



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Síntesis y caracterización del copolímero de injerto
de N-vinilcaprolactama sobre películas de silicona
y su estudio de respuesta a la temperatura.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA

RICARDO AUGUSTO VALENCIA MORA



MÉXICO, D.F.

2016



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: DR. JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO

VOCAL: DRA. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

SECRETARIO: DR. EMILIO BUCIO CARRILLO

1^{er} SUPLENTE: DR. HECTOR GARCÍA ORTEGA

2^{do} SUPLENTE: M. EN C. MIGUEL ANGEL ZUÑIGA PÉREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE QUÍMICA DE RADIACIONES EN MACROMOLECULAS, INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DR. EMILIO BUCIO CARRILLO

SUSTENTANTE:

RICARDO AUGUSTO VALENCIA MORA

La presente tesis fue publicada en una revista indizada.

Grafting of thermo-sensitive N-vinylcaprolactam onto silicone rubber through the direct radiation method.

Ricardo A. Valencia-Mora, Edgar Zavala-Lagunes, Emilio Bucio.

Radiation Physics and Chemistry. En Prensa (Aceptado 3 de Noviembre 2015).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.11.0030969-806X>& 2015 Published by Elsevier Ltd.

Agradecimientos

A mis padres por el apoyo y el amor incondicional que me han brindado.

Al Dr. Emilio Bucio por su orientación, apoyo y paciencia.

A la Dra. Guillermina Burillo por sus enseñanzas.

A mis amigos y compañeros.

A la U.N.A.M. y a la Facultad de Química, en especial a los profesores que tuve a lo largo de la carrera.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico DGAPA-UNAM proyecto IN200714 por el apoyo brindado para la elaboración de este proyecto.

Contenido

Capítulo I. Introducción.....	5
Capítulo II. Generalidades	7
2.1 Polímeros.....	7
2.1.1 Clasificaciones de los polímeros.....	8
2.1.1.1 Según su origen.	9
2.1.1.2 Según su comportamiento durante el procesamiento térmico.....	9
2.1.1.3 Según su forma.....	10
2.1.1.4 Según la naturaleza de sus unidades monoméricas.	11
2.1.1.5 Según su composición.	11
2.1.1.6 Según su estructura química.	12
2.1.1.7 Polímeros según su mecanismo de polimerización.	13
2.1.1.7.1 Polímeros de adición:.....	13
2.1.1.7.2 Polímeros de condensación:	18
2.1.2 Copolímeros.	19
2.1.2.1 Tipos de copolímeros.	20
2.1.2.1.1 Copolímeros estadísticos.	20
2.1.2.1.2 Copolímeros alternantes.....	21
2.1.2.1.3 Copolímeros de bloque.	21
2.1.2.1.4 Copolímeros de injerto.....	22
2.1.3 Tópicos importantes en polímeros.	22
2.1.3.1 Cristalinidad.....	23
2.1.3.2 Punto de fusión (T _m).....	24
2.1.3.3 Entrecruzamiento.....	25
2.1.3.4 Temperatura de transición vítrea (T _g).	26
2.1.4 Polímeros inteligentes.....	26
2.1.4.1 Polímeros termosensibles.....	28
2.2 Radiación.	30
2.2.1 Radiactividad.	30
2.2.2 Radiaciones ionizantes.	30
2.2.3 Tipos de radiaciones.....	31

2.2.3.1 Partículas alfa (α).....	31
2.2.3.2 Partículas beta (β).	31
2.2.3.3 Neutrones.....	32
2.2.3.4 Radiación gamma (γ).....	32
2.2.4 Interacción de la radiación con la materia.....	32
2.2.4.1 Efecto Fotoeléctrico.	33
2.2.4.2 Efecto Compton.....	34
2.2.4.3 Producción de pares.....	35
2.2.4.4 Predominancia de las interacciones de la radiación con la materia.....	35
2.2.5 Fuentes de radiación gamma.	36
2.2.6 Dosis de radiación.	38
2.3 Química de radiaciones.....	38
2.3.1 Interacción de la radiación ionizante con polímeros, oligómeros y monómeros.....	39
2.3.2 Efectos de la irradiación en materiales poliméricos.	41
2.3.2.1 Transferencia de hidrógeno.	41
2.3.2.2 Aumento de temperatura a causa de la absorción de energía.....	41
2.3.2.3 Efecto de la temperatura en la degradación inducida por radiación.....	41
2.3.2.4 Efectos posteriores a la irradiación.....	42
2.3.3 Síntesis de copolímeros de injerto inducida por radiación gamma.....	43
2.3.4 Métodos de irradiación:.....	44
2.3.4.1 Método simultáneo o directo.	44
2.3.4.2 Método de preirradiación.	45
2.3.4.3 Método de peroxidación o preirradiación oxidativa.....	46
2.3.5 Efecto de las condiciones experimentales en la síntesis de copolímeros de injerto.	47
2.3.5.1 Efecto de la dosis.....	47
2.3.5.2 Efecto de la intensidad de radiación.	47
2.3.5.3 Efecto de la temperatura.	48
2.3.5.4 Efecto de la concentración.....	48
2.3.5.5 Efecto del disolvente.....	48
2.4 Matriz polimérica y monómero.	49
2.4.1 Silicona.	49
2.4.2 N-vinilcaprolactama.	51
2.5 Técnicas de caracterización.....	53

2.5.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR).	53
2.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	55
2.5.3 Análisis termogravimétrico (TGA).	57
2.5.4 Ángulo de contacto.	58
Capítulo III. Objetivos	60
3.1 Objetivo general.	60
3.2 Objetivos particulares.	60
Capítulo IV. Desarrollo experimental.	61
4.1 Reactivos y materiales.	61
4.2 Detalles experimentales.	63
4.2.1 Síntesis del copolímero SR-g-NVCL por el método directo.	63
4.2.2 Influencia de las variables sobre el rendimiento de injerto.	65
4.2.2.1 Influencia de la dosis de radiación sobre el rendimiento de injerto.	65
4.2.2.2 Influencia de la concentración del monómero sobre el rendimiento de injerto.	66
4.3 Técnicas de análisis.	67
4.3.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).	67
4.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA).	68
4.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	68
4.3.4 Ángulo de contacto.	68
4.3.5 Hinchamiento límite.	69
Capítulo V. Discusión de resultados.	70
5.1 Síntesis de SR-g-NVCL.	70
5.1.1 Mecanismo de reacción.	71
5.1.1.1 Formación de radicales en el polidimetilsiloxano:	71
5.1.1.2 Reacción de formación de radicales y homopolimerización de NVCL.	72
5.1.1.3 Formación del copolímero de injerto:	72
5.1.2 Influencia de la dosis de radiación.	72
5.1.3 Influencia de la concentración.	74
5.2 Caracterización de SR-g-NVCL.	77
5.2.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR).	77
5.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	79
5.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA).	80
5.2.4 Hinchamiento límite.	81

5.2.5 Ángulo de contacto.....	83
5.3 Determinación de la LCST del sistema SR-g-NVCL por DSC.....	84
Capítulo VI. Conclusiones.....	86
Capítulo VII. Referencias.....	87
Anexo.....	93

Capítulo I. Introducción

El avance en la ciencia e ingeniería de polímeros ha resultado en el desarrollo de “polímeros inteligentes”, que se definen como aquellos polímeros que pueden cambiar dramáticamente alguna de sus propiedades como respuesta a un estímulo del entorno. Debido a su potencial aplicación en sistemas biológicos, los polímeros con respuesta a cambios de pH y temperatura son los más importantes y por lo tanto los más estudiados (Aguilar et. al., 2007).

La poli(N-vinilcaprolactama) (PNVCL) es un polímero que ha atraído la atención debido a su potencial aplicación en sistemas biológicos. Esto se debe a que es un material no soluble en agua, no iónico, no tóxico, termosensible y biocompatible. Además, presenta una temperatura crítica inferior de disolución (LCST) en el intervalo de la temperatura fisiológica (32-34°C), lo cual hace adecuado su uso en el desarrollo biotecnológico (Cheng et. al., 2002) (Ling et. al., 2012) (Ravichandran et. al., 2012).

Las siliconas son polímeros sintéticos cuya estructura está basada en enlaces silicio-oxígeno. El miembro más utilizado dentro de este grupo es el polidimetilsiloxano (PDMS). La silicona presenta las propiedades de hidrofobicidad, baja tensión superficial, elasticidad, además de estabilidad química y térmica, lo cual lo hace un material biocompatible y con alta biorresistencia.

Los átomos de silicio presentes en las siliconas pueden ser enlazados a diferentes grupos orgánicos, como fenil y vinil. De la misma forma, pueden ser copolimerizadas con una gran variedad de monómeros. La unión de grupos orgánicos a un esqueleto inorgánico adiciona a las siliconas un conjunto de propiedades diferentes correspondientes a los grupos orgánicos unidos (Palsule et. al., 2008).

La copolimerización por injerto de monómeros ha recibido una gran atención debido a que es un método importante para producir materiales poliméricos funcionales. Existen diferentes formas de llevar a cabo el injerto de monómeros, como lo son el método químico, injerto por fotoiniciación e injerto por uso de enzimas. Sin embargo, estas técnicas tienen diferentes carencias: la necesidad de la purificación del producto debido al uso de iniciadores químicos en el método químico; la baja penetración de la irradiación que solo permite la modificación de la matriz polimérica a nivel superficial en el método de iniciación fotoquímica; y a que en el injerto con uso de enzimas se requieren condiciones de pH, concentración y temperatura específicos para trabajar de manera óptima.

Inducir la copolimerización mediante el uso de radiación tiene la ventaja de no necesitar iniciadores, evitando la contaminación y la necesidad de lavados sobre el producto final (Pillay et. al., 2013) (Nasef y Güven, 2012).

Éste trabajo presenta la síntesis de un copolímero de injerto, de N-vinilcaprolactama en películas de silicona, mediante el uso de radiación gamma por el método directo. El copolímero SR-g-NVCL fue caracterizado con las técnicas de FTIR-ATR, DSC, TGA y ángulo de contacto. Asimismo se presenta el estudio de respuesta a la temperatura del sistema sintetizado.

Capítulo II. Generalidades

2.1 Polímeros.

Un polímero es una molécula muy grande, compuesta de subunidades repetitivas llamadas monómeros y la reacción por la que dichas moléculas se combinan se conoce como polimerización. Debido a su amplio intervalo de propiedades, los polímeros tanto naturales como sintéticos juegan un rol sumamente importante en el desarrollo de nuestras actividades cotidianas, que van desde el uso de polímeros sintéticos como el poliestireno hasta polímeros naturales como el ADN y las proteínas del cuerpo, fundamentales para funciones biológicas.

En algunos casos la repetición es lineal, de forma semejante a como una cadena la forman sus eslabones. En otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente o casi equivalente al monómero, material de partida del que se forma el polímero (Billmeyer, 1975) (Odian, 1991).

La longitud de la cadena del polímero viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena. Esto es llamado grado de polimerización (DP). El peso del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización (Billmeyer, 1975).

Los monómeros son compuestos químicos de bajo peso molecular. Una molécula puede ser potencialmente un monómero si posee dos o más funcionalidades químicas en las condiciones de reacción deseadas. Este requerimiento se cumple con tres grupos de monómeros (Elias, 2007):

- a) Monómeros de cadena abierta con grupos funcionales como COOH, OH, NH₂, etc. en el extremo de la cadena. La polimerización de este tipo de monómeros se lleva a cabo mediante la reacción de los grupos del final de la cadena del monómero. Un monómero puede tener dos grupos iguales o distintos. La polimerización de este tipo de monómeros usualmente es

catalizada externamente añadiendo catalizadores que pueden ser recuperados después de la extracción del polímero deseado.

- b) Monómeros cíclicos con grupos funcionales internos como enlaces dobles, heteroátomos o grupos de heteroátomos. La polimerización de monómeros cíclicos es en su mayoría iniciada, no catalizada. Además, conducen a la obtención de polímeros lineales en el cual el iniciador se convierte en parte del producto.
- c) Moléculas monoméricas con enlaces múltiples, usualmente dobles enlaces entre átomos de carbono o entre un átomo de carbono y un heteroátomo, como el oxígeno. Al igual que los monómeros cíclicos, la reacción de este tipo de monómeros usualmente es iniciada.

2.1.1 Clasificaciones de los polímeros.

Existen varias formas de clasificar los polímeros, sin embargo se debe apreciar que no hay una clasificación generalmente aceptada que no sea ambigua. Existen dos tipos de clasificaciones que han tenido un mayor uso. Una de estas clasificaciones está basada en la estructura del polímero y los divide en polímeros de condensación y de adición, mientras que la segunda clasificación los divide según el mecanismo de polimerización a través del cual son formados: polimerización en pasos y en cadena. Estas dos clasificaciones son a menudo usadas de manera intercambiada una con otra. Los términos condensación y en pasos son usualmente usados como sinónimos, así como los términos adición y en cadena. Muchas veces estos términos son usados indistintamente, debido a que la mayoría de los polímeros de condensación son producidos por polimerización en pasos, y la mayoría de los polímeros de adición se producen por polimerización en cadena, aunque este no es siempre el caso (O'dian, 1991).

2.1.1.1 Según su origen.

Según su origen, los polímeros se pueden distinguir dentro de tres clasificaciones:

- a) Polímeros naturales: Son los que se encuentran en la naturaleza, como las biomoléculas, el caucho natural, la lana, la seda, la celulosa o la lignina.
- b) Polímeros semisintéticos: Se obtienen por transformación de polímeros naturales. Por ejemplo, la nitrocelulosa y caucho vulcanizado.
- c) Polímeros sintéticos: Los obtenidos industrialmente a partir de los monómeros, como son el nylon, poliestireno, policloruro de vinilo o polietileno (López, 2014)

2.1.1.2 Según su comportamiento durante el procesamiento térmico.

Todos los polímeros pueden ser divididos en dos grandes grupos, basados en su comportamiento durante el procesamiento térmico (Fried, 1995) (Cowie y Arrigui, 2008):

- a) Termoplásticos: Son aquellos polímeros que pueden ser ablandados al calentarse para adoptar una forma nueva. Un polímero termoplástico se ablanda cuando se calienta por encima de la temperatura de transición vítrea, entonces puede ser moldeado y al enfriar se endurece para conservar su nueva forma. El ciclo de calentar, dar forma y enfriar puede ser llevado a cabo en repetidas ocasiones. En general, los termoplásticos son útiles debido a su resistencia frente al impacto y a su flexibilidad.
- b) Termoestables: Son polímeros cuyas cadenas individuales han sido unidas químicamente por enlaces covalentes, ya sea durante la polimerización, o por el tratamiento térmico o químico durante su fabricación. Una vez formadas, estas redes entrecruzadas resisten el ablandamiento térmico, deformación y la reacción con disolventes, pero no pueden ser procesados térmicamente una vez que han sido calentados por encima de una

temperatura crítica. Los termoplásticos generalmente presentan mejores características como abrasivos y estabilidad frente a la deformación. Estas propiedades hacen de los polímeros termoestables materiales adecuados para su uso como recubrimientos, materiales de composición o adhesivos.

2.1.1.3 Según su forma.

- a) Polímeros lineales: A los polímeros con forma de cadena se les llama polímeros lineales debido a su estructura secuencial. Sin embargo, una molécula lineal no tiene necesariamente una forma recta. En general, un polímero consta de más de un tipo de estructura; esto es, un polímero lineal puede contener algunas cadenas ramificadas y unidas de mono transversal. Las propiedades del polímero cambian significativa a consecuencia de la ramificación y los enlaces cruzados.

- b) Polímeros ramificados: En los polímeros ramificados, las cadenas de ramas laterales se sujetan a la cadena principal durante la síntesis del polímero. La ramificación interfiere en el movimiento relativo de las cadenas moleculares. En consecuencia, aumenta su resistencia a la deformación y al agrietamiento por esfuerzo. La densidad de los polímeros ramificados es menor que la de los polímeros de cadenas lineales, porque las ramas interfieren en el empaquetamiento eficiente de las cadenas de los polímeros (Kalpakjian y Schmid, 2008).

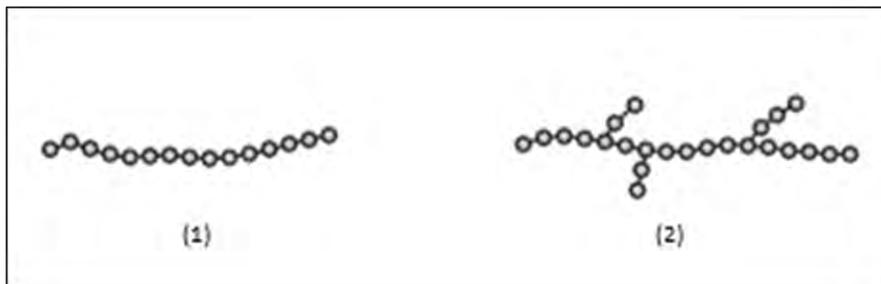


Figura 2.1 Estructura según el crecimiento de la cadena: (1) Lineal, (2) Ramificado (Adaptado de Kalpakjian y Schmid, 2008)

2.1.1.4 Según la naturaleza de sus unidades monoméricas.

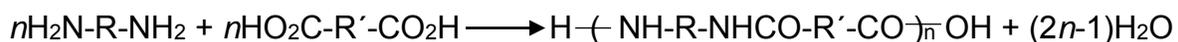
Una estructura polimérica se puede clasificar como homopolímero o copolímero de acuerdo a la naturaleza de sus unidades monoméricas.

- a) Homopolímero: Se definen como aquellas estructuras poliméricas cuyas unidades repetitivas son iguales, es decir, que proviene de la polimerización de un solo monómero.

- b) Copolímero: La estructura de un copolímero requiere que dos o más tipos de unidades repetitivas estén presentes en la secuencia de la estructura (Adanur, 1995)

2.1.1.5 Según su composición.

- a) Polímeros de condensación: Se clasifican como polímeros de condensación aquellos polímeros que fueron formados de monómeros polifuncionales mediante varias reacciones de condensación, con la eliminación de alguna molécula pequeña como agua. Un ejemplo de dichos polímeros de condensación son las poliamidas formadas a partir de diamidas y diácidos con la eliminación de agua de acuerdo a la siguiente reacción:



Donde R y R' son grupos alifáticos o aromáticos. La unidad entre paréntesis en la fórmula de la poliamida se repite muchas veces en la cadena del polímero y es llamada unidad repetitiva. La composición elemental de la unidad repetitiva difiere de la de los dos monómeros por los elementos del agua.

b) Polímeros de adición: Los polímeros de adición fueron clasificados por Carothers como aquellos formados a partir de monómeros sin ninguna pérdida de moléculas. A diferencia de los polímeros de condensación, la unidad repetitiva de un polímero de adición tiene la misma composición que el monómero. Los polímeros de adición mayores son aquellos formados por la polimerización de monómeros que contienen un doble enlace carbono-carbono. Estos monómeros pueden hacerse reaccionar con ellos mismos para formar polímeros mediante la conversión de su doble ligadura en enlaces saturados, por ejemplo:



Donde Y puede ser cualquier grupo sustituyente como hidrógeno, alquilo, arilo, nitrilo, ester, ácido, cetona, éter y halógeno [O'dian].

2.1.1.6 Según su estructura química.

De acuerdo a esta clasificación, los polímeros pueden ser agrupados basados en la estructura química del "esqueleto", es decir, de su matriz polimérica (Fried, 1995):

- a) Polímeros de homocadena: Son aquellos polímeros que a lo largo de toda la cadena presentan enlaces entre átomos iguales. Posteriormente pueden ser clasificados como polialquilenos, polialquenilenos o polialquinilenos dependiendo del tipo de enlace que presenten: sencillo, doble o triple, respectivamente. El ejemplo más representativo son aquellos polímeros cuyas cadenas están unidas por enlaces carbono-carbono.
- b) Polímeros de heterocadena: Los enlaces de este tipo de monómeros unen átomos diferentes lo largo de su cadena. Estos diferentes tipos de átomos provienen de la estructura de grupos funcionales como éter, ácido carboxílico, carbonato, etc.

