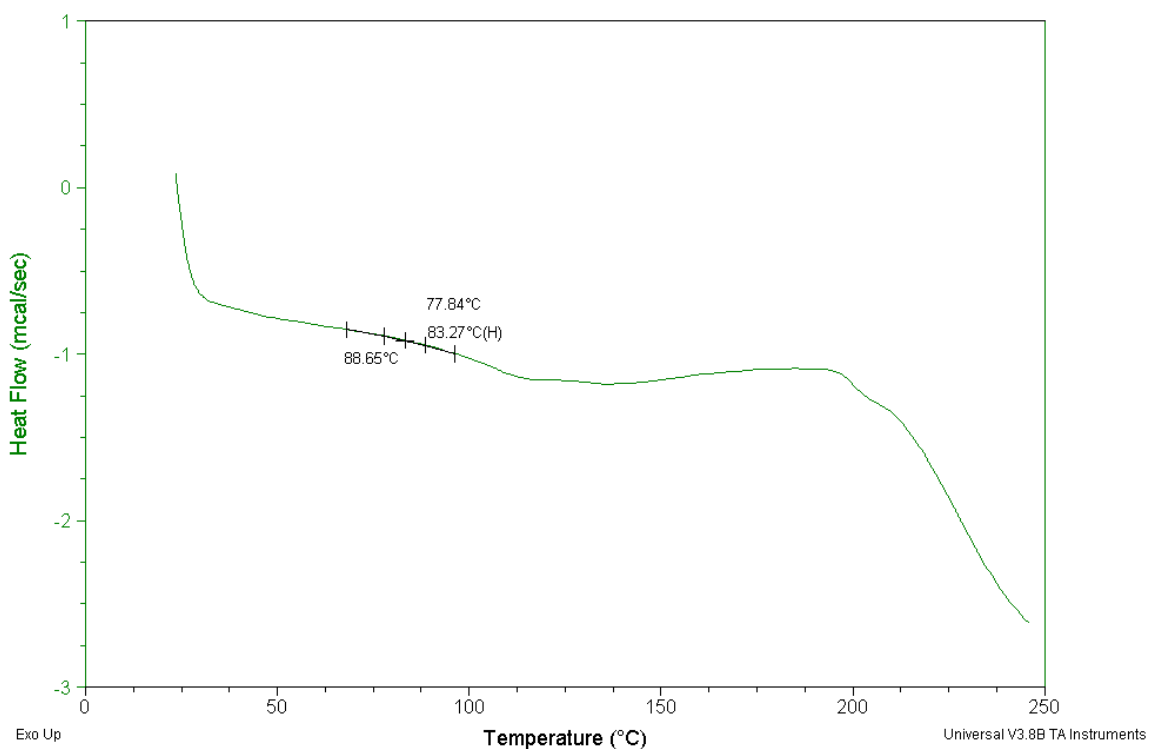
File: C:\TA\Data\DSC\Eric\P(DMAAm).001  
Operator: Eric  
Run Date: 6-May-10 13:58  
Instrument: 2010 DSC V4.4E



Sample: P(HEMA)1  
Size: 10.4000 mg

DSC

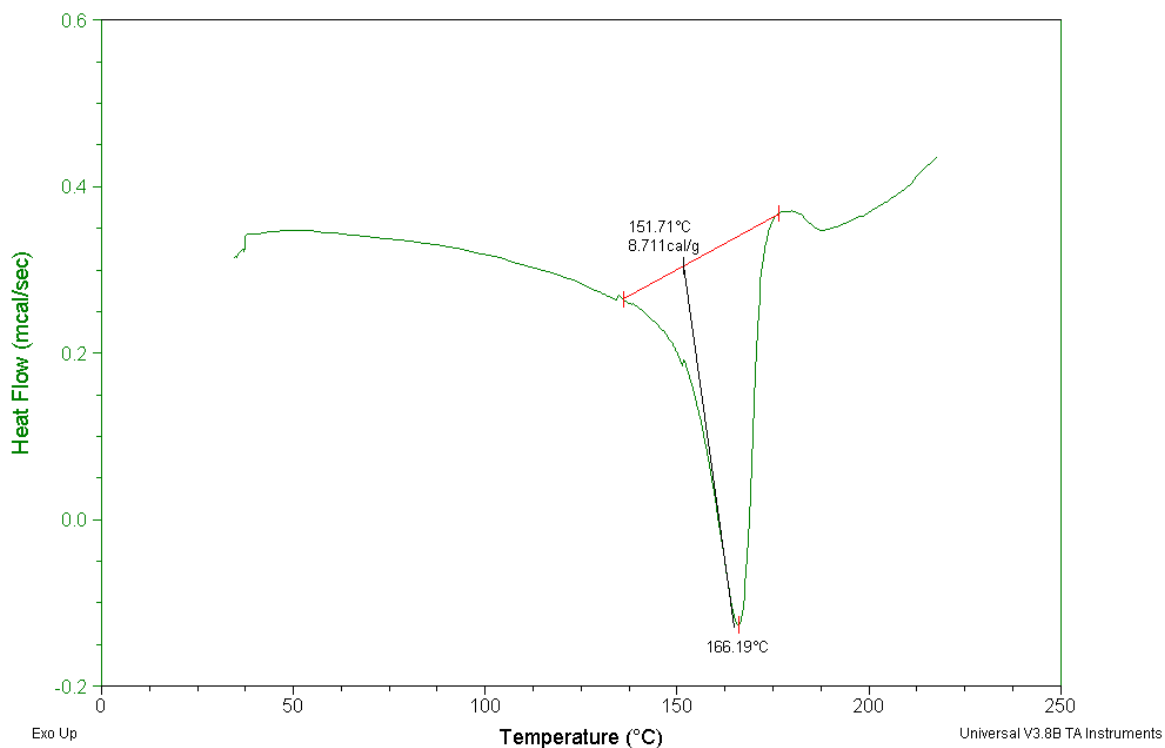
File: C:\TA\Data\DSC\Eric\P(HEMA)1.001  
Operator: Eric  
Run Date: 7-May-10 12:44  
Instrument: 2010 DSC V4.4E



Sample: PP-g-HEMA 93% graft DCS  
 Size: 4.6000 mg

DSC

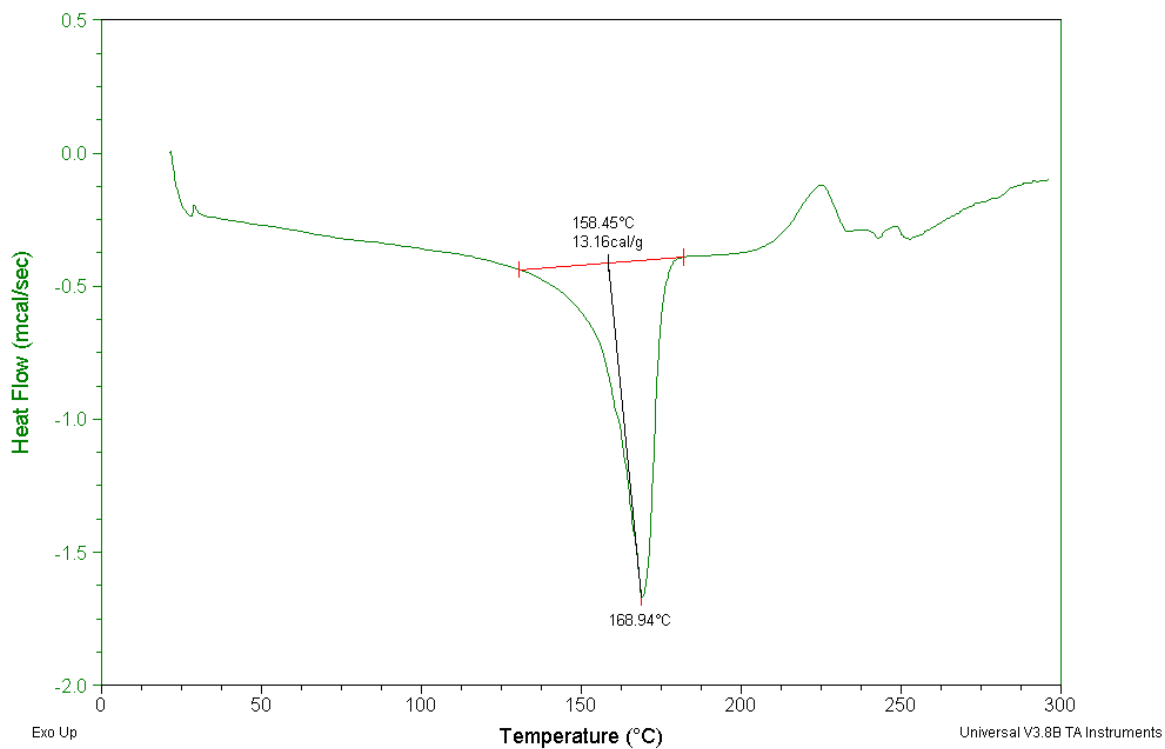
File: C:\...Eric\PP-g-HEMA 93% graft DSC.001  
 Operator: Eric  
 Run Date: 6-May-10 11:21  
 Instrument: 2010 DSC V4.4E