2.1.1.7 Polímeros según su mecanismo de polimerización.

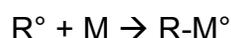
Dependiendo de la forma de polimerización, las macromoléculas se dividen en dos grandes grupos: polímeros de adición y de condensación, según que la reacción proceda por adición a un doble enlace o por condensación entre moléculas que posean dos o más grupos funcionales (Katime et. al., 2010).

2.1.1.7.1 Polímeros de adición:

En la formación de polímeros de adición, el mecanismo de reacción es en cadena con tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

1) Iniciación:

Suele ser una reacción de adición entre el monómero y un radical libre (R°), procedente por lo general de la descomposición de un iniciador I. En virtud de esta reacción se forma el primer eslabón de la cadena, que es un monómero-radical.



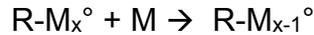
La iniciación puede realizarse mediante un reactivo químico, en cuyo caso es necesario contemplar factores como la velocidad de polimerización y la temperatura. Sin embargo, también se pueden utilizar como iniciadores otros mecanismos, por ejemplo, el térmico, el fotoquímico y el que utiliza radiación ionizante.

2) Propagación:

En esta etapa se van añadiendo monómeros al monómero-radical formado en la etapa de la iniciación, creciendo la cadena:

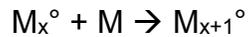


- -
- -
- -



En esta notación el subíndice indica el número de monómeros que forman la cadena. Se observa que la cadena, mientras crece, es radical.

La reacción de propagación, que es la que hace crecer el polímero, es una típica reacción en cadena ya que, en general, el producto es uno de los reactivos.



3) Terminación:

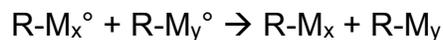
En esta etapa el crecimiento de las cadenas se puede interrumpir por diversas causas. Entre las más frecuentes se enlistan las siguientes:

- *Terminación por combinación:*



En este caso se origina una cadena de longitud igual a la suma de las longitudes de los dos radicales que intervienen en la reacción.

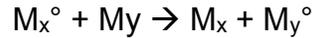
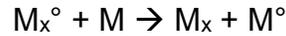
- *Terminación por desproporción o dismutación:*



Al producirse la terminación ambas cadenas conservan su longitud.

- *Terminación por transferencia:*

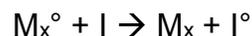
En este caso las reacciones de terminación que se producen pueden ser las siguientes:



Como se observa, la reacción puede ocurrir entre un radical libre y un monómero o entre un radical libre y una cadena macromoléculas, produciéndose en ambos casos la transferencia de un átomo de hidrógeno. En estos casos no se observa ningún cambio en la reactividad de los radicales libres formados con respecto a los desactivados ni tampoco ninguna variación en la longitud de las cadenas poliméricas. Esto solo se produce cuando la transferencia se da con el disolvente.

- *Terminación por fijación o separación del iniciador:*

Se pueden dar dos casos: que la transferencia se realice con un radical que proviene de la descomposición del iniciador o bien con el iniciador sin descomponer:



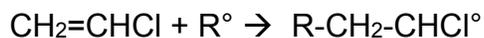
- *Terminación por impurezas:*

Las impurezas actúan de forma similar, fijándose sobre los centros activos y desactivando las cadenas en crecimiento. Ciertas impurezas son verdaderos inhibidores de las reacciones y otras solo tienen un efecto retardador.

Dentro de esta clase de polímeros, según las especies involucradas en el crecimiento de la cadena por el que ocurre la adición, hay tres tipos:

a) Radicales libres:

Este tipo de polimerización tiene lugar generalmente por apertura del doble enlace, que origina la formación de un radical libre. Un ejemplo podría ser el siguiente:

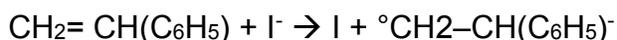


Como se muestra en la reacción, el producto es una cadena en crecimiento que es a su vez un radical libre. Este método nos permite obtener no solo homopolímeros, sino también copolímeros

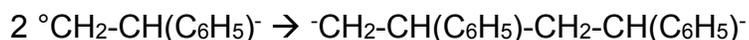
b) Iónica:

En este tipo de polimerización hay que distinguir entre la polimerización aniónica y la catiónica, dependiendo del tipo de ión que se propague durante el proceso de crecimiento de la cadena:

- i) Aniónica: Aquí, en algunos casos, la apertura del doble enlace tiene lugar por formación de un ión-radical que luego, por recombinación, da lugar a un di-anión o bien por la formación de un anión. Si llamamos I^- al ión preformado, se tiene que en el caso del estireno, por ejemplo, se forma inicialmente un ión radical:

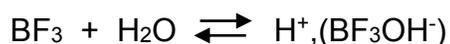


que se dimeriza a continuación dando lugar a la formación de un di-anión:

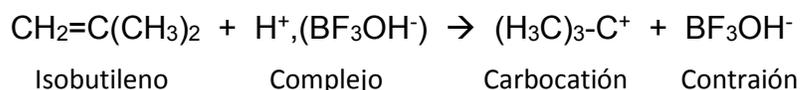


La velocidad de la etapa de la propagación es muy elevada debido a que la cadena puede crecer por ambos lados.

- ii) Catiónica: En este tipo de polimerización es necesario el empleo de un complejo catalizador-cocatalizador que es el responsable de la cesión de un protón al monómero dando lugar a la formación de un ión carbonio:



Donde el ácido de Lewis BF_3 actúa como catalizador, H_2O es la base de Lewis que actúa como co-catalizador y el producto es un complejo ión carbonio. Esta última especie en presencia de un monómero, por ejemplo, el isobutileno, da lugar a la siguiente reacción:



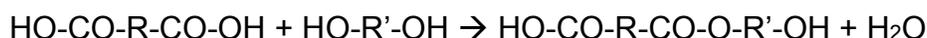
El carbocation formado reacciona con otro monómero adicionándolo y regenerando otro ión carbonio de mayor tamaño. Dicho proceso continúa hasta que tenga lugar un proceso de terminación de la cadena de crecimiento. En esta polimerización solo es posible la adición cabeza-cola debido a consideraciones energéticas.

- c) Coordinada (Ziegler-Natta):

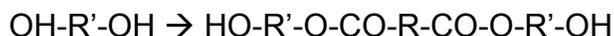
Se lleva a cabo utilizando catalizadores heterogéneos que, en general, son complejos entre haluros de metales de transición y compuestos del tipo del trialquil aluminio

2.1.1.7.2 Polímeros de condensación:

La polimerización por condensación, contrariamente a los otros tipos, procede por una serie sucesiva de reacciones ordinarias de condensación entre monómeros polifuncionales; de ahí que se le llame también polimerización por etapas. Por ejemplo, un poliéster se forma por sucesivas condensaciones entre un diol y un diácido con pérdida de una molécula de agua. La formación del polímero se inicia por reacción de una molécula de dialcohol (diol) con una de diácido:



Este éster puede reaccionar a continuación con una molécula de dialcohol o con una de diácido dando lugar a las siguientes reacciones:



Estas reacciones continúan produciéndose hasta que se agote uno de los dos reactivos. En este tipo de polimerización el peso molecular medio aumenta lentamente. A medida que aumenta el tiempo de reacción se obtienen valores más elevados del grado de polimerización promedio en número.

Las policondensaciones se realizan en la práctica separando el producto de bajo peso molecular que se forma empleando calor y vacío en algunos casos o bien haciendo reaccionar el compuesto formado con algún otro reactivo químico.

Para que pueda tener lugar la policondensación, los dos monómeros deben ser por lo menos difuncionales. Si ambos monómeros son difuncionales obtendremos polímeros lineales; pero si los dos monómeros, o uno de ellos es trifuncional o de una funcionabilidad mayor, se obtendrán siempre polímeros ramificados. Este

hecho se refleja de manera evidente en las propiedades físicas del producto obtenido.

2.1.2 Copolímeros.

Se entiende por copolimerización a la polimerización conjunta de dos o varios monómeros, por lo que la macromolécula del copolímero obtenido como unidades estructurales los monómeros participantes (Uribe y Mehrenberger, 1996). Esto conduce a la obtención de una extensa gama de productos cuya naturaleza depende de los siguientes factores:

- i) La naturaleza de los monómeros presentes.
- ii) Las concentraciones relativas de los monómeros presentes en la reacción.
- iii) La distribución de las secuencias, es decir, de la forma en la que se sitúen los monómeros a lo largo de la cadena macromolecular durante el proceso de polimerización.

Por estos motivos, la técnica de copolimerización constituye el método ideal para obtener polímeros que presenten determinadas características químico-físicas útiles para aplicaciones específicas (Katime et. al., 2010). La síntesis de copolímeros ofrece la capacidad de alterar las propiedades de dos homopolímeros diferentes con un objetivo determinado mediante la introducción de una segunda unidad repetitiva adecuada (Fried, 1995). Esto tiene el potencial de combinar las propiedades deseadas de dos diferentes homopolímeros en un solo copolímero. La copolimerización es usada para alterar propiedades poliméricas como la cristalinidad, flexibilidad, punto de fusión (T_m), y punto de transición vítrea (T_g) (Odián, 1991)

En general, una reacción de copolimerización puede representarse de la siguiente manera:



La copolimerización entre dos monómeros ha sido objeto de muchos estudios, mientras que las mezclas de tres o más compuestos polimerizables, provocan grandes dificultades debido al número de variables; sin embargo, se producen técnicamente también terpolímeros (a partir de tres monómeros) (Uribe y Mehrenberger, 1996).

2.1.2.1 Tipos de copolímeros.

Los copolímeros se pueden clasificar atendiendo la forma en que los monómeros están situados dentro de la estructura del copolímero. Es evidente que existen infinitas maneras en que los monómeros pueden estar dispuestos, por lo que los siguientes tipos se entienden como estructuras límites ideales (Katime et. al., 2010):

- i) Copolímeros estadísticos.
- ii) Copolímeros alternantes.
- iii) Copolímeros de bloque.
- iv) Copolímeros de injerto.

2.1.2.1.1 Copolímeros estadísticos.

En este tipo de copolímeros las unidades estructurales se disponen al azar unas respecto a las otras, originando estructuras del siguiente tipo:

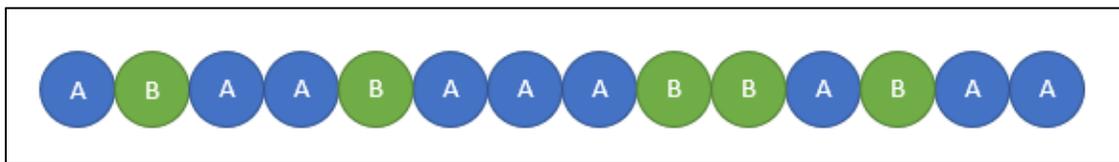


Figura 2.2 Representación de un copolímero estadístico.

Este tipo de copolímeros se suelen designar mediante la siguiente nomenclatura: poli(A-co-B). Ejemplo: poli(estireno-co-acrilonitrilo) (Katime et. al., 2010)

2.1.2.1.2 Copolímeros alternantes.

En este caso los monómeros A y B se disponen de modo alternado a lo largo de la estructura del copolímero:



Figura 2.3 Representación de un copolímero alternante.

Se designan mediante la siguiente nomenclatura: poli(A-alt-B) (Katime et. al., 2010)

2.1.2.1.3 Copolímeros de bloque.

Los copolímeros de bloque, también denominados copolímeros secuenciales, se distinguen por el hecho de que todas las unidades A y B se agrupan separadamente, formando secuencias homogéneas del siguiente tipo:

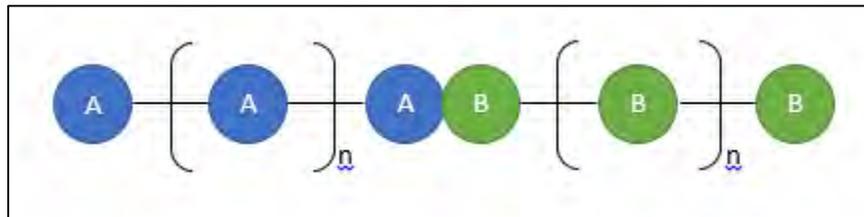


Figura 2.4 Representación de un copolímero de bloque. Caso 1.

o bien,

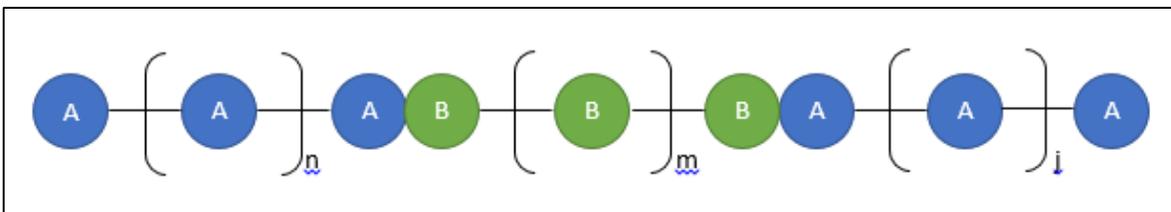


Figura 2.5 Representación de un copolímero de bloque. Caso 2.

Para designar a los copolímeros de bloque se suele utilizar la siguiente notación: poli(A-b-B).

2.1.2.1.4 Copolímeros de injerto.

Los copolímeros hasta aquí revisados son todos lineales, sin embargo, también se pueden formar copolímeros ramificados, con estructuras de la siguiente forma:

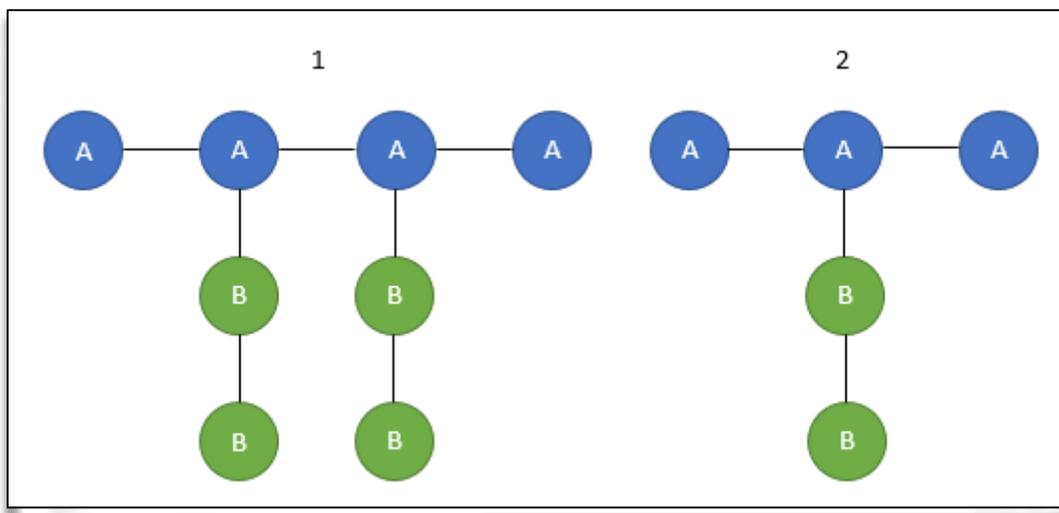


Figura 2.6 Representación de un copolímero de injerto.

Estos copolímeros se denominan de injerto. En ellos las ramificaciones B pueden estar distribuidas estadísticamente o de manera regular a lo largo de la cadena principal A. Se designan mediante la nomenclatura: poli(A-g-B), en donde la letra g proviene del inglés graft, que significa injerto. Una de las características de éstos copolímeros es que presentan las propiedades de los polímeros que los componen (Katime et. al., 2010).

2.1.3 Tópicos importantes en polímeros.

La determinación del estado de agregación de un polímero entre vítreo, gomoso y fibroso bajo ciertas condiciones está marcado por tres factores: la flexibilidad y la regularidad de las cadenas, y la atracción entre ellas. A su vez dichos parámetros están determinados por la influencia de las propiedades que se describen a continuación.

2.1.3.1 Cristalinidad.

Cuando un polímero tiene una estructura altamente estereoregular con pocas o ninguna ramificación o cuando contiene grupos muy polares que elevan las interacciones dipolo-dipolo, puede existir en forma cristalina. Tal cristalinidad es diferente a la que presentan compuestos con un bajo peso molecular, pero existe en ciertas regiones dentro de la matriz polimérica donde es posible un empaquetamiento ordenado entre las moléculas. La presencia de una cristalinidad significativa en un polímero tiene una consecuencia importante en sus propiedades. Una teoría de la cristalinidad, define que hay regiones de empaquetamiento, llamadas cristalitas, en las cuales se encuentran partes de las cadenas en cada región.

Como resultado de la cristalinidad de un polímero, las fuerzas de atracción intermolecular son más fuertes, esto se ve reflejado en una mayor densidad, mayor dureza y mejores propiedades mecánicas, generalmente.

Además de lo mencionado, es también una propiedad de los polímeros cristalinos tener una temperatura de fusión. A medida que la cristalinidad aumenta, el rango del punto de fusión se hace más corto (Fried, 1995) (Stevens, 1975).

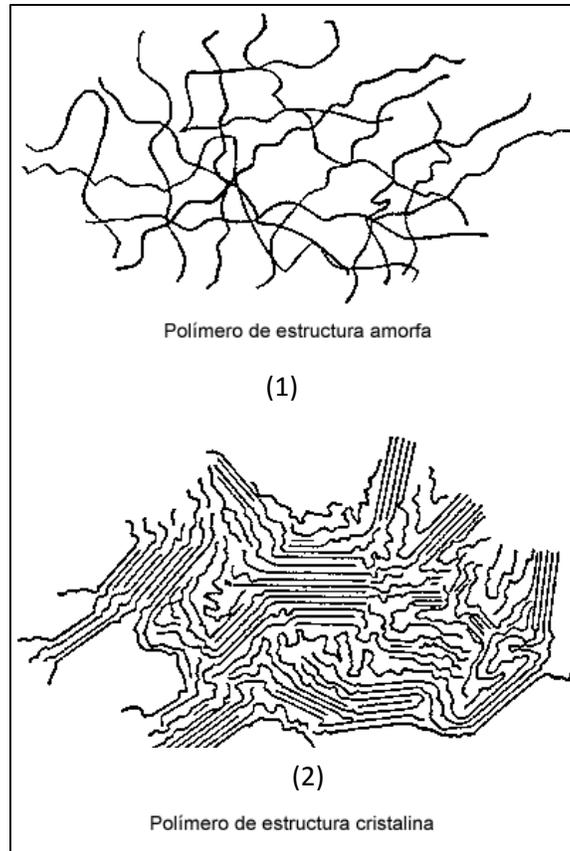


Figura 2.7 (1) Polímero amorfo, (2) Polímero cristalino.

2.1.3.2 Punto de fusión (T_m).

Para polímeros amorfos la transición de sólido a líquido es, en el mejor de los casos, un valor aproximado que es determinado moviendo una muestra a través de una superficie metálica caliente y notando la temperatura a la cual deja un rastro.

Para polímeros cristalinos, la temperatura a la cual la cristalinidad desaparece es frecuentemente usada. Esta es la temperatura de fusión cristalina, T_m , y es medida observando la desaparición de la birrefringencia cristalina a través de un microscopio de luz polarizada.

La importancia de la cristalinidad en el punto de fusión se ve reflejada en evidencia experimental. Por ejemplo, el polipropileno en estado amorfo es un aceite viscoso pero en estado cristalino es un sólido duro cuya temperatura de fusión es de 170°C (Fried, 1995) (Stevens, 1975).

2.1.3.3 Entrecruzamiento.

El entrecruzamiento se presenta cuando las cadenas de un polímero se unen mediante enlaces covalentes a otra cadena del mismo material. Esto restringe el movimiento rotacional de las moléculas y la libertad de las cadenas para moverse fluyendo una sobre otra, haciéndolas no fundibles.

Los polímeros entrecruzados son insolubles, aunque pueden ser hinchados en presencia de disolventes. El porcentaje de hinchamiento se ve afectado por la densidad del entrecruzamiento y por la afinidad de las moléculas del disolvente con las del polímero.

El entrecruzamiento se puede lograr mediante varias técnicas. La vulcanización, término acuñado para el entrecruzamiento de elastómeros, es comúnmente hecha con azufre, compuestos de azufre o con peróxidos. Otras técnicas involucran el uso de radiación o reacciones químicas sobre grupos funcionales apropiados dentro de la matriz polimérica.

Una baja densidad de entrecruzamiento le da al polímero memoria elástica para que pueda recuperar la forma después de haber sido deformado. A medida que el grado de entrecruzamiento aumenta, los polímeros pierden sus propiedades elásticas y se endurecen, hasta que eventualmente se hacen quebradizos (Fried, 1995) (Stevens, 1975).

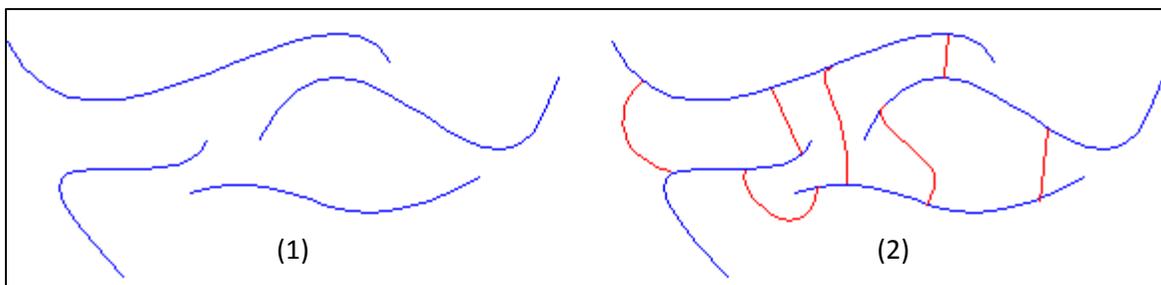


Figura 2.8 Ejemplificación de los tipos de polímeros: (1) no entrecruzado y (2) entrecruzado.

Adaptado del sitio: <http://pslc.ws/macrog/exp/rubber/sepisode/ent.htm>

2.1.3.4 Temperatura de transición vítrea (T_g).

Todos los polímeros que se encuentran por debajo de una cierta temperatura exhiben propiedades características de un sólido quebradizo o de vidrio. Al aumentar la temperatura de estos se alcanza un punto en el cual las propiedades cambian y se vuelve elástico. Este punto es llamado temperatura de transición vítrea, T_g . Difiere de la temperatura de fusión, en la cual el material pasa del estado sólido al líquido, en que marca el punto en el cual grandes segmentos de las cadenas poliméricas ganan libertad traslacional. En otras palabras, el polímero pasa de un estado con movimiento vibracional restringido de los átomos individuales, a uno en el que secciones de cadenas poliméricas se mueven más libremente.

Además del ablandamiento, los polímeros exhiben cambios marcados en otras propiedades, como el índice de refracción, conductividad térmica y un volumen específico en la temperatura de transición vítrea.

No es posible obtener una temperatura definitiva para T_g debido a que se ve afectada por varios factores, como el peso molecular, la ramificación de las cadenas y la presencia de impurezas (como trazas de monómero) o aditivos.

La T_g tiene una gran relevancia para las aplicaciones de un polímero. Para que un polímero sirva como un plástico útil, su temperatura de transición vítrea debe estar muy por encima de la temperatura ambiente. Por otro lado, para las gomas la T_g se debe encontrar por debajo de la temperatura ambiente. Finalmente, las fibras deben tener a temperaturas entre la T_g y T_m (Fried, 1995) (Stevens, 1975).

2.1.4 Polímeros inteligentes.

La definición de sistemas inteligentes abarca a aquellos sistemas que presentan cambios significativos en sus propiedades físicas o químicas en respuesta a pequeñas variaciones de las condiciones del medio que los rodea. Uno de los grupos principales dentro de los materiales inteligentes, son los basados en polímeros, debido a que son más baratos y más fácilmente modificados a una condición específica que los metales o cerámicos. Este tipo de materiales puede responder a estímulos como pH, temperatura, fuerza iónica, campos eléctricos o

magnéticos, luz y estímulos químicos o biológicos, por lo que tienen un amplio número de aplicaciones, dentro de las que se incluyen sensores, liberación de fármacos, e ingeniería de tejidos (Ward y Georgiou, 2011).

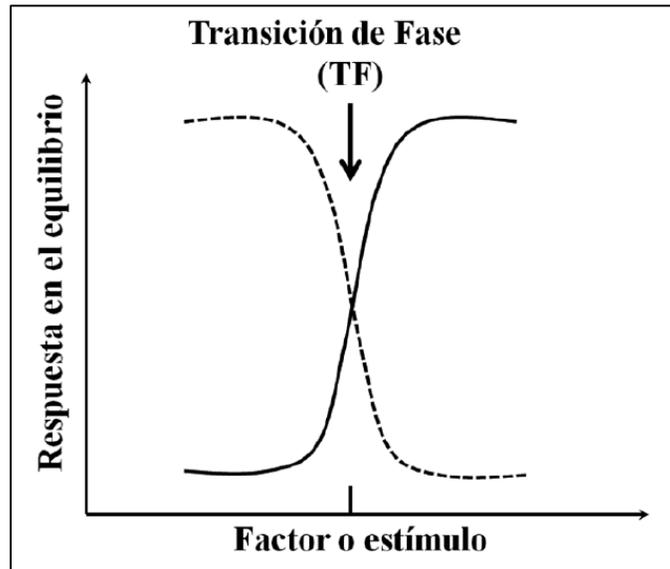


Figura 2.9 Respuestas de un polímero inteligente a un estímulo externo. Las línea sólida y punteada representan una respuesta positiva y negativa, respectivamente. Adaptado de Muñoz-Muñoz et al., (2015).

Cuando el medio es acuoso, los cambios en la microestructura son producto del paso de un estado hidrofílico a uno hidrofóbico. Es necesario que la estructura molecular del polímero presente una adecuada hidrofobicidad e hidrofiliidad para que la TF se produzca en medios acuosos (Muñoz-Muñoz et al., 2015).

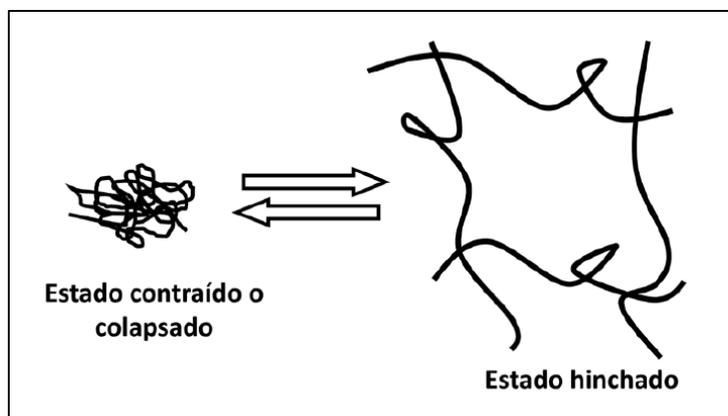


Figura 2.10 Polímero reticulado en su estado contraído e hinchado. Adaptado de Muñoz-Muñoz et al. (2015).

2.1.4.1 Polímeros termosensibles.

La mayoría de las macromoléculas sintéticas se vuelven más solubles cuando son calentadas. Sin embargo, algunos polímeros solubles en agua precipitan al ser calentados. Esta propiedad inusual es referida como una solubilidad inversamente dependiente de la temperatura y es característica de polímeros que se disuelven cuando son enfriados y que se separan al calentarse por encima una temperatura de transición de fase, conocida como temperatura crítica de solución inferior (LCST, por sus siglas en inglés). Esta temperatura corresponde a la región en un diagrama de fases donde la contribución entálpica de los puentes de hidrógeno entre el agua y la cadena polimérica se hace menos importante que la ganancia entrópica del sistema (Dimitrov et al., 2007).

La LCST depende en gran medida de las unidades de monómero para formar puentes de hidrógeno. La explicación más simple es que la entalpía (ΔH) de la disolución debida a los puentes de hidrógeno de los sitios básicos en el polímero con el disolvente favorece la disolución. En contraste, la entropía (ΔS) del disolvente requerida para lograr la formación de estos puentes de hidrógeno es desfavorable. Dado que la energía libre de Gibbs de la disolución es igual a $\Delta H - T\Delta S$, esta puede cambiar de un valor negativo (favorable) a un valor positivo (desfavorable) cuando se incrementa la temperatura. Así, los polímeros son conocidos por presentar un

comportamiento de LCST con disolventes que presentan interacciones fuertes, como el agua.

La temperatura a la cual ocurre la separación de fases de un polímero sintético en disolución puede ser cambiada por modificaciones en la estructura del polímero. Los polímeros sensibles a la temperatura experimentan cambios conformacionales y de fase en respuesta a pequeñas variaciones de temperatura. Hay un balance de energía libre bastante delicado que implica interacciones hidrofóbicas, hidrofílicas y puentes de hidrógeno, lo cual determina el valor de la LCST de los polímeros en agua.

La LCST es un comportamiento característico que se presenta en polímeros anfifílicos, termosensibles y solubles en agua que son capaces de autoorganizarse al calentarse en disolución. Tienen grupos hidrofílicos e hidrofóbicos en su estructura y su capacidad de autoorganización resulta de atracciones intra e intermoleculares de sus unidades monoméricas. Los fenómenos de micelación, separación de fase líquido-líquido y gelación son ejemplos de autoorganización en disolución de polímeros termosensibles.

Los puentes de hidrógeno entre los segmentos hidrofílicos de la cadena polimérica y las moléculas de agua son efectivos a bajas temperaturas. Cuando la temperatura aumenta se observa un desplazamiento parcial del agua de la estructura del polímero que debilita los puentes de hidrógeno e incrementa la interacción entre los segmentos hidrofóbicos de la macromolécula. Como consecuencia, el polímero colapsa, se forma un agregado y se presenta una separación de fases debida a los puentes de hidrógeno formados intra e intermolecularmente entre las partes hidrofóbicas de las moléculas poliméricas. Estos se reorganizan alrededor del polímero no polar, forman una fase separada en disolución y cambia su conformación de cadena extendida a colapsada o contraída.

La LCST es un fenómeno reversible, cuando la disolución es enfriada el polímero termosensible se solubiliza nuevamente; es sensible a cambios en la concentración del polímero, peso molecular del polímero y a la composición de la disolución (Kozanoğlu et al., 2011).

2.2 Radiación.

La radiación es la emisión o transmisión de energía en forma de ondas a través del espacio o a través de un material. En las ciencias básicas y aplicadas, en las ingenierías, en los campos de la investigación y práctica médica, así como en las industrias, el uso y aplicación de la radiación se encuentran en un constante crecimiento.

2.2.1 Radiactividad.

La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares, o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar un intercambio de energía al mismo tiempo.

El proceso de decaimiento por el cual los núcleos emiten partículas o rayos, perdiendo masa o energía, y convirtiéndose en algún otro elemento en el primer caso, o el mismo elemento en otro estado de energía en el segundo, es conocido como decaimiento radiactivo. Este es un proceso espontáneo y al azar, independiente de factores extremos. La probabilidad de que un núcleo radiactivo particular emita partículas o rayos en la unidad de tiempo adoptada, es independiente del destino de núcleos vecinos y del estado químico de los átomos o de sus condiciones físicas (Navarrete, 1992).

2.2.2 Radiaciones ionizantes.

Los términos “radiación ionizante” o “radiación de alta energía” usualmente cubren un gran número de tipos de radiación, algunos de los cuales son haces de partículas cargadas que ionizan directamente las moléculas del medio irradiado; sin embargo, los mismos términos son usados para definir otro tipo de radiaciones como los fotones o partículas veloces sin carga que no producen ionización en el medio de manera directa, pero que tienen la capacidad de transferir su energía a partículas con carga dentro de un núcleo atómico y eyectarlas de la molécula mediante un mecanismo de ionización secundario. El segundo grupo de radiaciones comprende ondas electromagnéticas de alta energía (rayos X y gamma) y neutrones. Para

distinguir el tipo de radiación que siempre causa ionización, se establece un límite inferior arbitrario para la radiación ionizante, que se suele situar en torno a 10 kiloelectronvoltios (keV) (Cherry, 1998).

De acuerdo a su definición, las radiaciones ionizantes son capaces de producir iones, ya sea directa o indirectamente en un medio común, como agua o aire (Chapiro, 1962).

2.2.3 Tipos de radiaciones.

Con el fin de revisar los diferentes tipos de radiaciones de importancia para los químicos, es conveniente dividirlos en cuatro grupos diferentes de acuerdo a su naturaleza física:

Rayos alfa (α).

Rayos beta (β).

Neutrones.

Rayos gamma (γ).

2.2.3.1 Partículas alfa (α).

Consisten en 2 neutrones asociados con dos protones. Pueden ser consideradas como núcleos de átomos de helio. Tienen una masa de 4 u.m.a. (unidad de masa atómica) y 2 cargas positivas.

Si un núcleo atómico es radiactivo y emite una partícula α , pierde 2 unidades en carga y 4 unidades en masa. Este átomo se convierte en otro elemento, con número atómico menor en 2 unidades y número de masa menor en 4 u.m.a.

2.2.3.2 Partículas beta (β).

Son partículas de masa despreciable ($\frac{1}{1832}$ de la masa del protón) y presentan carga negativa o positiva. La partícula β^- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta 1 unidad su carga positiva, al transformar un neutrón en protón. A causa de esto, el número atómico aumenta 1 unidad y su número de masa

permanece prácticamente igual. La partícula β^+ o positrón, es emitido cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo. El número atómico decrece en 1 unidad.

2.2.3.3 Neutrones.

Los neutrones son partículas sin carga, teniendo una masa de aproximadamente 1 u.m.a. Por tanto, los núcleos perdiendo neutrones no cambian su número atómico pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido. La emisión de neutrones se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características y su interacción con la materia varía según la energía de los neutrones y el tamaño del átomo con el que interactúa

2.2.3.4 Radiación gamma (γ).

Los rayos γ son radiaciones electromagnéticas similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucha menor longitud de onda y en consecuencia mucho mayor energía. Los rayos γ tienen energías bien definidas, ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo desde el núcleo.

Los rayos γ son a menudo llamados fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constantes emitidos por un núcleo radiactivo al decaer (Navarrete, 1992).

2.2.4 Interacción de la radiación con la materia.

Cuando la radiación electromagnética pasa a través de la materia su intensidad decrece, principalmente como resultado de la dispersión y de la absorción de la energía por las moléculas irradiadas. Existen tres tipos de procesos principales: efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares.

2.2.4.1 Efecto Fotoeléctrico.

Es un fenómeno de interacción de la radiación con la materia. En este, el fotón interacciona con el absorbedor como un paquete de energía que es completamente absorbido. Este efecto tiene lugar cuando se trata de radiaciones electromagnéticas de baja energía. Como resultado de la energía absorbida, un electrón, llamado fotoelectrón, es lanzado fuera del átomo desde una órbita exterior al núcleo con una energía cuyo valor es dado por la relación:

$$E_{e^-} = E_{\gamma} - E_{e.a.}$$

Donde:

E_{e^-} = Energía del fotoelectrón.

E_{γ} = Energía del rayo gamma absorbido.

$E_{e.a.}$ = Energía de amarre del electrón lanzado.

El fotoelectrón, a su vez, pierde energía causando producción de pares iónicos. La vacante del orbital es ocupada por otro electrón proveniente de órbitas exteriores, o sea de superiores niveles de energía, emitiéndose un rayo X con una energía específica, igual a la diferencia entre las energías de amarre de los electrones a ambos niveles. Pero, en vez del rayo X, ésta energía puede ser transferida a otro electrón en una órbita cercana al núcleo con un nivel bajo de energía, mismo que es lanzado del átomo y se conoce como electrón Auger (Navarrete, 1992) (Wintle, 1972) (Kharisov et.al., 2013).

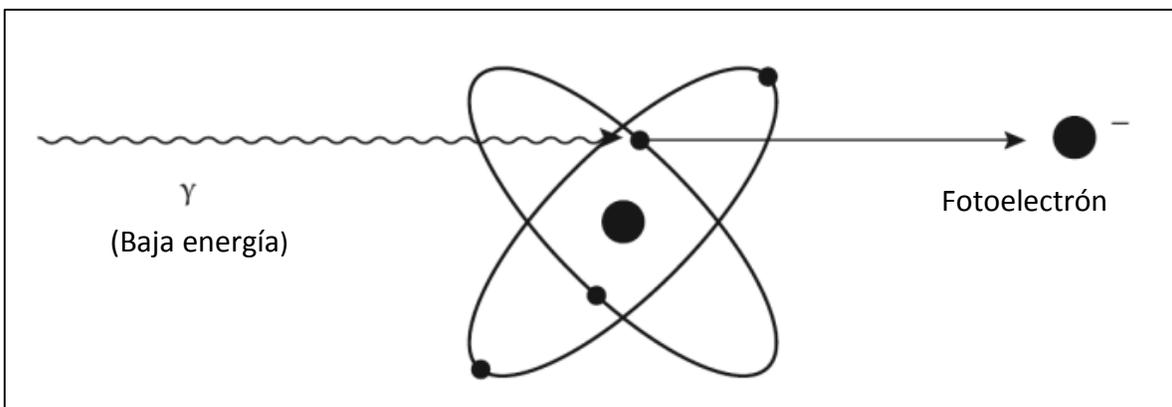


Figura 2.11 Efecto fotoeléctrico. Adaptado de Kharisov (2013).

2.2.4.2 Efecto Compton.

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

El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones, antes de ser absorbido por el efecto fotoeléctrico. Si el electrón lanzado pertenece a una órbita cercana al núcleo de bajo nivel energético, tendrá lugar la emisión de rayos X o electrón Auger, de la misma manera que en el efecto fotoeléctrico (Navarrete, 1992) (Kharisov et.al., 2013).