Sample: PPv  
 Size: 8.0000 mg

DSC

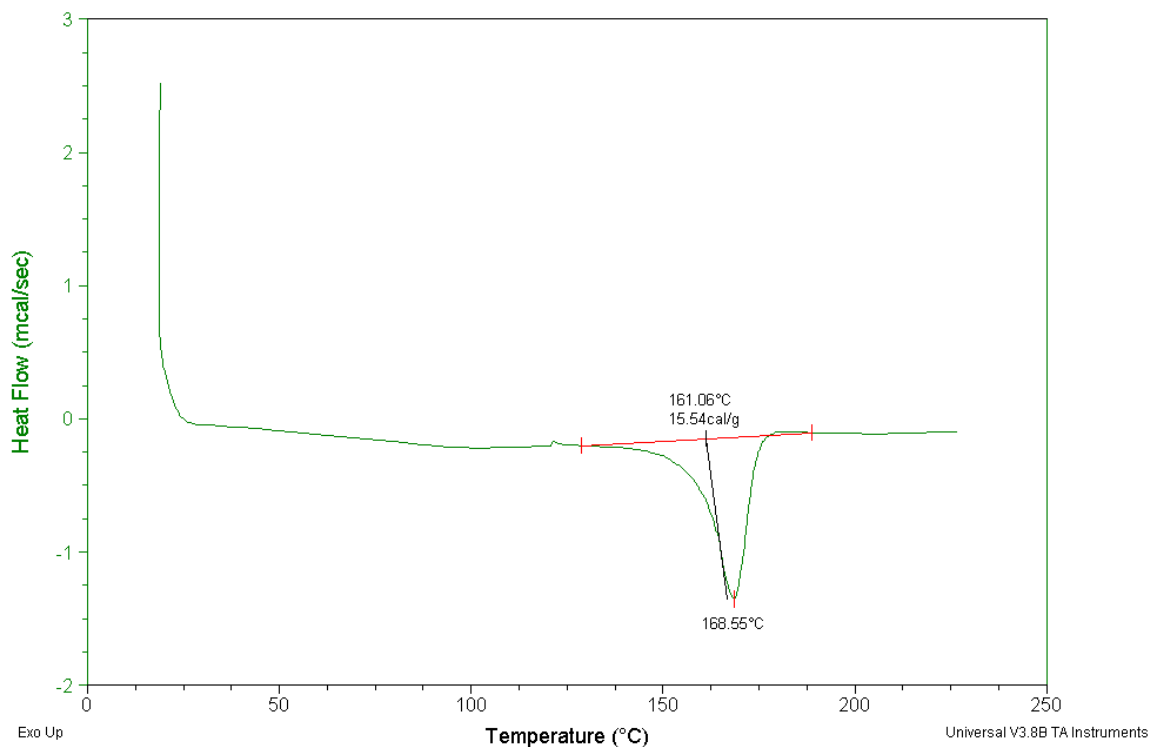
File: C:\TA\Data\DSC\Eric\PP v.001  
 Operator: Eric  
 Run Date: 26-Mar-10 15:10  
 Instrument: 2010 DSC V4.4E



Sample: PP-g-HEMA-DMAAm\_30kGy  
Size: 5.5000 mg

DSC

File: C:\...DSC\Eric\PP-g-HEMA-DMAAm\_30kGy.00  
Operator: brianda  
Run Date: 22-Feb-10 13:51  
Instrument: 2010 DSC V4.4E



### 5.5 Caracterización mediante Análisis Termogravimétrico (TGA)

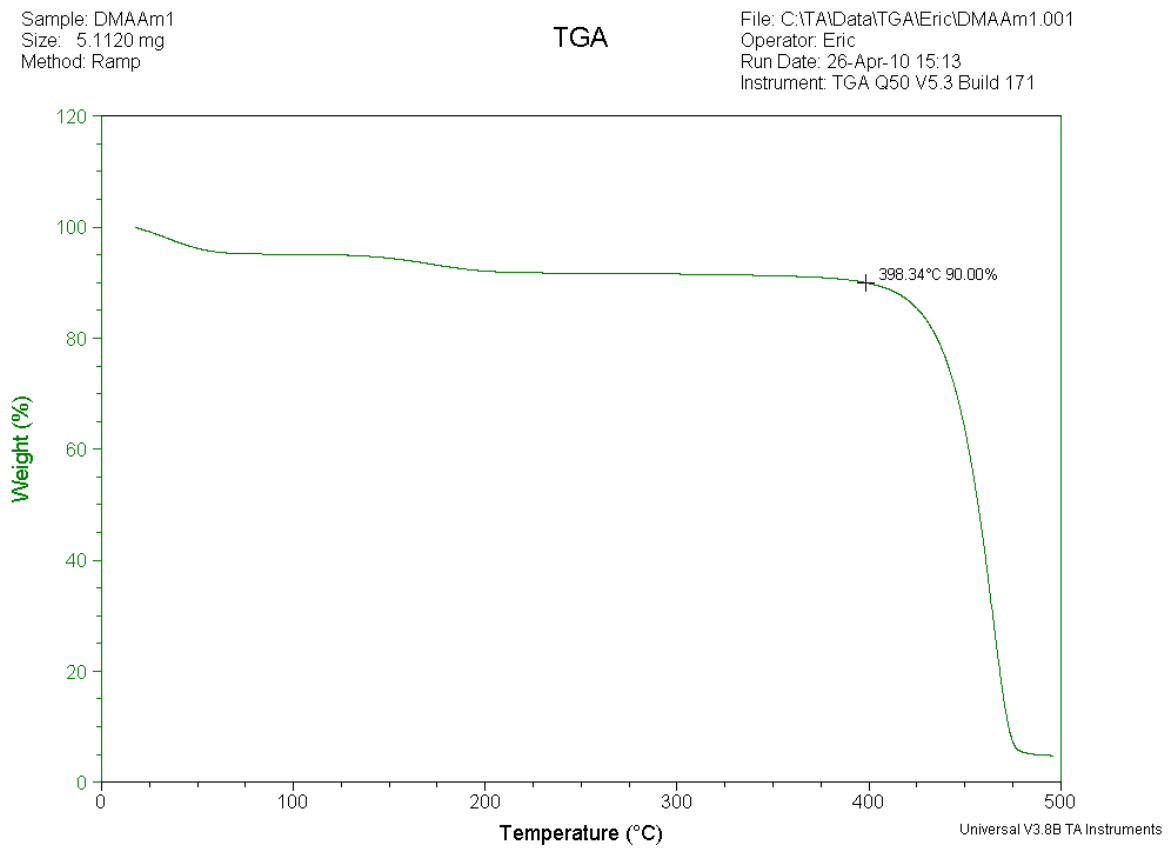
La Tabla 2 muestra los resultados del análisis termogravimétrico para la matriz polimérica de PP utilizada en este trabajo, los homopolímeros de P(HEMA) y P(DMAAm) así como los copolímeros de injerto PP-g-HEMA y PP-g-HEMA/DMAAm.

Polímero	Temperatura de descomposición (°C) (10% pérdida en peso)
PP	428.06
P(DMAAm)	398.34
P(HEMA)	317.96
PP-g-HEMA (93 %Inj)	336.12
PP-g-HEMA/DMAAm (30% Inj)	403.3

Tabla 2. Resultados del análisis termogravimétrico de PP, P(DMAAm), P(HEMA), PP-g-HEMA, PP-g-HEMA/DMAAm