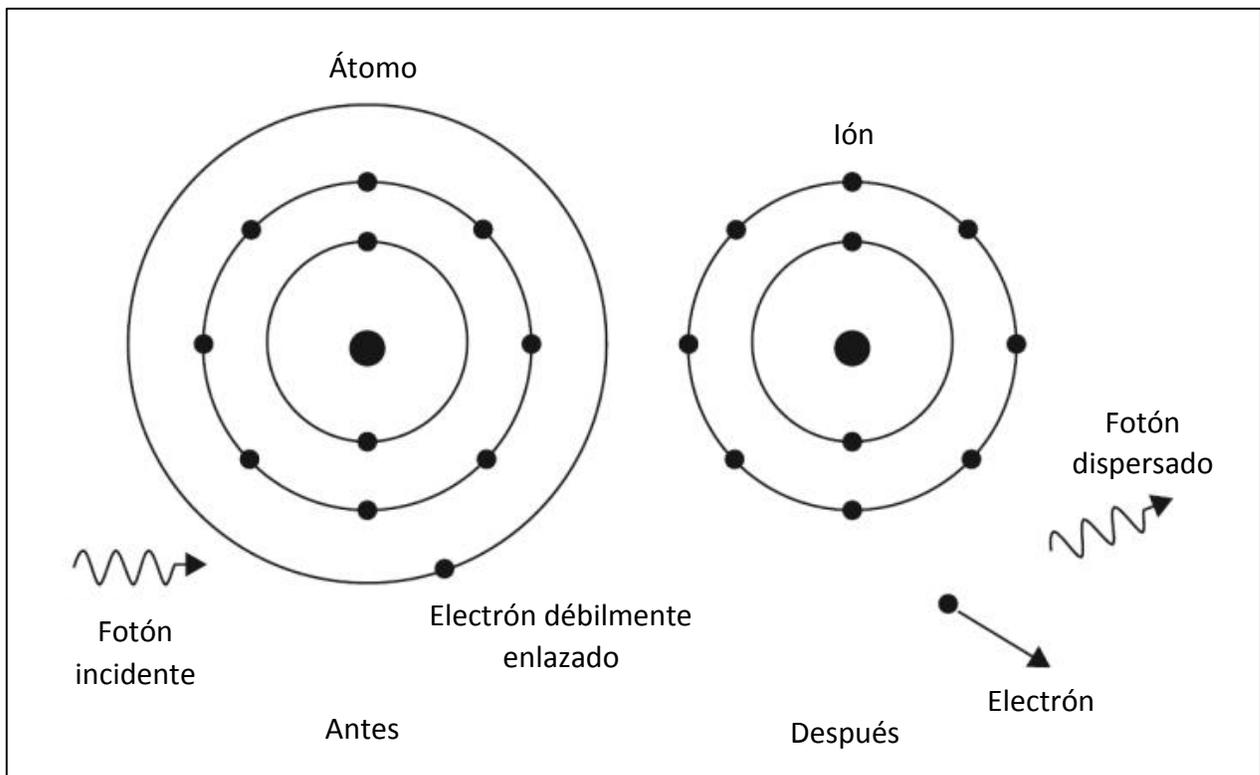


Figura 2.12 Efecto Compton. Adaptado de Kharisov (2013)

2.2.4.3 Producción de pares.

Cuando la energía del rayo gamma incidente es muy alta, al ser absorbido por la materia se transforma en masa y produce dos partículas beta, una negativa y otra positiva. Como dos masas de electrón son producidas, es necesaria al menos una energía equivalente a ellas ($2 (0.51) = 1.02$ MeV). Si la energía del rayo gamma inicial es mayor que este valor del umbral, el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. El negatrón a su vez causa ionización y el positrón existe hasta que interacciona con otro electrón para aniquilar el par, produciéndose ahora dos rayos gamma de 0.51 MeV cada uno, conocidos como radiación de aniquilación, por lo que el proceso de aniquilación puede ser considerado como el inverso de la producción de pares (Navarrete, 1992) (Kharisov et.al., 2013).

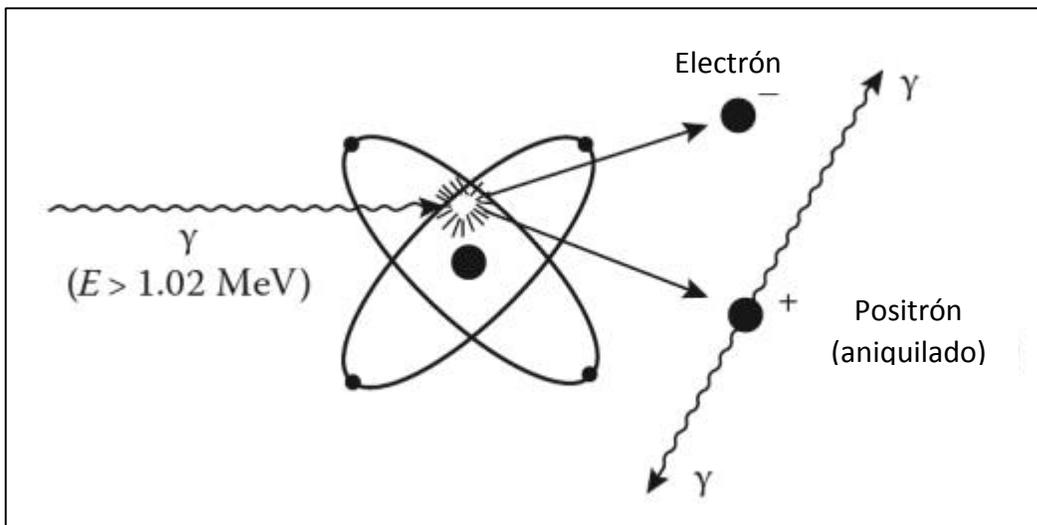


Figura 2.13 Producción de pares positrón-electrón. Adaptado de Kharisov (2013).

2.2.4.4 Predominancia de las interacciones de la radiación con la materia.

Como se revisó en las secciones anteriores, con un fotón dado puede ocurrir cualquiera de las tres interacciones de la radiación con la materia, salvo que la producción de pares solo es posible con fotones de energía superior a 1.022 MeV. La energía del fotón y el material con el que interactúa determinan que interacción es más probable (Cherry, 1998). En la Figura 2.12 se muestran las regiones en las

que predomina cada tipo de interacción en función de la energía del fotón y del número atómico del absorbente.

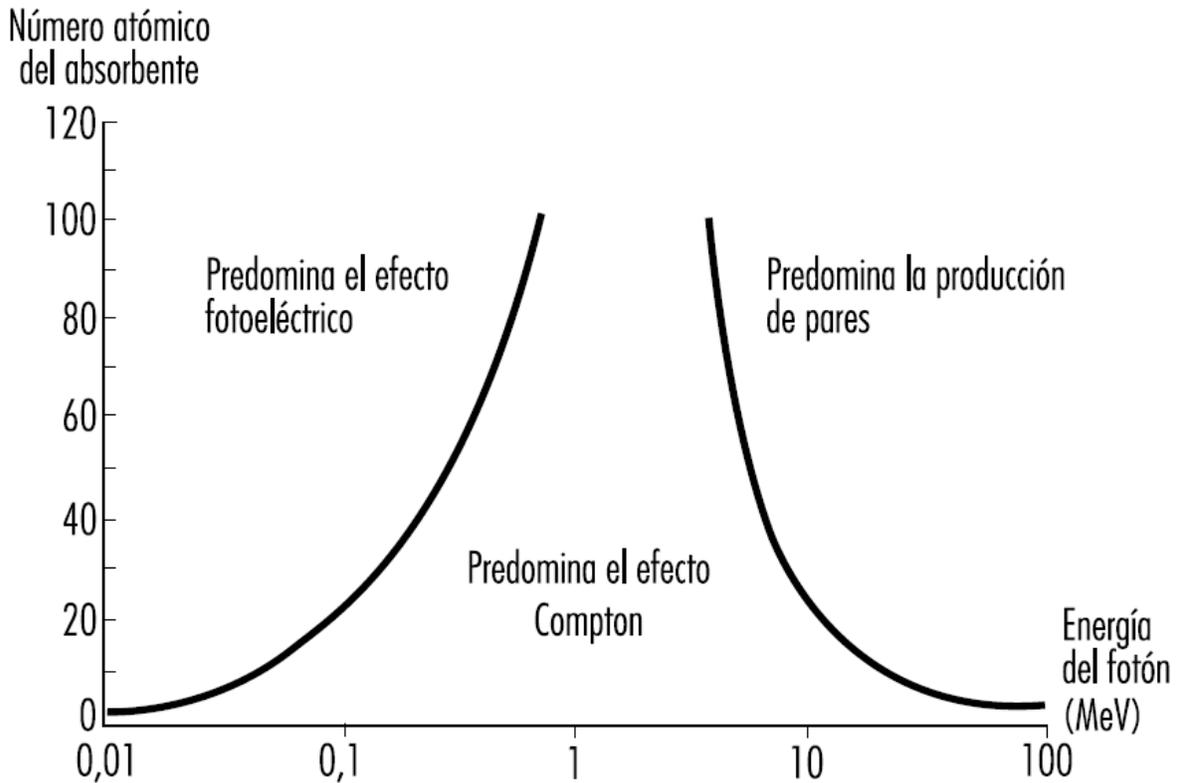


Figura 2.14 Importancia relativa de las tres interacciones principales de los fotones con la materia. Adaptado de Cherry (1998).

El tipo de interacción más común observada con la radiación gamma proveniente de cobalto 60, la fuente más frecuentemente usada en química de radiaciones, es el efecto Compton.

2.2.5 Fuentes de radiación gamma.

Los rayos gamma de ciertos núcleos en particular son emitidos a varias frecuencias discretas; sin embargo, existen varios isótopos radiactivos que dan un espectro de rayos gamma mucho más simple. De este modo, el cobalto 60 produce dos líneas

delgadas de la misma intensidad a 1.17 y 1.33 MeV (megaelectrón volts) (Chapiro, 1962).

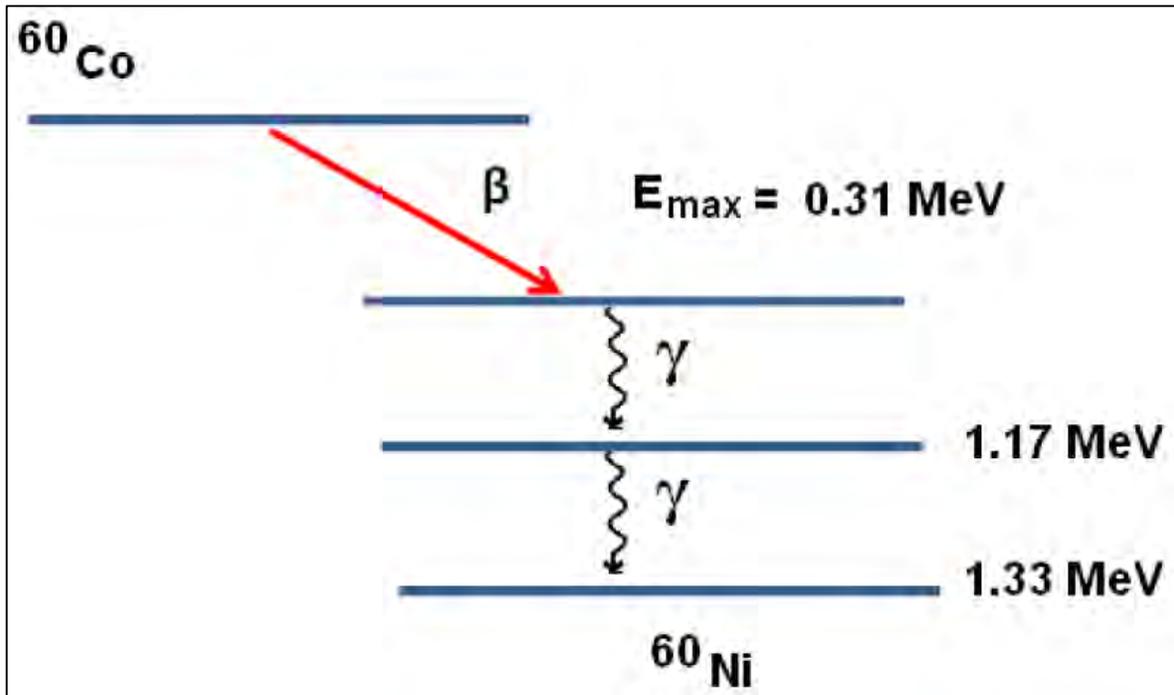


Figura 2.15 Desintegración del cobalto 60. Adaptado de Aparecida da Silva (2012).

Los rayos gamma emitidos por isótopos radiactivos cubren un amplio espectro de energías. Se enlistan algunos de los isótopos radiactivos que pueden ser usados como fuentes de radiación en aplicaciones químicas.

Tabla 2.1 Características de algunos isótopos radiactivos. Adaptado de Chapiro (1962).

Isótopo	Tiempo de vida media	Energía de la radiación emitida (MeV)		Ruta de producción
		β	γ	
H^3	12 años	0.018	-	$\text{Li}^6(n, \gamma)\text{H}^3$
C^{14}	6400 años	0.156	-	$\text{N}^{14}(n, p)\text{C}^{14}$
Co^{60}	5.3 años	0.306	1.17 y 1.33	$\text{Co}^{59}(n, \gamma)\text{Co}^{60}$
Sr^{90}	19.9 años	0.61	-	Fisión de U^{235}

β

Y ⁹⁰	61 horas	2.18	-	Sr ⁹⁰ → Y ⁹⁰
Cs ¹³⁴	2.3 años	0.658 (75%), 0.09 (25%)	De 0.561 a 0.794	Cs ¹³³ (n, γ)Cs ¹³⁴
Cs ¹³⁷	33 años	0.53 (95%), 1.19 (5%)	-	Fisión U ²³⁵
Ba ¹³⁷	2.6 minutos	-	0.67	Sr ⁹⁰ $\xrightarrow{\beta}$ Y ⁹⁰
Ta ¹⁸²	111 días	0.525	0.066 y 1.223	Ta ¹⁸¹ (n, γ)Ta ¹⁸²
Ir ¹⁹²	74.5 días	-	De 0.15 a 0.65	Ir ¹⁹¹ (n, γ)Ir ¹⁹²

Entre todos los isótopos radiactivos, el cobalto 60 es por mucho el más ampliamente usado como fuente de radiación gamma en estudios de química de radiaciones. La importancia práctica de dicho isótopo se justifica en la facilidad de su preparación, en su relativamente larga vida media y en que el poder de penetración es similar al emitido por otra importante fuente de radiación gamma, el radio.

2.2.6 Dosis de radiación.

El término dosis es usado para describir de manera cuantitativa la radiación recibida por una sustancia dada expuesta a un campo de radiación (Chapiro, 1962).

La cantidad de energía de radiación ionizante absorbida por unidad de masa de una sustancia se mide en Grays (Gy). Un material recibe una dosis de 1 gray (Gy) cuando 1 J de radiación es absorbida por cada kilogramo de material.

$$Dosis \text{ en Gy} = \frac{\text{energía absorbida (J)}}{\text{masa del material absorbente (Kg)}}$$

Entonces, un gray es 1 J/Kg. A pesar de que el gray es la unidad de dosis de radiación en el SI, aún se utiliza otra unidad, el rad (rd), donde 1 rd = 0.01 Gy.

2.3 Química de radiaciones.

Lind (1961) definió la química de radiaciones como la ciencia de los efectos químicos producidos por la absorción de radiación ionizante en la materia. Se puede

decir que en 1895, junto a los rayos X, Roentgen también descubrió la acción química de la radiación ionizante. Atrajo su atención la similitud de los efectos químicos inducidos por la luz visible y los rayos X sobre la sal de plata de una placa fotográfica.

En la industria, la radiación es aplicada tanto como iniciador y mecanismo de control, como en el sostenimiento de reacciones. Entre la gran variedad de usos industriales que tiene la radiación, se puede mencionar la preservación de alimentos, curado de pinturas, manufactura de combinaciones de madera y plástico, síntesis de materiales de intercambio iónico y de copolímeros de injerto (Mozumder, 1999).

2.3.1 Interacción de la radiación ionizante con polímeros, oligómeros y monómeros.

Entre los procesos principales que resultan de este tipo de interacción se encuentran los siguientes (Drobny, 2013):

- a) Entrecruzamiento: Proceso por el cual las cadenas poliméricas se unen, formando una red tridimensional.
- b) Ramificación de cadenas largas: En este proceso las cadenas poliméricas se unen sin formar una red.
- c) Escisión de cadena: Este proceso resulta en la reducción del peso molecular del polímero. La causa más común es la oxidación u otras formas de degradación. La oxidación y la escisión de cadena frecuentemente ocurren simultáneamente.
- d) Polimerización: La irradiación de monómeros y oligómeros tiene como resultado la iniciación del proceso de polimerización. La combinación de polimerización y entrecruzamiento es referida como curado por radiación.
- e) Injerto: Reacción que procede de la polimerización de un nuevo monómero y el acoplamiento de las nuevas cadenas a la matriz polimérica.

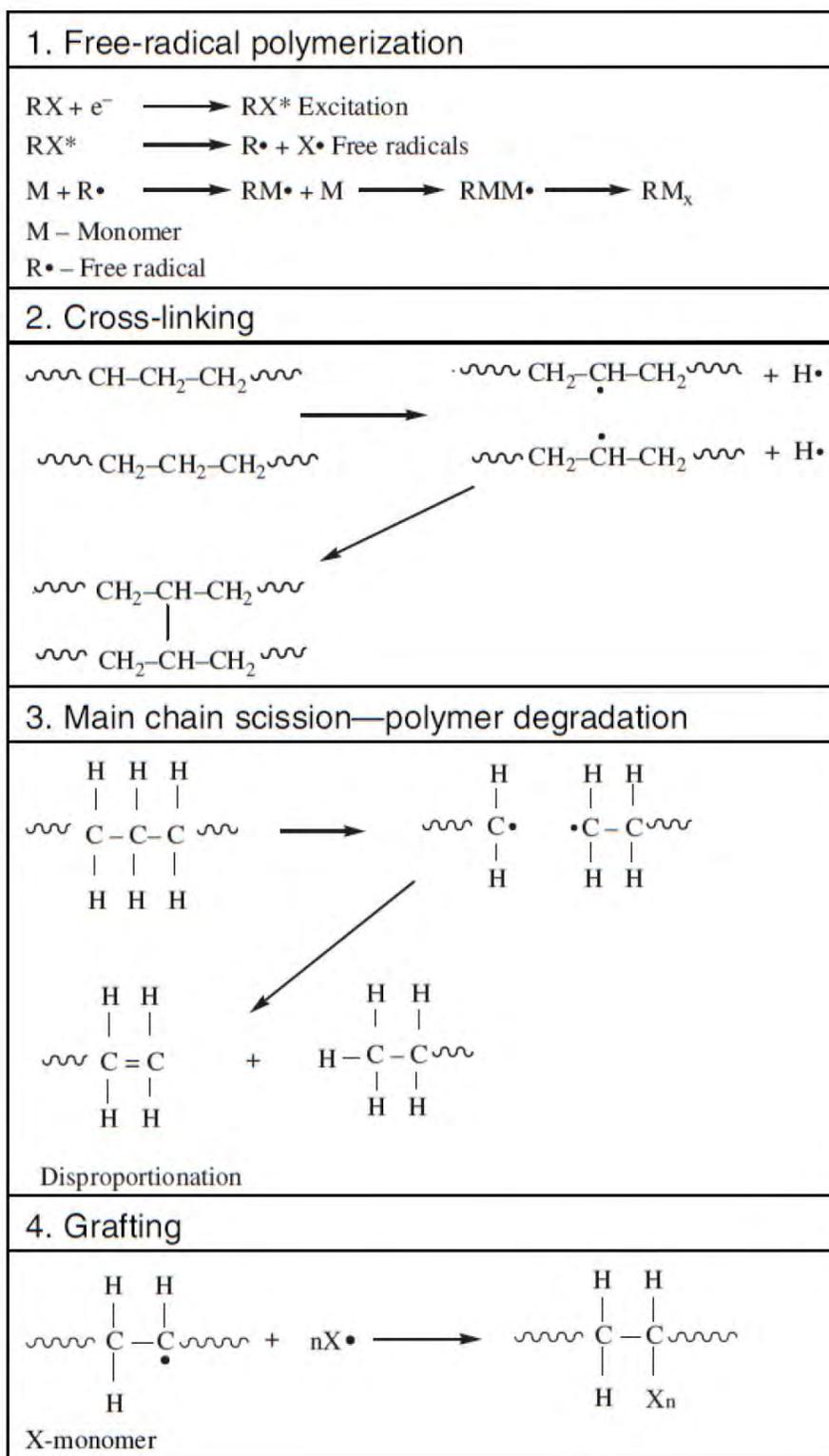


Figura 2.16 Reacciones inducidas por radiación ionizante. Adaptado de Drobný (2013).

2.3.2 Efectos de la irradiación en materiales poliméricos.

2.3.2.1 Transferencia de hidrógeno.

Los polímeros contienen átomos de hidrógeno como uno de los componentes más importantes en su estructura molecular. La escisión de enlaces C-H es una importante reacción radiolítica que es seguida por reacciones de abstracción por el átomo de hidrógeno liberado. El radical intermediario y las especies iónicas pueden llevar a cabo la transferencia del átomo hidrógeno. Este proceso es conducido por el exceso de energía en el sistema y por la formación de radicales de energías más bajas.

La transferencia de hidrógeno pueden proceder en una secuencia de pasos, resultando en el movimiento de sitios iónicos y radicalarios por distancias largas, y este proceso puede tener un rol importante en el entrecruzamiento (O'Donnell, 1991).

2.3.2.2 Aumento de temperatura a causa de la absorción de energía

La absorción de la radiación en un polímero es el primer paso en una serie de procesos que producen un cambio químico. Sin embargo, solo una porción de la energía es utilizada en la reacción química, mientras que la mayoría contribuye a la excitación molecular o es convertida en calor.

Los polímeros tienen un bajo coeficiente de transferencia térmica, lo que ocasiona que la absorción de energía pueda causar un incremento significativo en la temperatura. Este fenómeno es particularmente importante en la irradiación con haces de electrones acelerados (O'Donnell, 1991).

2.3.2.3 Efecto de la temperatura en la degradación inducida por radiación.

La radiación de alta energía causa cambios físicos y químicos en los polímeros debido a la formación de especies intermediarias reactivas como radicales, iones y estados excitados. También se pueden formar pequeñas moléculas volátiles como resultado de la escisión de cadenas laterales. Este fenómeno puede resultar en la

formación de radicales en la cadena polimérica que puede llevar a reacciones de entrecruzamiento.

La escisión de la cadena principal es otro fenómeno que puede ocurrir, ya sea como una consecuencia directa de la absorción de energía o de reacciones subsecuentes a la escisión de la cadena.

Las reacciones de escisión de cadena, así como las de entrecruzamiento tienen consecuencias obvias en el cambio del peso molecular del polímero, sin embargo, sus rendimientos se ven afectados por cambios importantes en la temperatura (Hill et al, 1993).

Las constantes de las reacciones químicas normalmente muestran una dependencia positiva hacia la temperatura, debido a la barrera de la energía de activación, fenómeno descrito en la ecuación de Arrhenius. En los polímeros, la energía de activación puede mostrar variaciones considerables y de esta manera reflejarse tanto los efectos químicos y físicos en la reacción. También, la dependencia de la reacción con la temperatura puede presentar discontinuidades en las transiciones de primero y segundo orden, especialmente en la temperatura de transición vítrea y en el punto de fusión cristalino. Las constantes de reacción pueden ser muy diferentes tanto para un polímero amorfo y uno cristalino, como para los estados cristalino y amorfo.

La radiación incrementa la velocidad de degradación térmica de los polímeros. Experimentalmente, a altas temperaturas se obtienen valores muy altos en las velocidades de escisión de la cadena principal, lo que sugiere que la energía de radiación provee la energía térmica necesaria para la iniciación de la reacción (Garrett et al, 1991).

2.3.2.4 Efectos posteriores a la irradiación.

Algunas transformaciones químicas ocurren durante la irradiación de los polímeros y otras aún después. Existen varias causas para estos efectos. Los radicales son atrapados en un polímero irradiado y reacciona durante un periodo de tiempo. La

velocidad de la reacción depende de la reactividad de los radicales, la movilidad de la matriz y la difusión de oxígeno dentro de la muestra.

La irradiación en presencia de aire conlleva a la formación de peróxidos, que tienen una velocidad de descomposición característica, usualmente en el rango de los 50 a 150°C. Por lo tanto, los polímeros irradiados mediante este método son propensos a degradarse lentamente a temperatura ambiente y rápidamente al ser calentados.

Al irradiar un polímero se forman como subproducto gas hidrógeno, que tiende a difundirse por el polímero. Como consecuencia, son atrapadas en el polímero moléculas de hidrocarburos, monómeros, monóxido de carbono y dióxido de carbono, causando agrietamiento al paso del tiempo (O'Donnell, 1991).

2.3.3 Síntesis de copolímeros de injerto inducida por radiación gamma.

La síntesis de copolímeros de injerto mediante la aplicación de radiación gamma tiene varias ventajas sobre los métodos convencionales, dentro de los cuales se listan los siguientes (Nasef y Güven, 2012) (Pillay et al., 2013):

- No se necesitan iniciadores o aditivos para iniciar la reacción, por lo que no existe contaminación posterior y los productos no deben ser sometidos a procesos de lavado.
- Permite modificaciones específicas que van desde la superficie a toda la masa en la cadena polimérica, a diferencia de métodos como la fotoiniciación que solo permite modificar la superficie.
- La sencillez y flexibilidad de la iniciación de la reacción con fuentes de radiación ionizante disponibles comercialmente.
- La síntesis de membranas injertadas no presenta la dificultad de dar forma a un copolímero de injerto, ya que se pueden usar membranas preformadas y trabajar sobre ellas.

La interacción de la radiación ionizante con la matriz polimérica produce radicales en centros de carbono que inician la polimerización por injerto en muestras por unos milímetros de espesor.

El rendimiento de injerto (porcentaje de aumento de masa en las cadenas laterales injertadas) en el copolímero puede ajustarse por la selección de parámetros de irradiación y de reacción para desarrollar copolímeros selectivos, especialmente diseñados para aplicaciones específicas (Nasef y Güven, 2012).

2.3.4 Métodos de irradiación:

La síntesis de copolímeros de injerto puede llevarse a cabo mediante tres métodos principales (Drobny, 2013):

- Irradiación simultánea o directa.
- Preirradiación.
- Peroxidación o preirradiación oxidativa.

2.3.4.1 Método simultáneo o directo.

En este método, el más comúnmente utilizado y simple, el sustrato es irradiado mientras se encuentra en contacto directo con el monómero en condiciones inertes. El monómero puede presentarse como vapor, líquido o en disolución. Este proceso de injerto puede ocurrir vía radicales libres o mediante un mecanismo iónico.

En el método directo, la formación de homopolímero es ineludible. Sin embargo, existen varios sistemas para minimizar esto. Se suele suprimir la homopolimerización mediante la aplicación de intensidades de radiación bajas, utilizando una concentración baja de monómero o añadiendo inhibidores a la disolución (ácidos, sales inorgánicas, etc).

La ventaja del método radica en que tanto el monómero como la matriz polimérica se exponen a una fuente de radiación, por lo que ambos forman sitios activos. Esto es una ventaja cuando se requieren altos porcentajes de injerto rápidamente. Asimismo, el método resulta atractivo cuando se busca injertar sobre una matriz

polimérica altamente sensible a la radiación (Drobny, 2013) (Nasef y Güven, 2012). Se recomienda que esta técnica solo se lleve a cabo si el rendimiento radioquímico del polímero $G(R\cdot)_P$ es mayor que el del monómero $G(R\cdot)_M$, para evitar la formación excesiva de homopolímero (Contreras et al., 2013).

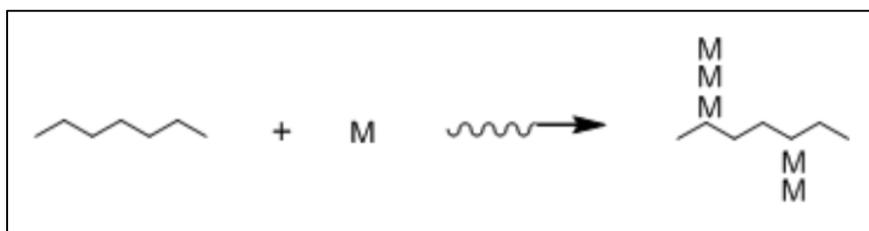


Figura 2.17 Reacción esquemática del método simultáneo o directo. Adaptado de Contreras et al. (2013).

2.3.4.2 Método de preirradiación.

El sustrato es primero irradiado, normalmente al vacío o en presencia de gases inertes. Cuando la radiación alcanza la muestra, se forman especies ionizadas y excitadas, que a su vez forman radicales libres relativamente estables. Dichos radicales reaccionan posteriormente con un monómero, usualmente a altas temperaturas.

Esta técnica es adecuada principalmente para polímeros semicristalinos que pueden atrapar radicales en sus regiones cristalinas. Una ventaja considerable de este método radica en la mínima formación de homopolímero, mientras que las desventajas son que los radicales no tienen una vida larga, requiere una atmósfera inerte y el injerto es usualmente bajo. Además, si el polímero es del tipo en que predomina la escisión, se forman pequeños fragmentos y se sintetiza un copolímero de bloque en lugar de uno de injerto. El porcentaje de injerto depende fuertemente de condiciones como la dosis de preirradiación, concentración de monómero, temperatura, tiempo de reacción, espesor del material y disolvente, cuando es usado (Contreras et al., 2013) (Drobny, 2013).

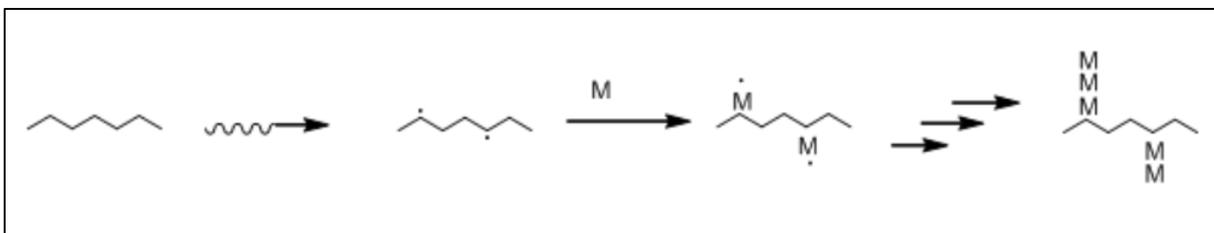


Figura 2.18 Reacción esquemática del método de preirradiación. Adaptado de Contreras et al. (2013).

2.3.4.3 Método de peroxidación o preirradiación oxidativa.

Involucra la irradiación de un sustrato en presencia de aire u oxígeno. Los radicales libres en la matriz polimérica reaccionan rápidamente con el oxígeno para formar alquilo-peróxidos e hidroperóxidos. Dichas especies son estables y permiten su almacenamiento en la matriz polimérica, hasta que ésta se haga reaccionar. A pesar de que algunos de los radicales pueden estar en posiciones terminales, la mayoría se encuentran en grupos laterales, así que la subsecuente copolimerización haciéndolos reaccionar con monómeros reactivos producirá el injerto de estos (Ceresa, 1976).

En un segundo paso el monómero, puro o en presencia de disolvente, es puesto a reaccionar con las especies activas en ausencia de oxígeno a altas temperaturas. Tanto peróxidos como hidroperóxidos se escinden homolíticamente y reaccionan con el monómero. En este caso, el porcentaje de injerto depende de las mismas condiciones que las señaladas en el método de preirradiación (Contreras et al., 2013).

La principal ventaja de este método es la vida media relativamente larga de las especies activas en el polímero preirradiado cuando son almacenadas a bajas temperaturas (Drobny, 2013). Por otro lado, las desventajas son que requieren altas temperaturas para reaccionar, disolventes en algunos casos, un tiempo largo de reacción, y que el radical hidroxilo puede favorecer la homopolimerización y por lo tanto el porcentaje de injerto es usualmente más bajo que en el método directo (Contreras et al., 2013).

Los dos métodos de preirradiación (ya sea en presencia de aire o en condiciones inertes) resultan ventajosos cuando se desea injertar un monómero altamente reactivo (Nasef y Güven, 2012).

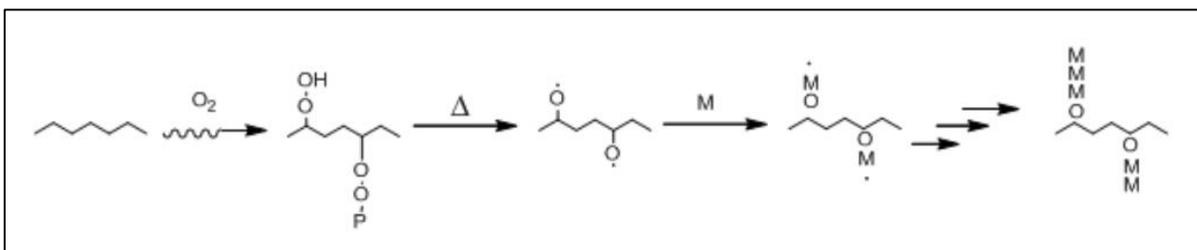


Figura 2.19 Reacción esquemática del método de peroxidación o preirradiación oxidativa.

Adaptado de Contreras et al. (2013).

2.3.5 Efecto de las condiciones experimentales en la síntesis de copolímeros de injerto.

2.3.5.1 Efecto de la dosis.

A dosis de radiación mayores, los rendimientos de polimerización se incrementan debido a una aceleración en las reacciones de injerto. Este efecto depende de las propiedades del monómero y de la intensidad de radiación.

La aceleración en las reacciones de injerto puede ser causado por un incremento en la viscosidad del sistema, posiblemente promovida por el descenso en la velocidad de terminación. Sin embargo, esto no afecta la velocidad de propagación de cadena (efecto gel).

La formación de nuevos radicales ocurre no solamente en el monómero, sino que también se lleva a cabo en polímeros, y los radicales poliméricos pueden iniciar la polimerización (catálisis) (Luna y Bucio, 2013).

2.3.5.2 Efecto de la intensidad de radiación.

El incremento en la intensidad de radiación promueve una mayor concentración promedio especies de transición, como radicales o iones y, en consecuencia, sus velocidades de reacción también aumentan. Generalmente, los rendimientos de los productos de dichas reacciones aumentan con un simultáneo descenso en los

rendimientos de las reacciones de transición de las especies con moléculas estables (György y Wojnárovits, 1981).

En la síntesis de copolímeros, a mayores intensidades de radiación aplicadas sobre una reacción de polimerización vía radicales, el rendimiento del injerto decrece debido a que se hace importante la recombinación de radicales. En muchos casos, la velocidad de incorporación de radicales en injertos es proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de radiación (Luna y Bucio, 2013).

2.3.5.3 Efecto de la temperatura.

Al aumentar la temperatura, las velocidades de los procesos de polimerización e injerto también lo hacen. Sin embargo, dependiendo de las propiedades del monómero, al alcanzar una temperatura determinada puede ocurrir la homopolimerización sin llevar a cabo el proceso de injerto o degradación del material injertado o del sustrato polimérico (Luna y Bucio, 2013).

2.3.5.4 Efecto de la concentración.

La concentración del monómero es una función del tiempo mientras ocurre el injerto. La concentración inicial del monómero debe ser determinada dependiendo del método que se utilice. Cuando se usa el método directo, no es adecuado trabajar con concentraciones de monómero mayores a 60% V/V, para evitar una mayor tendencia a la formación de homopolímero en lugar de injerto. Por otro lado, cuando se usa el método de preirradiación se puede usar concentraciones de alrededor de 50% con buenos resultados, debido a que una menor concentración de radicales reactivos disponibles en la matriz polimérica resultan en rendimientos de injerto muy bajos (Luna y Bucio, 2013).

2.3.5.5 Efecto del disolvente.

El disolvente es añadido a la mezcla de injerto para mejorar el hinchamiento de la matriz polimérica y así facilitar la difusión del monómero. Añadir un disolvente tiene

la ventaja de consumir menos monómero y una menor formación de homopolímero. Sin embargo, el disolvente tiene que ser cuidadosamente seleccionado para evitar una terminación prematura en el crecimiento de las cadenas injertadas (Nasef y Güven, 2012).

Al irradiar por método directo el sistema comprendido por la matriz polimérica y el monómero en presencia de disolvente, es importante que las estructuras químicas del monómero y del disolvente sean similares. En el método de preirradiación, el monómero debe ser soluble en el disolvente seleccionado. En ambos casos es importante recalcar que el disolvente debe ser miscible con el monómero y la matriz polimérica debe ser no soluble.

Además del efecto de solubilidad, algunos disolventes como aquellos con grupos fenólicos, tienden a absorber la radiación gamma. Esto tiene como consecuencia una menor cantidad de radicales formados en la matriz polimérica, reduciendo el rendimiento de injerto (Luna y Bucio, 2013).

2.4 Matriz polimérica y monómero.

2.4.1 Silicona.

Las siliconas son una categoría de polímeros sintéticos cuya cadena está constituida por enlaces repetitivos Si-O. Además de su unión con átomos de oxígeno para formar la cadena, los átomos de silicio también están enlazados a grupos orgánicos, típicamente grupos metilo. La silicona más común es el polidimetilsiloxano (PDMS) (Colas y Curtis, 2005).



Figura 2.20 Estructura general del siloxano y del polidimetilsiloxano.

La presencia simultánea de grupos orgánicos unidos a una cadena inorgánica da a las siliconas una combinación de propiedades únicas. Presentan una excelente estabilidad física y química, buena flexibilidad a baja temperatura, alta permeabilidad de gases y baja tensión superficial. Además, su excelente biocompatibilidad y biodurabilidad hace de las siliconas adecuadas para usos en cuidado personal, farmacéutico y como dispositivos médicos (Yilgör E. y Yigöl I., 2014).

Cuando el elastómero de poli(dimetilsiloxano) se expone a radiación gamma en ausencia de aire u oxígeno se forman radicales. Dichas especies constituyen los sitios activos que reaccionan con el monómero para formar el copolímero de injerto. Cabe mencionar que la prevalencia de las estructura presentadas se ve favorecida a temperatura ambiente, que fue la temperatura de irradiación de las muestras (Menhofer y Heusinger, 1987) (Palsule et al., 2008) (Miller, 1960).

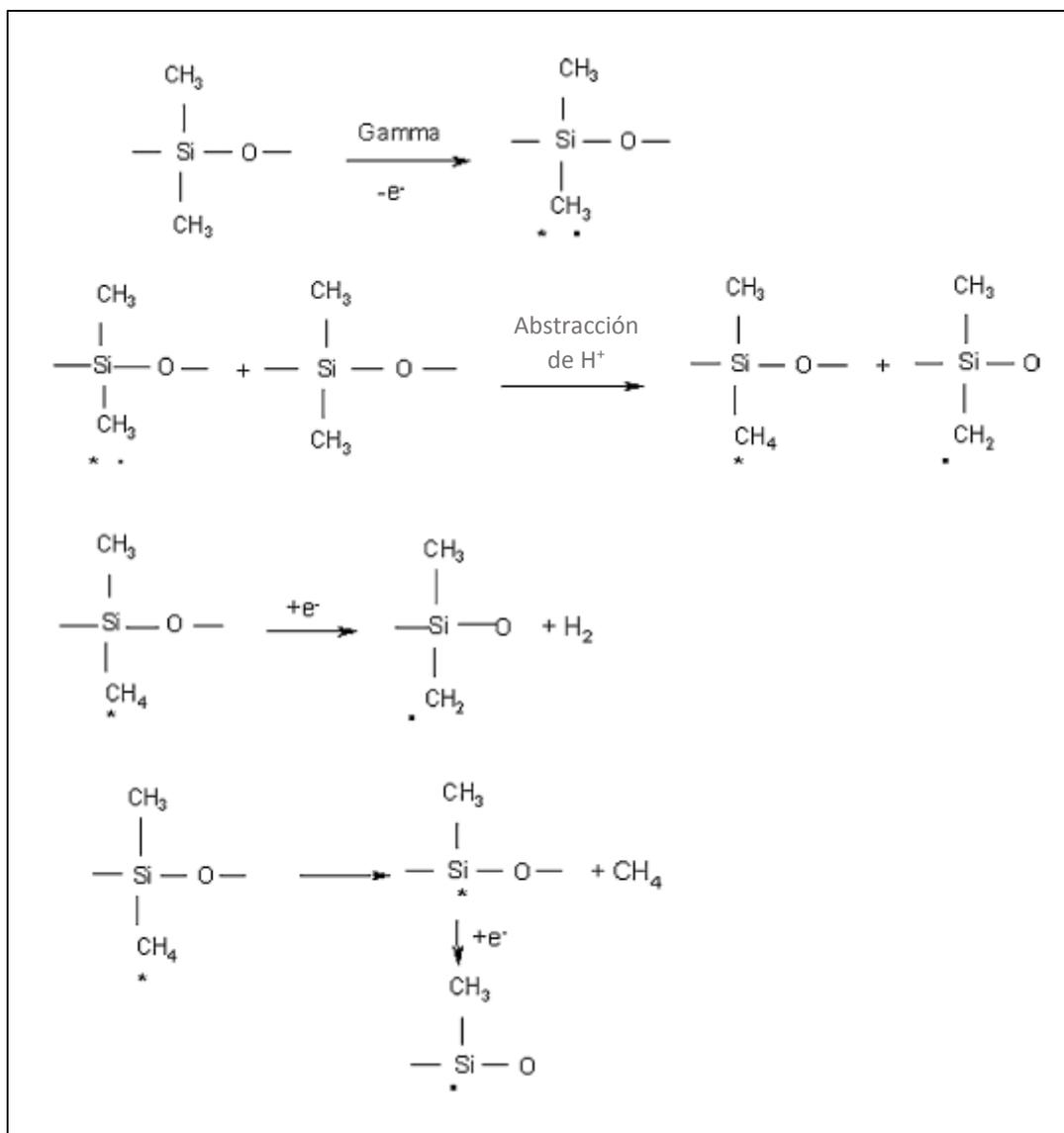


Figura 2.21 Radicales observados en la irradiación de poli(dimetilsiloxano).