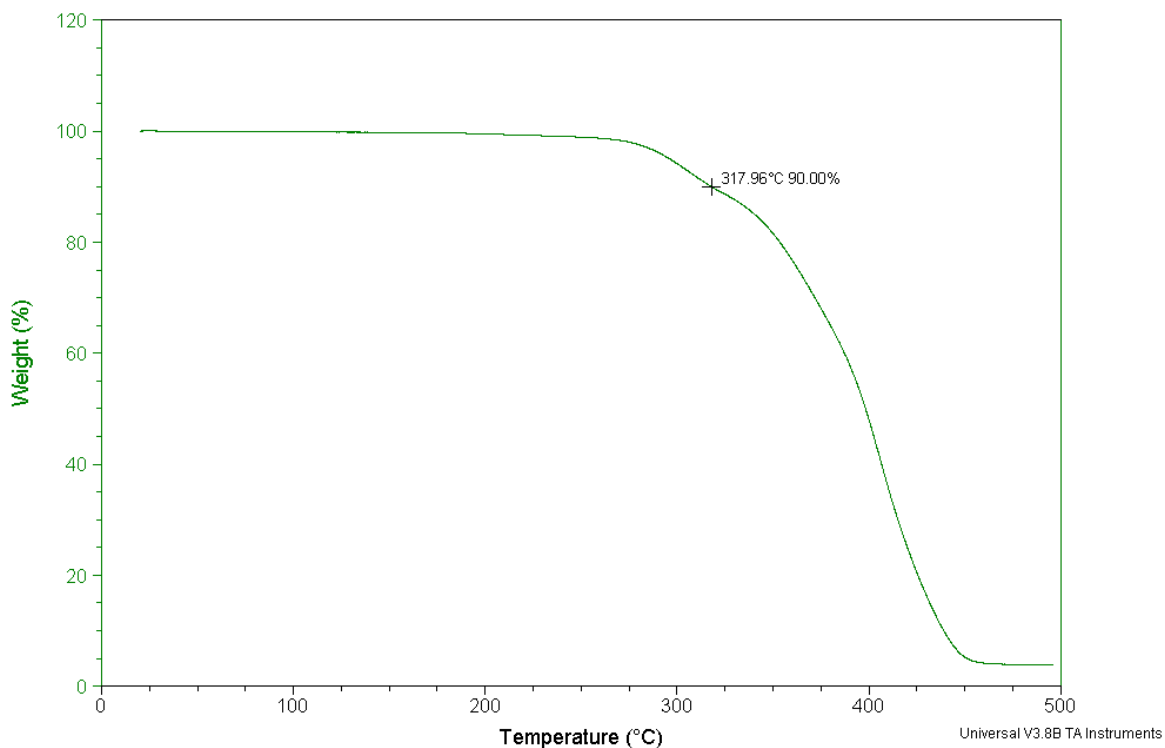
En estos resultados se observa que conforme aumenta el injerto va disminuyendo la temperatura a la cual se degrada el material. A continuación se presentan los termogramas obtenidos del análisis termogravimétrico:



Sample: P (HEMA)  
 Size: 3.9620 mg  
 Method: Ramp

TGA

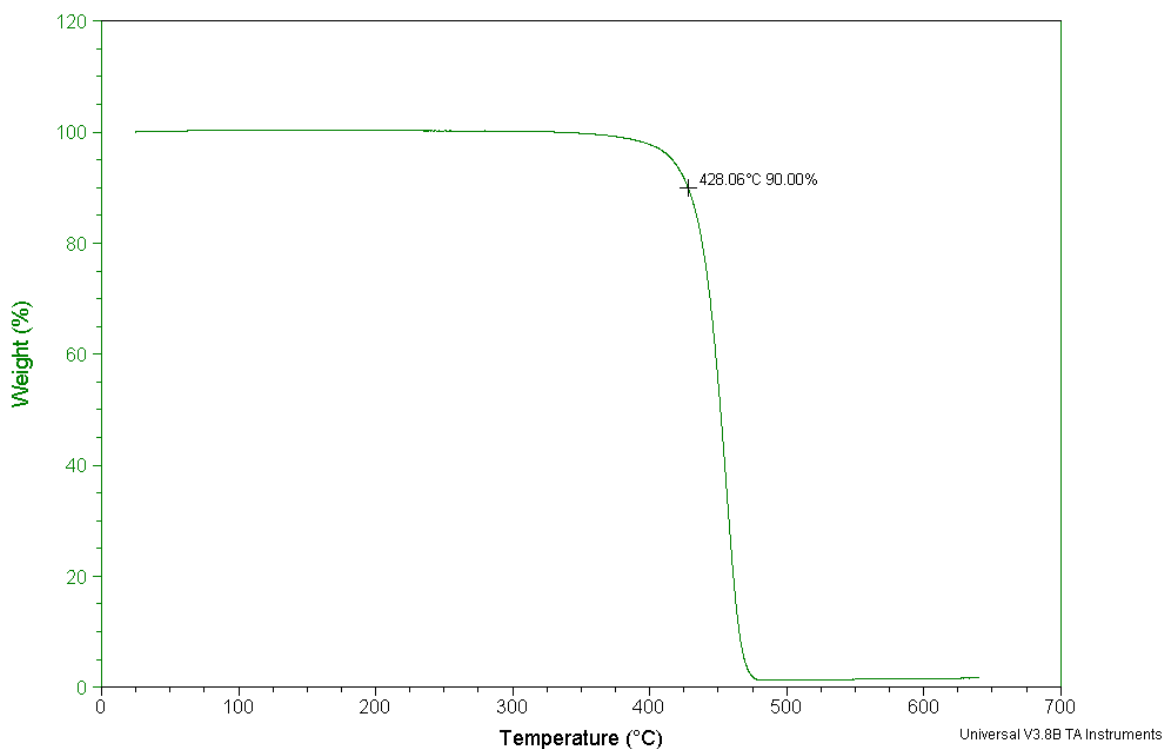
File: C:\TA\Data\TGA\Eric\P (HEMA).002  
 Operator: Eric  
 Run Date: 30-Apr-10 13:38  
 Instrument: TGA Q50 V5.3 Build 171