2.4.2 N-vinilcaprolactama.

La N-vinilcaprolactama (NVCL), es un monómero con carácter anfifílico, que posee grupos amida y ácido carboxílico como hidrófilos. El grupo amida está conectado con el grupo vinilo, de carácter hidrofóbico.

La N-vinilcaprolactama tiene un anillo que consiste en siete átomos de carbono y no puede tener una conformación plana. Guarda una conformación tipo silla, con una estructura rígida atribuida a la parte media en conexión rígida con dobles enlaces (Cheng y Pich, 2012) (Figura 2.16).

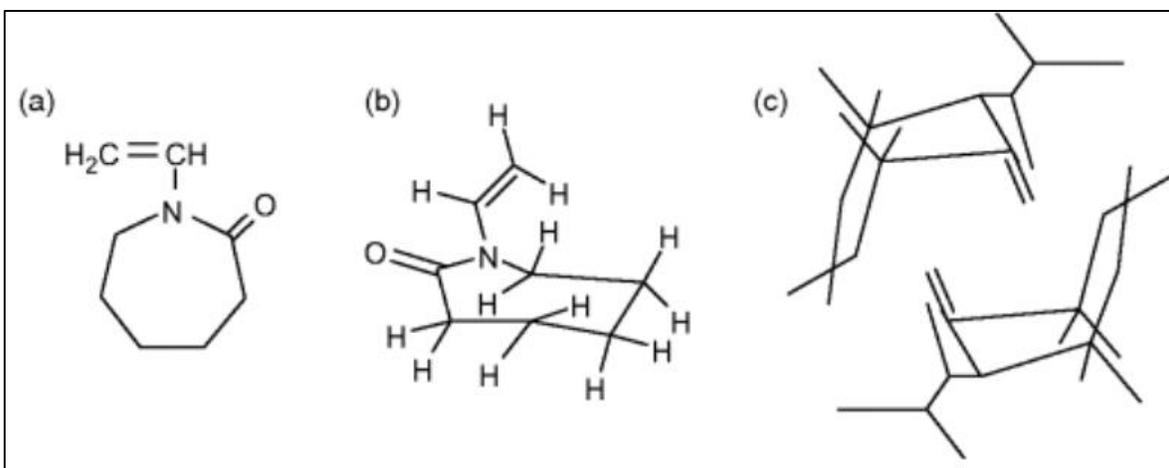


Figura 2.22 a) Estructura química de NVCL. b) Estructura determinada por cálculos cuánticos. c) Ordenamiento de NVCL en un cristal. Adaptado de Cheng y Pich (2012).

La polimerización de NVCL ocurre a través del grupo vinilo mediante polimerización en cadena (Kozanoglu et al., 2011).

El polímero, poli(N-vinilcaprolactama) tiene la característica de ser biocompatible, no tóxico, no iónico, estable frente a reacciones de hidrólisis y de presentar una respuesta a la temperatura en el rango fisiológico, con una LCST de (32-35°C). Estas propiedades hacen de PNVCL adecuado para su uso en potenciales aplicaciones farmacológicas, médicas, cosméticas y en bioseparación (Cheng et al., 2002) (Ling et al., 2012) (Srivastava y Kumar, 2009) (Goddard y Gruber, 1999) (Mundargi et al., 2010).

PNVCL es soluble en una gran variedad de disolvente, como agua (hasta los 30°C), alcoholes (metanol, etanol, etc.), amidas (DMF), hidrocarburos clorados (CCl₄, CH₂Cl₂) y aromáticos (tolueno, benceno, xilol). Es insoluble en hidrocarburos lineales y cetonas. La ausencia de punto de fusión caracteriza a PNVCL como un polímero amorfo de cadena rígida (Cheng y Pich, 2012).

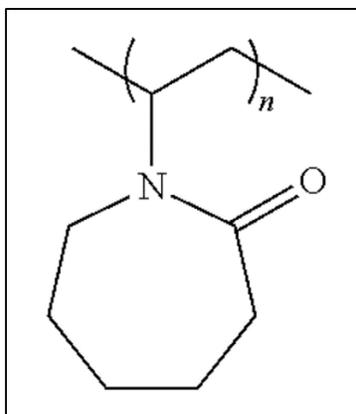


Figura 2.23 Estructura de PNVCCL.

2.5 Técnicas de caracterización.

Existen diversos métodos de identificación y caracterización de los polímeros como: análisis físicos, fisicoquímicos y el análisis estructural. Entre los ensayos más comunes se encuentran las pruebas térmicas y estructurales. Se necesita tomar en cuenta que en la mayoría de los casos el material por analizar es un material complejo, por lo tanto, es importante realizar diversas pruebas para caracterizar al polímero problema.

2.5.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR).

La radiación infrarroja es una radiación electromagnética. Es generada por la vibración y la rotación de los átomos y las moléculas dentro de un material cuya temperatura es superior a la del cero absoluto (Hackforth, 1960)

La espectroscopía de infrarrojo estudia el efecto de la interacción entre la materia y la energía irradiada en el intervalo del infrarrojo. Dicho efecto es evaluado haciendo incidir un haz de radiación infrarroja en una muestra para posteriormente medir la variación de la absorción de las distintas frecuencias.

Cuando un haz de radiación infrarroja se hace pasar a través de una muestra, la radiación puede ser absorbida o transmitida, dependiendo de su frecuencia y de la estructura de las moléculas en la muestra. La radiación excita cierto grupo de

moléculas, produciendo vibraciones del estado excitado de una longitud de onda determinada. El comportamiento mecánico de las moléculas es modificado cuando los cuantos de energía que se suministran cambian los modos vibracional y rotacional. La absorción de energía ocurre a frecuencias correspondientes al modo de vibración molecular de la molécula o el grupo funcional correspondiente. Debido a que los diferentes grupos funcionales absorben frecuencias características de la radiación infrarroja, ésta técnica es usada para la identificación de muestras y el análisis de las estructuras moleculares.

La región de la radiación infrarroja se encuentra entre el visible y porciones de la región de microondas. Los números de onda de dicha región están entre 13,000 y 10 cm^{-1} (con longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm); sin embargo, las frecuencias de vibración más comúnmente usadas en la mayoría de las moléculas corresponden al espectro del infrarrojo medio (números de onda entre 4,000 y 400 cm^{-1} , longitudes de onda de 2.5 a 25 μm). Las mediciones de la absorción del infrarrojo se presentan en un gráfico de la absorción como función del número de onda (ν).

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica desarrollada para su uso comercial a finales de los años 1960; sin embargo, no ha sido ampliamente usada sino hasta años recientes, debido a algunas desventajas iniciales como el alto costo de los componentes y la falta de versatilidad. Actualmente, los espectrofotómetros FT-IR en uso incluyen un interferómetro de Michelson, que es técnicamente superior a los monocromadores convencionalmente usados en la técnica de espectroscopia dispersiva, la predominante anteriormente. Además, el rápido algoritmo de la transformada de Fourier es capaz de calcular la transformada de Fourier discreta y su inversa, por lo que la señal sin procesar es rápidamente convertida en un espectro de absorbancia legible con una sensibilidad considerablemente superior a la técnica dispersiva.

Finalmente, la reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) es una técnica de muestreo utilizada en la espectroscopia de infrarrojo en la cual la muestra es situada sobre un cristal ópticamente denso, cuyo índice de reflectancia relativamente alto hace que la preparación de muestra sea menor o nula. El haz de

radiación infrarroja es reflejada desde la superficie interna del cristal y crea una onda evanescente, que se extiende más allá de la superficie del cristal y se proyecta en la muestra, que se sitúa en contacto directo con el cristal de ATR (Álvarez, 2012) (Figura 2.24).

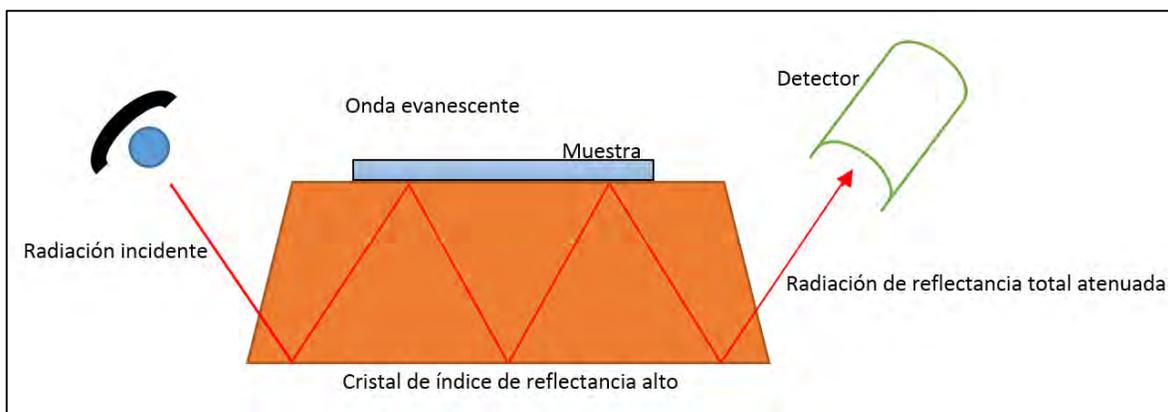


Figura 2.24 Representación esquemática del funcionamiento del equipo FTIR-ATR.

Por medio del métodos dispersivo y de los más recientes se han obtenido la mayoría de los espectros de los polímeros comerciales conocidos, mientras que los desconocidos frecuentemente se obtienen por comparación; sin embargo, cuando no se dispone de espectros para comparar, se debe recurrir a los conocimientos e intuición de la estructura del polímero considerando las bandas de absorción de los grupos funcionales, o por comparación con los espectros de compuestos modelo, es decir, los monómeros (Uribe y Mehrenberger, 1996)

2.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. Esto se basa en el hecho de que cuando un material pasa por un cambio de estado físico, por ejemplo, una fusión o una transición cristalina de una forma a otra, o cuando reacciona químicamente, tiene

lugar una absorción o un desprendimiento de calor. Muchos de estos procesos pueden ser iniciados simplemente aumentando la temperatura del material. Los calorímetros diferenciales de barrido están diseñados para determinar las entalpías de éstos procesos, midiendo el flujo calórico diferencial requerido para mantener una muestra del material, y una referencia inerte a la misma temperatura. Dicha temperatura está normalmente programada para barrer un rango de temperatura aumentando linealmente a una velocidad preestablecida (McNaughton, 1975) (Surinach et. al., 1992).

La calorimetría diferencial de barrido se ha revelado como una técnica importante en el campo de la ciencia de materiales debido a su elevado grado de sensibilidad y a su rápida velocidad de análisis. Por otra parte, el conocimiento de la estabilidad térmica de un material, así como la completa caracterización de sus transiciones, es de primordial interés en los materiales con potenciales aplicaciones industriales. El objetivo es estudiar la influencia del tratamiento térmico sobre la microestructura térmico sobre la microestructura y, en consecuencia, las propiedades de un material para determinar de esta forma el tratamiento más adecuado (Surinach et. al., 1992)

En el sistema de análisis de DSC la muestra y la referencia son calentadas mediante dispositivos de manera individual. Esto hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperatura. Hay que tener en cuenta que el sistema está dividido en dos bucles distintos (Figura 2.25). Uno de los bucles controla la temperatura media, de forma que la temperatura T_p de la muestra y de la referencia aumenta a una velocidad predeterminada, que es registrada. El segundo bucle tiene como función asegurar que si se produce una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (debido a una reacción exotérmica o endotérmica en la muestra), se modifique la potencia de entrada a fin de anular esta diferencia. En esto consiste el principio de “balance nulo” de temperatura. Así, las temperaturas de los porta muestras se mantienen iguales mediante un ajuste continuo y automático de la potencia calefactora. La señal producida, proporcional a la diferencia del calor de entrada a la muestra y a la referencia, dH/dT , es enviada al registrador (McNaughton, 1975).

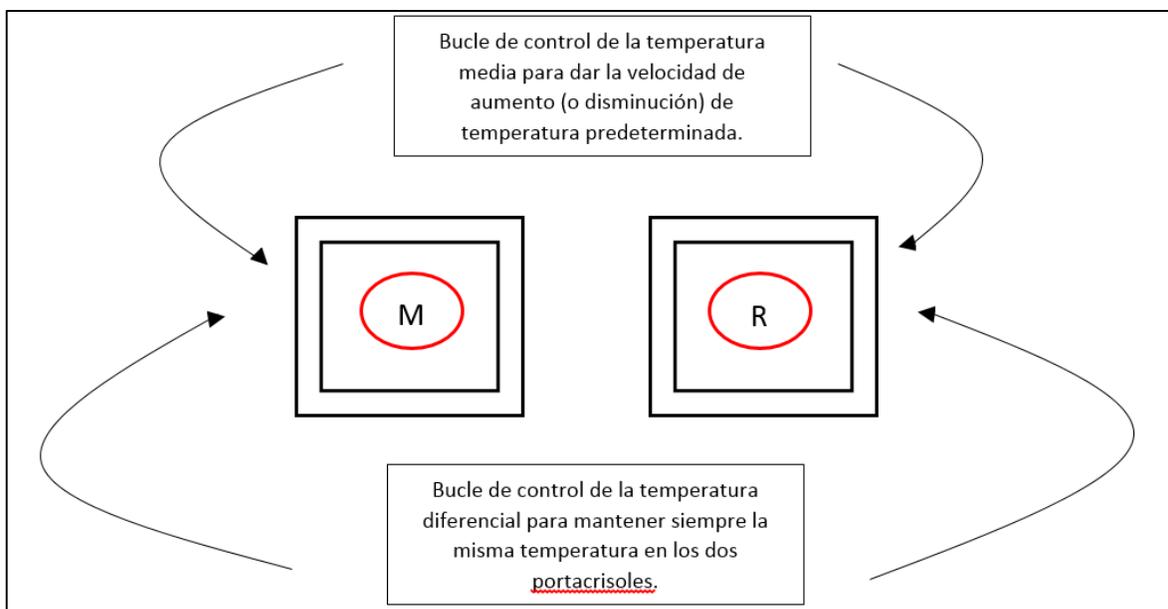


Figura 2.25 Bucles de la muestra y referencia en el equipo DSC.

Como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía, pueden medirse por DSC. Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC aplicada a la ciencia de los polímeros podemos destacar las siguientes (McNaughton, 1975).

Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación y descomposición.

2.5.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

Es una técnica experimental en la cual la masa de una sustancia es medida como una función de la temperatura o el tiempo, mientras dicha muestra es sujeta a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Un sistema de análisis termogravimétrico consiste en un plato apoyado sobre una balanza de precisión, el cual a su vez, se coloca dentro de un horno en el cual es calentado durante el experimento. La masa de la muestra es monitoreada y un gas de purga controla el entorno de la muestra (Perkin Elmer Inc., 2010).

Debido a que las variaciones en la masa de una muestra se deben a fenómenos fisicoquímicos se puede utilizar la técnica de análisis termogravimétrico como apoyo en la caracterización de una sustancia. Un análisis termogravimétrico puede dar información acerca de fenómenos físicos, como transiciones de fase de segundo orden, incluyendo vaporización, sublimación, absorción, adsorción y desorción. Asimismo, puede mostrar información acerca de fenómenos químicos, como quimisorción, desolvatación (especialmente deshidratación), descomposición y reacciones solido-gas (Coats y Redfern, 1963).

Es una técnica especialmente útil en el estudio de materiales poliméricos. Entre las aplicaciones características se incluyen: evaluación de la estabilidad térmica y temperatura de descomposición, extensión del curado en polímeros de condensación, composición e información sobre la distribución de secuencias en los copolímeros, y composición de polímeros con relleno, entre otras (Billmeyer, 1975).

2.5.4 Ángulo de contacto.

El ángulo de contacto (θ) es aquel que se forma en la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. La medición de esta propiedad sirve como una forma de caracterización de la superficie de un polímero.

Mediante la técnica de ángulo de contacto es posible cuantificar el grado de hidrofobicidad de la superficie de un material, al ponerla en contacto con una gota de agua. Se considera que una superficie es completamente hidrofílica si el ángulo que hace la gota de agua es de 0° . Se considera de afinidad entre 0° y 30° y, finalmente, se considera hidrófoba si el ángulo formado es mayor a 90° .

En el caso de los copolímeros y para cualquier superficie heterogénea, el ángulo de contacto de una gota de líquido en cada punto a lo largo de la línea de contacto es resultado de la tensión superficial en ese punto en específico. Esto se vuelve importante si diferentes zonas en la superficie presentan un mayor o menos grado de heterogeneidad (injerto en el caso de polímeros), caso en el que se observarán ángulos de contacto diferentes. Sin embargo, con una distribución regular de los

tipos de material, da como resultado un ángulo de contacto cercano a la media ponderada.

Además del conocimiento del grado de afinidad que presenta una superficie sobre un líquido, se sabe que muchas aplicaciones importantes de los polímeros requieren que éstos se adhieran bien a otras sustancias (Owens, 1969) (Hejda et. al., 2010).

Capítulo III. Objetivos

3.1 Objetivo general.

Síntesis y caracterización del copolímero de injerto de N-vinilcaprolactama sobre películas de silicona mediante radiación gamma usando el método directo, que presente respuesta a la temperatura.

3.2 Objetivos particulares.

Síntesis de copolímeros de injerto de N-vinilcaprolactama sobre películas de silicona SR-g-NVCL usando radiación gamma por el método directo.

Análisis del efecto de la concentración del monómero y de la dosis de radiación sobre el porcentaje de injerto final.

Caracterización del copolímero de injerto SR-g-NVCL por espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y ángulo de contacto.

Determinación del tiempo de hinchamiento límite del copolímero de injerto SR-g-NVCL.

Determinación de la LCST del copolímero de injerto SR-g-NVCL mediante la técnica gravimétrica, usando el método de hinchamiento a diferentes temperaturas.

Evaluar las posibles aplicaciones del sistema obtenido mediante el análisis de sus propiedades termosensibles.

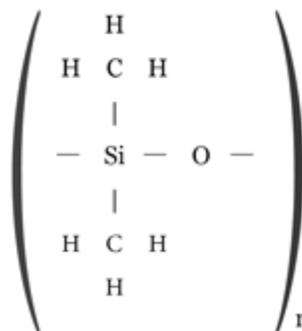
Capítulo IV. Desarrollo experimental.

En el presente capítulo se detallan las características de los reactivos, la síntesis del copolímero y los métodos de análisis utilizados.

4.1 Reactivos y materiales.

Hule de silicona.

Marca: Goodfellow.



*Se cortaron películas con medidas de aproximadamente 2.5 cm de largo, 1 cm de ancho y 1 mm de espesor. Posteriormente se lavaron con tolueno tres veces, durante al menos 30 minutos en cada ciclo. Al finalizar el último ciclo, fueron secadas en una mufla a presión reducida durante 24 hrs.

N-vinilcaprolactama.

Formula molecular: C₈H₁₃NO

Peso molecular: 139.19g/mol

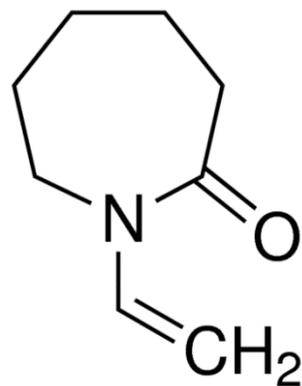
Pureza: 98%

Marca: Sigma-Aldrich.

Punto de ebullición: 128°C

Punto de fusión: (35-38)°C

Densidad: 1.029 g/mL



*Se eliminó el inhibidor mediante una destilación a presión reducida, a una temperatura de 85°C. Posteriormente se almacenó en refrigeración.

Tolueno.

Marca: J. T. Baker

Formula molecular: C₆H₅CH₃

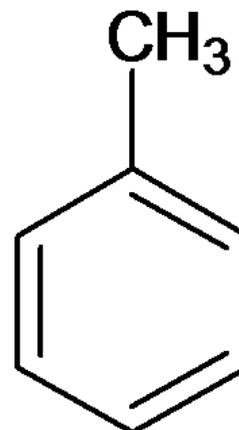
Peso molecular: 92.14 g/mol

Punto de ebullición: 110.6°C

Punto de fusión: -95°C

Densidad: 0.867 g/cm³ (20°C).

*No recibió ningún tratamiento antes de su uso.



Etanol.

Marca: J. T. Baker.

Fórmula molecular: C₂H₆O

Peso molecular: 46.07 g/mol

Punto de fusión: -114.1°C

Punto de ebullición: 78°C

Densidad: 0.79 g/cm³ (20°C).

*No recibió ningún tratamiento antes de su uso.

Ampolletas de vidrio.

Fabricadas a partir de un tubo de ensaye y un tubo de vidrio.

Tubo de ensaye. Marca: Pyrex, diámetro interno: 16 mm

Tubo de vidrio. Marca: Pyrex, diámetro interno: 4 mm

*La fabricación de las ampollitas de vidrio se llevó a cabo mediante aplicación de calor con el apoyo de un soplete; una llama de alta temperatura es dirigida a la boca de un tubo de ensaye (al que previamente se le ha introducido una película de silicona), y al extremo de un tubo de vidrio de 15 cm de longitud. Una vez alcanzada la temperatura de reblandecimiento se unen ambos componentes y se le da forma. Finalmente, mediante soplado, la sección de la ampollita recién formada es sometida a un proceso de recocido, dirigiendo a ésta una llama de baja temperatura.

Las irradiación de las muestras se realizó en el equipo “Gammabeam 651PT Nordion International” cuya fuente de radiación gamma es el isótopo radiactivo cobalto 60. Dicho equipo está ubicado en el instituto de ciencias nucleares de la UNAM.

4.2 Detalles experimentales.

4.2.1 Síntesis del copolímero SR-g-NVCL por el método directo.

El proceso típico de preparación y síntesis del copolímero se describe a continuación:

A una ampollita que contiene una película de silicona se le adicionan 8 mL de una disolución, en la proporción V/V deseada, de NVCL en tolueno. Posteriormente, la ampollita es sometida a un proceso de desgasificación. Un ciclo de dicho proceso se describe a continuación:

La ampollita de vidrio es conectada desde el extremo de menor diámetro a una línea de vacío, a través de una manguera que impida la filtración de aire. La ampollita es sumergida en un vaso Dewar con nitrógeno líquido, procurando que la sección en contacto con la disolución del monómero se encuentre completamente inmersa. Una vez que el contenido se congela completamente, se abre la llave de la línea de vacío por cinco minutos. Después, se cierra la llave y se descongela el contenido de la ampollita, sumergiendo ésta en un frasco con agua a temperatura ambiente.

El proceso de desgasificación consiste en cinco ciclos. Al concluir el proceso se congela por última vez el contenido de la ampolleta, se abre la llave de la línea de vacío y se sella. El proceso de sellado es similar al descrito para la fabricación de ampolletas. La llama de alta temperatura se dirige y se distribuye alrededor de una pequeña sección del tubo de vidrio. Al reblandecerse, se realiza un movimiento rotatorio sobre la ampolleta con el fin de separarla suavemente y no permitir filtración de aire. Finalmente, la sección sellada es recocida.

Las ampolletas selladas se envían a la unidad de irradiación, donde son irradiadas de acuerdo a la dosis previamente definida y siguiendo el protocolo descrito a continuación:

Las muestras a irradiar se colocan en una posición, establecida previamente, dentro de la cámara de irradiación del Gammabeam 651PT, mientras las fuentes de cobalto 60 se encuentran en el fondo de una piscina que contiene agua, la cual funciona como blindaje. Una vez que el operador sale de la cámara, de acuerdo a los protocolos de seguridad establecidos, se accionan a control remoto las fuentes de cobalto 60. Las fuentes permanecen arriba durante el tiempo calculado, de acuerdo a la intensidad de radiación que hay en la posición de la muestra y de la dosis de radiación deseada.

Una vez irradiadas, las ampolletas son abiertas de acuerdo al siguiente procedimiento:

Las ampolletas se abren provocando un choque térmico. La parte superior de mayor diámetro de la ampolleta se corta y se colocan un par de gotas de agua. Por otra parte, se funde un extremo de una sección del tubo de vidrio con el apoyo de un soplete, que al reblandecerse, rápidamente se pone en contacto con la sección mojada del vidrio. El choque térmico provoca que el vidrio se seccione y facilite la separación de ambas partes.

El contenido de la ampolleta se coloca dentro de un frasco junto con un agitador magnético, y se realizan tres lavados con etanol durante tres horas en cada periodo, con el fin de extraer el homopolímero (poli(NVCL)) formado durante la irradiación.

Finalmente, el copolímero es secado a presión reducida durante 24 h, en una mufla con una temperatura programada entre 45 y 60 °C.

El porcentaje de injerto se calculó con la siguiente ecuación:

$$\text{Injerto (\%)} = \frac{Wg - Wo}{Wo} \cdot 100$$

Donde Wg es el peso de la silicona injertada con la N-vinilcaprolactama y Wo es el peso de la silicona testigo.

4.2.2 Influencia de las variables sobre el rendimiento de injerto.

En el método directo la concentración del monómero, así como la dosis de radiación, son las variables experimentales que influyen principalmente sobre el rendimiento de injerto. Se diseñó un experimento para cada caso, manteniendo un parámetro en una variable y asignando diferentes valores en la otra.

Se pueden mencionar otros parámetros que teóricamente afectan el rendimiento de injerto, como la temperatura y la intensidad de radiación, pero la variación en la magnitud de estas debe ser muy grande para producir un cambio apreciable sobre el rendimiento de injerto. Las muestras siempre fueron irradiadas a temperatura ambiente, por lo que la ligera variación que este parámetro pudo tener en una muestra con respecto a otra, es despreciable. Por otro lado, la intensidad de radiación depende de la posición en la cual se colocan las muestras dentro del irradiador. Se utilizó siempre la misma posición, y la variación de este parámetro desde el inicio hasta el fin de los experimentos fue de poco menos de 0.2 kGy/hr. En consecuencia, y al igual que en el caso de la temperatura, la influencia de este parámetro sobre el rendimiento de injerto se considera despreciable.

4.2.2.1 Influencia de la dosis de radiación sobre el rendimiento de injerto.

Con el objetivo de saber cómo influye la dosis de radiación sobre el rendimiento de injerto del monómero en las películas de silicona, se diseñó un experimento que consistió en fijar la concentración de la disolución de NVCL en tolueno en 40% y variar la dosis de radiación sobre las muestras, como se detalla en la siguiente tabla:

Tabla 4.1 Influencia de la dosis de radiación sobre el rendimiento de injerto.

Dosis (kGy)	Concentración NVCL/Tolueno (%)
5	60
10	
20	
30	
40	
50	
60	
70	
80	

El procesamiento de las muestras se llevó a cabo de acuerdo a lo descrito en la sección 4.2.1.

4.2.2.2 Influencia de la concentración del monómero sobre el rendimiento de injerto.

El diseño de este experimento fue análogo al descrito para el caso de la dosis de radiación. Se trabajó con una dosis fija de 40 kGy y se varió la concentración de NVCL en tolueno. Asimismo, el procedimiento experimental se apegó a lo descrito en 4.2.1.

Tabla 4.2 Influencia de la dosis de radiación sobre el rendimiento de injerto.

Concentración NVCL/Tolueno (%)	Dosis (kGy)
5	40
10	
20	
30	
40	
50	
60	
70	

4.3 Técnicas de análisis.

4.3.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

Para determinar los grupos funcionales presentes en los materiales de partida y en los productos, éstos fueron sometidos a un análisis de IR. Las muestras analizadas fueron secadas previamente en una estufa a presión reducida. Se realizó la sustracción de la línea base y corrección de ATR para eliminar la dependencia de la profundidad de penetración con el software Spectrum del equipo. Todos los espectros fueron obtenidos con un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 (Perkin-Elmer Cetus Instruments, Norwalk CT, USA) adaptado con un accesorio Universal ATR (DiComp™ crystal), compuesto de un dispositivo ATR de diamante con un elemento de enfoque de seleniuro de zinc en contacto directo con el diamante.

4.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

Las mediciones del análisis termogravimétrico (TGA) se realizaron sobre muestras con un peso de entre 5 y 10 mg en una atmósfera de nitrógeno (60 mL/min). La rampa de calentamiento fue de 10 °C/min, desde temperatura ambiente a 800 °C. El equipo fue un TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE).

4.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo con muestras de entre 5 y 10 mg con un programa de calentamiento de 10 °C/min, de 30 a 250 °C. Se utilizó un equipo DSC2010 (TA Instruments, New Castle, DE).

4.3.4 Ángulo de contacto.

La medición del ángulo de contacto requiere que las películas utilizadas sean completamente planas, por lo que aquellas que presentaron curvaturas fueron sometidas a un pequeño procedimiento para su aplanado:

Las películas se dejan hinchar hasta alcanzar un estado en el que sea posible moldearlas. Se colocan dichas películas entre dos portaobjetos que ejercen presión sobre éstas con el apoyo de ligas que las mantienen unidas. Finalmente, el dispositivo es introducido durante 24 h en una estufa con presión reducida a una temperatura de 50 °C y, transcurrido el tiempo, se retiran las ligas y los portaobjetos.

La medición se realiza de la siguiente manera:

Se introduce una película (secada y aplanada) dentro de la cámara del equipo de ángulo de contacto, donde una gota de agua bidestilada es depositada sobre esta y, con la ayuda del programa, se congela la imagen para medir el ángulo que forma la gota con la superficie de la película. Se utilizó un equipo Drop Shape Analyzer Kruss DSA 100 (Matthews NC, USA).

4.3.5 Hinchamiento límite.

Los experimentos de hinchamiento se llevaron a cabo por la inmersión de los copolímeros de injerto en agua destilada. Las películas se removieron del agua a varios intervalos de tiempo, quitando el exceso de agua con un papel absorbente. Rápidamente se pesaron y se colocaron nuevamente en el medio acuoso. El porcentaje de hinchamiento se determinó gravimétricamente como indica la siguiente ecuación:

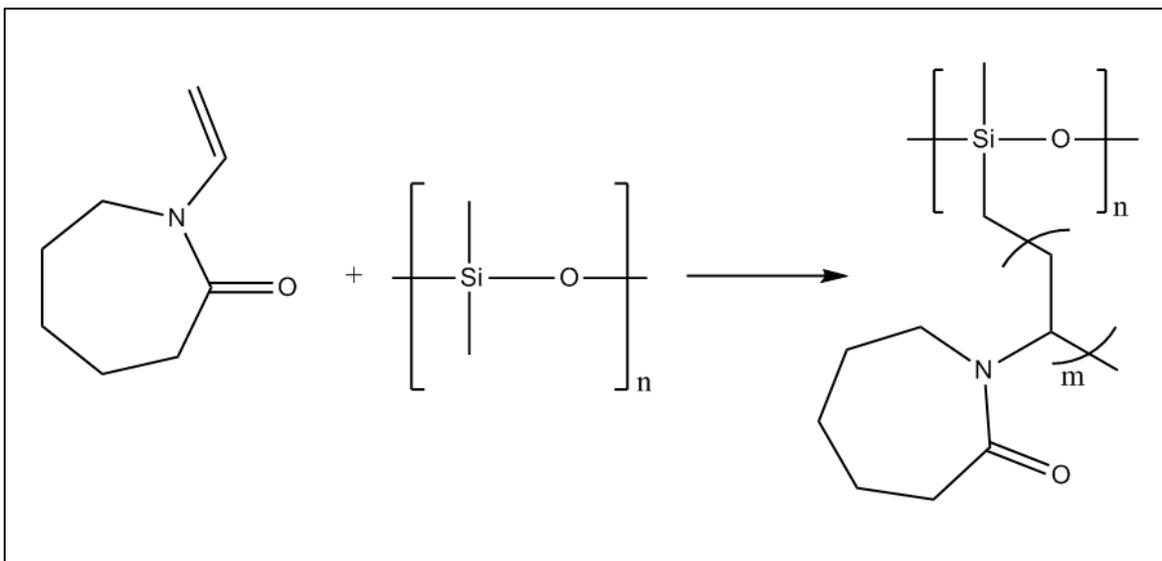
$$\text{Hinchamiento (\%)} = \frac{W_s - W_o}{W_o} \times 100$$

Donde: W_s : Peso de la película hinchada de SR-g-NVCL y W_o : Peso inicial de la película de SR-g-NVCL

Capítulo V. Discusión de resultados.

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos durante los experimentos de síntesis del copolímero de injerto de N-vinilcaprolactama sobre películas de silicona (SR-g-NVCL) por el método directo, así como su caracterización y su estudio de respuesta a la temperatura. Se variaron las condiciones del experimento para observar la dependencia del rendimiento de injerto debido a la dosis de radiación y a la concentración del monómero en tolueno. La caracterización de los copolímeros de injerto se llevó a cabo con las técnicas de FTIR-ATR, DSC, TGA, hinchamiento y ángulo de contacto. Por último, el estudio de respuesta a la temperatura se hizo con el equipo DSC

5.1 Síntesis de SR-g-NVCL.



Esquema 5.1 Reacción general de la síntesis del copolímero SR-g-NVCL.

Se llevó a cabo la síntesis del copolímero de injerto de N-vinilcaprolactama sobre películas de silicona usando el método directo, con una intensidad de radiación de 7.1 kGy h^{-1} . Se siguió el procedimiento descrito en la sección 4.2.1 para la síntesis del copolímero y su posterior tratamiento. Las películas fueron secadas y pesadas. Se obtuvieron películas de color blanco, cuya flexibilidad varió con el porcentaje de

injerto. Las películas con un mayor porcentaje de injerto mostraron una menor flexibilidad.

El rendimiento de injerto se calculó, en todos los casos, con la siguiente ecuación:

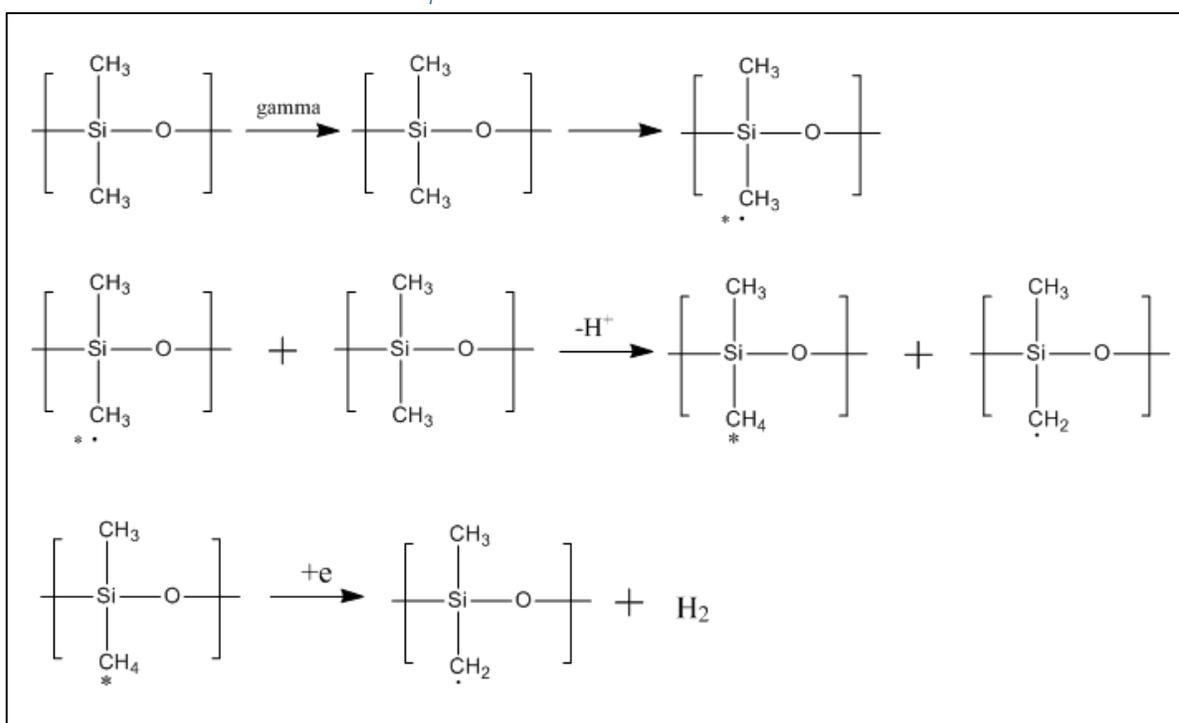
$$G(\%) = \frac{(Pf - Pi)100}{Pi}$$

Donde:

- G(%): Rendimiento de injerto.
- Pf: Peso final de la película (SR-g-NVCL).
- Pi: Peso inicial de la película (SR).

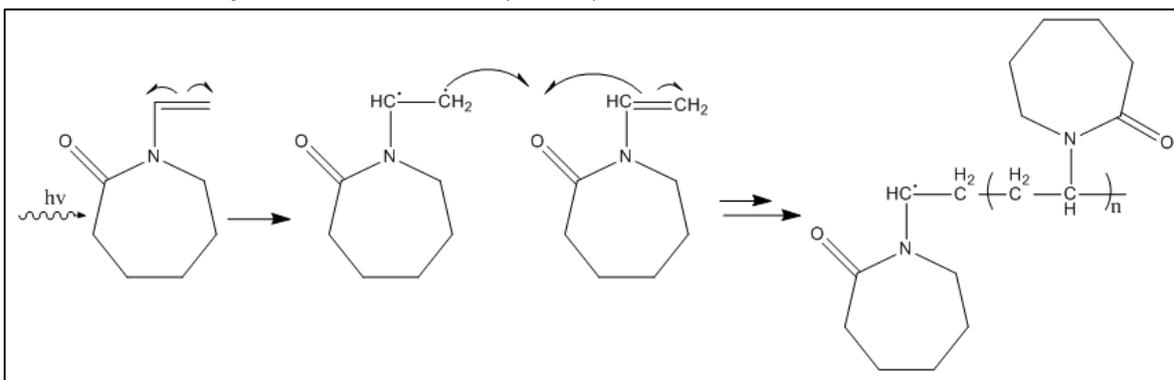
5.1.1 Mecanismo de reacción.