Sample: 2006-05-03. PP Testigo  
 Size: 4.2100 mg  
 Method: J. BALMASEDA  
 Comment: ATM N2 10°C/min Tamb a 800°C

TGA

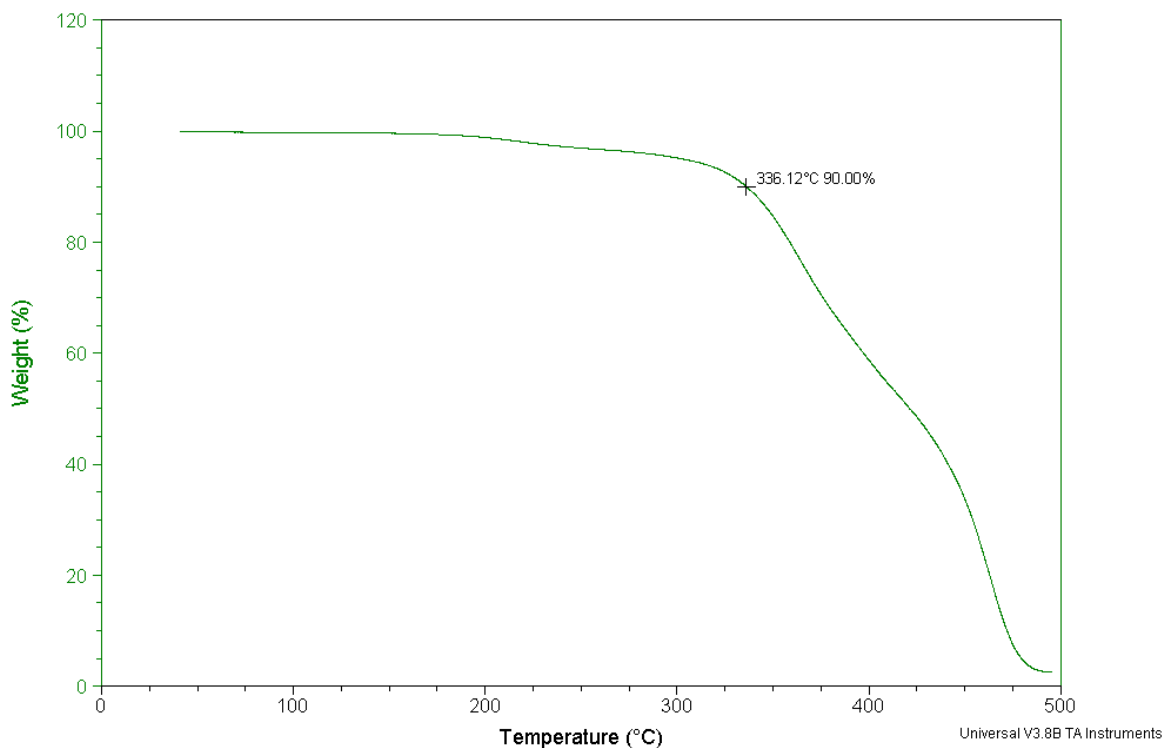
File: C:\TA\Data\TGA\Eric\PP Testigo  
 Run Date: 03-May-06 19:05  
 Instrument: TGA Q50 V5.3 Build 171



Sample: PP-g-HEMA 93% (E8) B  
 Size: 2.8830 mg  
 Method: Ramp

TGA

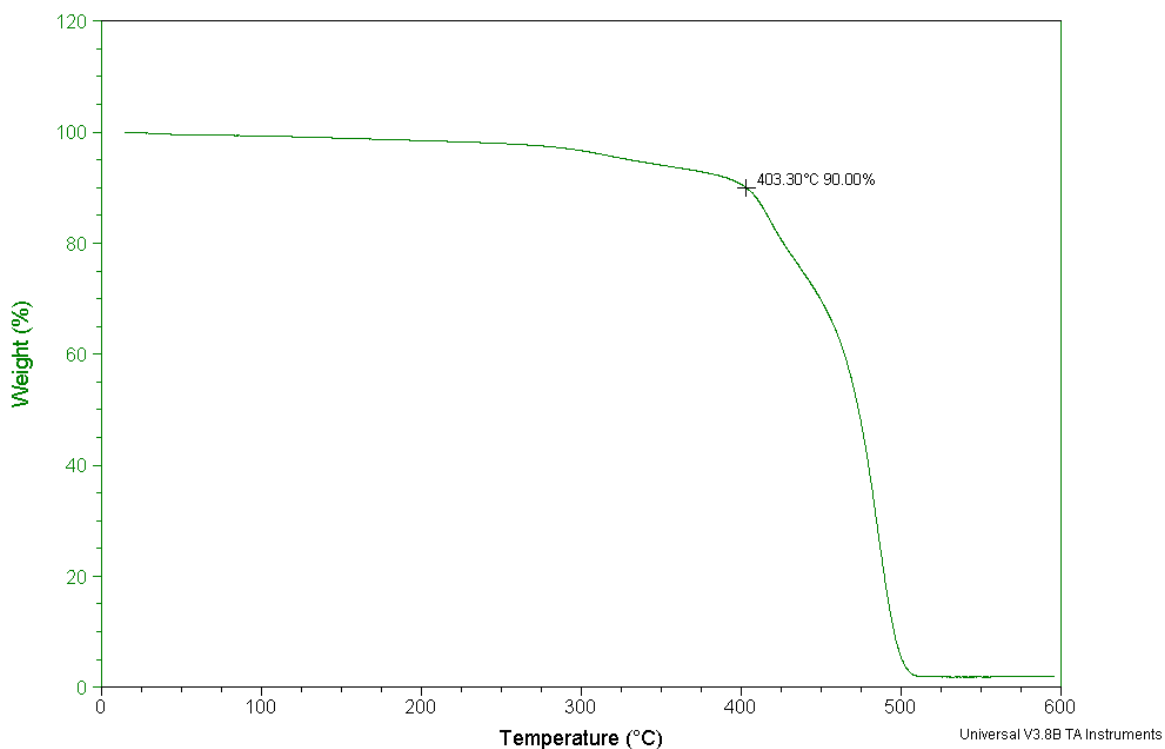
File: C:\...TGA\Eric\PP-g-HEMA 93% (TGA) B.001  
 Operator: Dario.Jq  
 Run Date: 04-May-10 13:33  
 Instrument: TGA Q50 V5.3 Build 171



Sample: PP-g-HEMA-DMAAm\_30kGy1  
 Size: 5.3840 mg  
 Method: Ramp

TGA

File: C:\...Eric\PP-g-HEMA-DMAAm\_30kGy1.001  
 Operator: Giovanni  
 Run Date: 22-Feb-10 16:21  
 Instrument: TGA Q50 V5.3 Build 171



# CAPITULO 6

## CONCLUSIONES

---

---

## CONCLUSIONES

Se cumplió con el objetivo general de este trabajo ya que se logró llevar a cabo la síntesis y caracterización de los copolímeros de injerto PP-g-HEMA/DMAAm y PP-g-HEMA mediante el método de preirradiación oxidativa, empleando radiación gamma como radiación ionizante.

Se encontraron las condiciones óptimas para llevar a cabo la síntesis de los copolímeros anteriormente mencionados. Se observó que el porcentaje de injerto en la matriz polimérica es directamente proporcional a las variables de dosis de irradiación, tiempo de reacción y concentración de monómero. La explicación de este comportamiento es que al aumentar la dosis de irradiación se van a crear un mayor número de peróxidos e hidroperóxidos, éstos a su vez son los que van a formar los radicales libres en la matriz polimérica. En el caso de tiempo de reacción se observa que no sólo se aumenta el tiempo de contacto entre la matriz polimérica y los monómeros sino que el calor al cual está expuesta la película aumenta. Al aumentar el tiempo de exposición, aumenta la degradación de los peróxidos e hidroperóxidos.

Mediante las técnicas de TGA, DSC, FTIR-ATR y pruebas de hinchamiento, se caracterizaron los copolímeros de injerto. Con el FTIR-ATR se pudo comprobar que sí se logró llevar a cabo el injerto del HEMA y del DMAAm en el PP. En las pruebas de DSC, se observó que el punto de fusión del PP vario muy poco. Por lo tanto, se cree que el injerto no afectó la cristalinidad de la matriz polimérica ya que éste se llevó a cabo en la parte amorfa del PP. Con la técnica de TGA, se observa que conforme aumenta el injerto en la matriz polimérica, la temperatura de degradación del material disminuye. En las pruebas de hinchamiento se observó que se alcanza el hinchamiento límite a los 15 minutos. La explicación de esto es que tanto el HEMA como el DMAAm son materiales muy hidrofílicos.

# CAPITULO 7

## REFERENCIAS

## Referencias

1. Kumar, Ashok; Srivastava, Akshay; Yu Galaev, Igor; Mattiason, Bo; *Smart polymers: physical forms and bioengineering applications*; **Progress in Polymer Science**; Volume 32; Issue 10; 2007; pages 1205-1237;
2. Meléndez-Ortiz, Héctor Iván; Bucio Carrillo, Emilio; *Stimuli-sensitive behaviour of binary graft co-polymers (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm in Acidic and Basic Medium*; **Designed Monomer and Polymers**; 12; 2009; pages 99-108.
3. Wichterle, O.; Lim, D.; *Hydrophilic gels for biological use*; **Nature**; 185; 1960; pages 117-118.
4. Hoffman, Allan; *Hydrogels for biomedical applications*; **Annals of the New York Academy of Sciences**; Volume 944; Issue Bioartificial Organs III: Tissue Sourcing, Immunoisolation, and Clinical Trials; 2006; pages 62-73.
5. Gregonis, D.E.; Russell, G.A.; Andrade, J.D.; deVisser, A.C.; *Preparation and properties of stereoregular poly(hydroxyethyl methacrylate) polymers and hydrogels*; **Polymer**, Volume 19; Issue 11; 1978; pages 1279-1284.
6. Verhoeven, J.; Schaeffer, R.; Bouwstra, J.A.; Junginger, H.E.; *The physico-chemical characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-methacrylic acid) Effect of water, PEG 400 and PEG 6000 on the glass transition temperature*; **Polymer**; Volume 30; Issue 10; 1989; pages 1946-1950.
7. Tomic, Simonda Lj.; Micic, Maja M.; Dobic, Sava N.; Filipovic, Jovanka M.; Suljovrujic, Edin. H.; *Smart poly(hydroxyethyl methacrylate/itaconic acid) hydrogels for biomedical applications*; **Radiation Physics and Chemistry**; Volume 79; Issue 5; 2010; pages 643-649;
8. Contreras-García, A.; Burillo, G.; Aliev, R.; Bucio, E.; *Radiation grafting of N,N'-dimethylacrylamide and N-isopropylacrylamide onto propylene films by two-step method*; **Radiation Physics and Chemistry**; Volume 77; Issue 8; 2008; pages 936-940;
9. Chapiro, A.; **Radiation of Polymeric Systems**; John Wiley; New York; 1962.
10. Haraguchi, Kazutoshi; Farnworth, Robin; Ohbayashi, Akira; Takehisa, Toru; *Compositional Effects on Mechanical Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly(N,N-dimethylacrylamide) and Clay*; **Macromolecules**; Volume 36; pages 5732-5741.
11. Çaykara, Tuncer; Özyürek, Cenzig; Kantoglu, Ömer; Erdogan, Baki; *Thermal behavior of poly (2-hydroxyethyl methacrylate-maleic acid) networks*; **Polymer Degradation and Stability**; Volume 80; Year 2003; pages 339-343.
12. Katime, Issa; **Química Física Macromolecular**; Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco; Bilbao; 1994.
13. Frank, H.P.; **Polymer Monographs Vol. 2 Polypropylene**; Gordon and Breach Science Publishers; New York; 1968.

- 
14. Wade, L.G. Jr.; **Química Orgánica**; Pearson Prentice Hall; 5ta edición; Madrid; 2004.
  15. Pine, Stanley H.; Hendrickson, James B.; Cram, Donald J.; Hammond, George S.; **Química Orgánica**; Mc Graw Hill; 4ta edición; Madrid; 1982.