5.1.1.1 Formación de radicales en el polidimetilsiloxano:



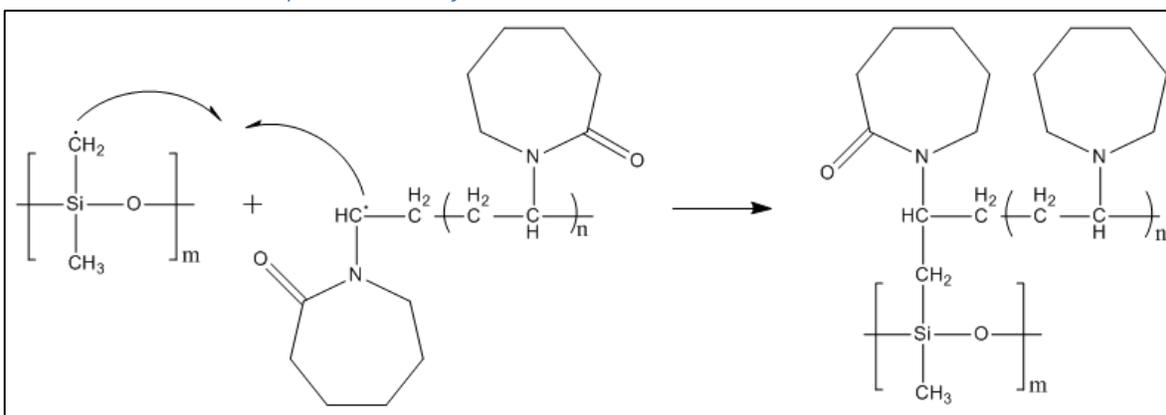
Esquema 5.2 Formación de radicales en el polidimetilsiloxano vía radiación gamma.

5.1.1.2 Reacción de formación de radicales y homopolimerización de NVCL.



Esquema 5.3 Homopolimerización y formación de radicales en NVCL.

5.1.1.3 Formación del copolímero de injerto:



Esquema 5.4 Formación del copolímero de injerto.

5.1.2 Influencia de la dosis de radiación.

Se estudió la dependencia del rendimiento de injerto del monómero N-vinilcaprolactama (NVCL) sobre películas de silicona en función de la dosis de radiación. Se realizó dicho estudio irradiando a dosis dentro del intervalo de 5 y 70 kGy, con una concentración fija de monómero en tolueno de 60% V/V. Se obtuvieron rendimientos de injerto entre 15.5% y 52%.

En la Figura 5.1 se observa que la dosis de radiación tiene un efecto directo sobre el rendimiento de injerto hasta los 30 kGy, es decir, al aumentar la dosis de radiación aumenta el porcentaje de injerto, debido a que se forman más sitios activos en la

matriz polimérica. De acuerdo a los resultados de los experimentos realizados, por encima de los 30 kGy se alcanza una meseta en el rendimiento de injerto, que tiende a decrecer poco a poco al aumentar la dosis. Este comportamiento se atribuye a la importancia relativa de los procesos de degradación y polimerización. A partir de los 40 kGy la degradación comienza a predominar en las reacciones globales. Esto sumado a un aumento de la viscosidad del medio que provoca un fuerte incremento en la prevalencia de la recombinación de radicales, favorece la homopolimerización del monómero y el decremento del injerto del monómero.

En el punto de dosis de radiación más alto (70 kGy) se formó una cantidad considerable de homopolímero, por lo que se plantea que por encima de esta dosis se forma una gran cantidad de homopolímero debido al gran número de radicales formados.

Tabla 5.1 Rendimiento de injerto en función de la dosis de radiación.

<i>Dosis (kGy)</i>	5	10	20	30	40	50	60	70
<i>Rendimiento de injerto (%)</i>	15.5	21.4	24.8	51.9	46.2	43.2	46.9	41.6

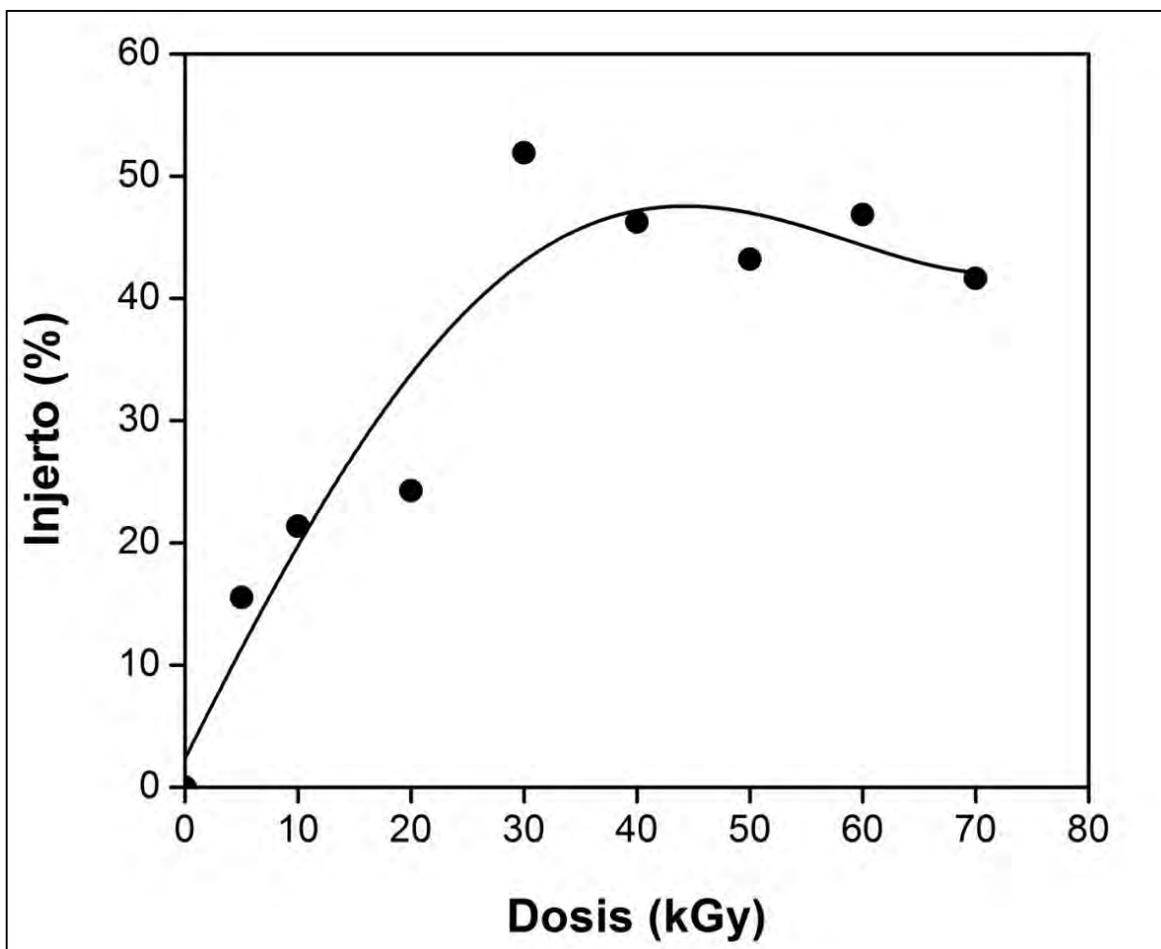


Figura 5.1. Injerto de N-vinilcaprolactama sobre películas de silicona irradiadas a diferentes dosis, en presencia de una solución 60% V/V de NVCL en tolueno con una intensidad de 7.1 kGy/h

5.1.3 Influencia de la concentración.

Se estudió la dependencia del rendimiento de injerto en función de la concentración del monómero. Se eligió usar tolueno como disolvente. Esto se justifica con los siguientes puntos:

- El tolueno presenta una estructura que permite disminuir la prevalencia de reacciones indeseadas sobre el monómero por los efectos de la radiación. La presencia del anillo aromático en el tolueno permite absorber parte de la energía recibida por la radiación gamma, debido a la deslocalización de los electrones excitados a través de enlaces pi en el sistema conjugado,

contribuyendo de esta manera a inhibir la homopolimerización de la N-vinilcaprolactama.

- Se favorece la difusión de los radicales por el sistema, lo que aumenta la constante de velocidad de la reacción de injerto e inhibe la homopolimerización.
- El tolueno es capaz de hinchar las películas de silicona, permitiendo la difusión del monómero dentro de la matriz polimérica. Irradiar después de alcanzado el tiempo de hinchamiento límite permite obtener injerto de NVCL dentro de la matriz polimérica y no solo en la superficie.

Se varió la concentración de monómero entre 5 y 70%, obteniendo rendimientos de injerto desde 3.2 hasta 46.2%. La dosis de radiación fue fijada en 40 kGy para todos los experimentos, con una intensidad de radiación de 7.1 kGy h⁻¹.

En la Figura 5.2 se observa que a medida que aumenta la dosis de radiación sobre el sistema aumenta el rendimiento de injerto. Esta tendencia se mantiene hasta el 60% de concentración de monómero. Después del 60% se observa una disminución sustancial, debido a que la viscosidad del sistema aumenta más rápidamente y la formación de homopolímero se ve favorecida debido a efecto gel. La concentración de monómero está directamente relacionada con la viscosidad del sistema y su variación durante la reacción de polimerización. La viscosidad tiene muy poca influencia en la velocidad de polimerización a menos que sea relativamente alta. Cuando la viscosidad es alta, la reacción de terminación se ve obstaculizada dado que los macrorradicales no gozan de una difusión rápida en el medio viscoso. Por otro lado, el monómero tiene una difusión bastante rápida lo que ocasiona la formación de macrorradicales de alto peso molecular como resultado de una propagación sin terminación.

Tabla 5.2 Rendimiento de injerto en función de la concentración del monómero.

Concentración de monómero (%)	5	10	20	30	40	50	60	70
Rendimiento de injerto (%)	3.2	5.1	9	24.4	27.5	33.9	46.2	30.8

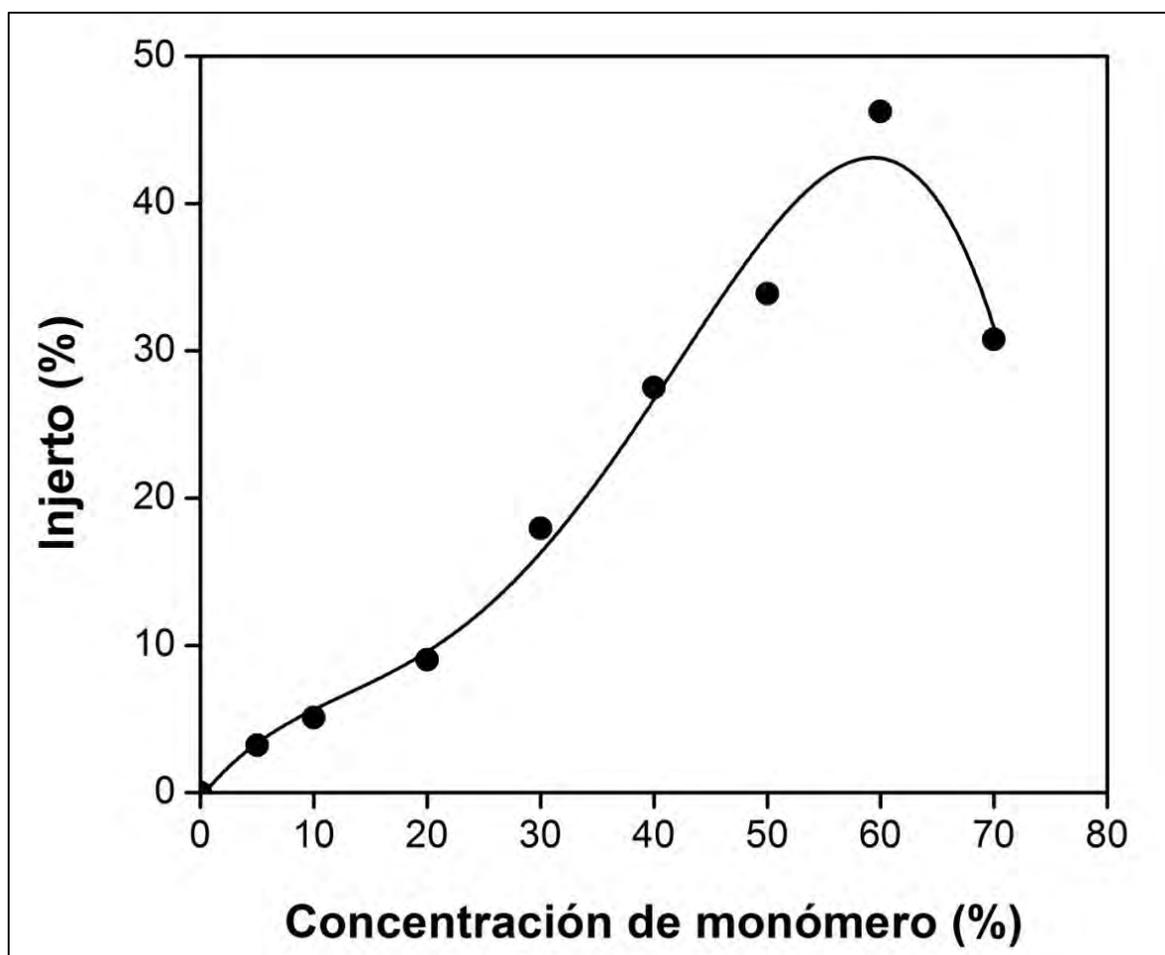


Figura 5.2 Rendimiento de injerto de N-vinilcaprolactama sobre películas de silicona en función de la concentración de NVCL en tolueno, a una dosis de 40 kGy y una intensidad de radiación de 7.1 kGy/h

5.2 Caracterización de SR-g-NVCL.

Se aplicaron las técnicas de FTIR-ATR, DSC, TGA, hinchamiento límite y ángulo de contacto para caracterizar el sistema obtenido. En estas se confirma el injerto de NVCL sobre las películas de silicona y se obtiene información de la variación de sus propiedades en función del rendimiento de injerto.

5.2.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR).

Se realizó el análisis de espectroscopía infrarroja sobre el copolímero de injerto SR-g-NVCL con porcentaje de injerto de 55% y sobre sus componentes, silicona y N-vinilcaprolactama. A partir del análisis de las bandas presentadas en el espectro IR se determinó la presencia de grupos funcionales asociados a los sistemas utilizados.

La silicona (Figura 5.3a) muestra una banda alrededor de 2953 cm^{-1} , correspondiente a los estiramientos simétrico y asimétrico del enlace C-H en el grupo metilo. En 1259 cm^{-1} se tiene la banda característica del enlace Si-CH₃, dicha banda es producto de una torsión simétrica. En 787 cm^{-1} se encuentra la banda debida al balanceo de los grupos metilo de dicho enlace. Finalmente, las bandas del grupo siloxano (Si-O-Si) se encuentra en 1082 cm^{-1} y 994 cm^{-1} . Estas se deben a estiramiento asimétrico.

En el espectro IR del homopolímero PNVCL se encontró la presencia del grupo carbonilo en la banda de 1633 cm^{-1} , el fenómeno de estiramiento provoca la aparición de dicha banda. En 2924 y 2855 cm^{-1} se encuentran las bandas de los grupos metileno, producidas por estiramientos asimétrico y simétrico, respectivamente. En 1475 cm^{-1} se encuentra la banda de torsión de tijera de -CH₂ y en 716 cm^{-1} se observa la banda de torsión de balanceo de grupos metileno.

En 1194 cm^{-1} y 1150 cm^{-1} se observan dos bandas producidas por los enlaces de la amina terciaria. La vibración de estiramiento del enlace C-N acoplado con el estiramiento de átomos adyacentes es la responsable de dichas bandas.

Finalmente, en el espectro del copolímero se observan las bandas características tanto del polidimetilsiloxano como de la poli(N-vinilcaprolactama). En 2963 cm^{-1} y 2856 cm^{-1} se observan las bandas de los grupos CH_2 debidas a vibración de estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente. En 1633 cm^{-1} se encuentra la banda de vibración de estiramiento del grupo carbonilo. La presencia del enlace Si-CH_3 es evidenciada en la banda de 1259 cm^{-1} y, por último la banda del grupo siloxano se presenta como un doblete con pico en 1009 cm^{-1} . Todo esto confirma el injerto del monómero sobre las películas de silicona.

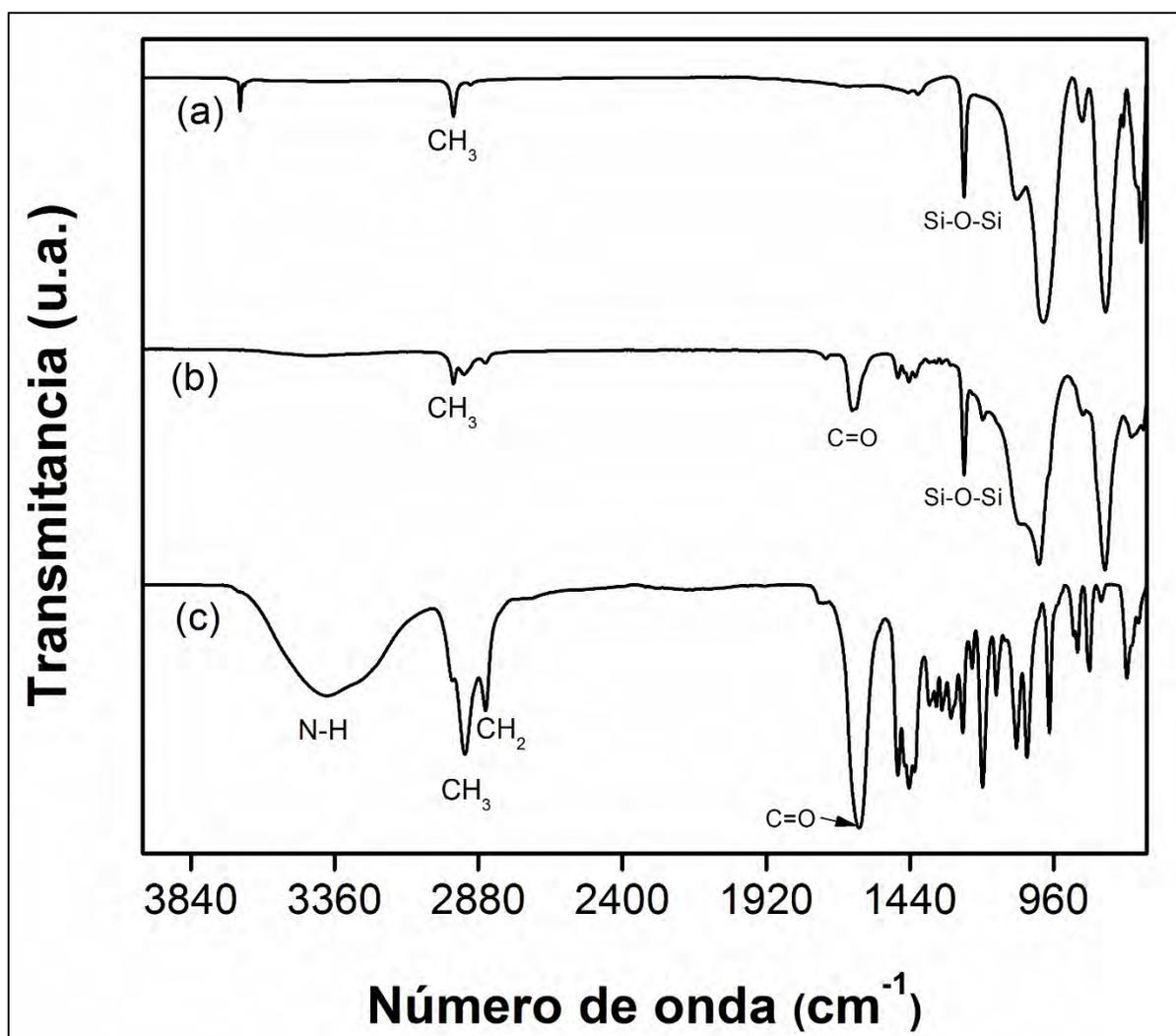


Figura 5.3. Espectros FTIR-ATR de (a) SR, (b) SR-g-NVCL 55% injerto y (c) poli(NVCL).

5.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

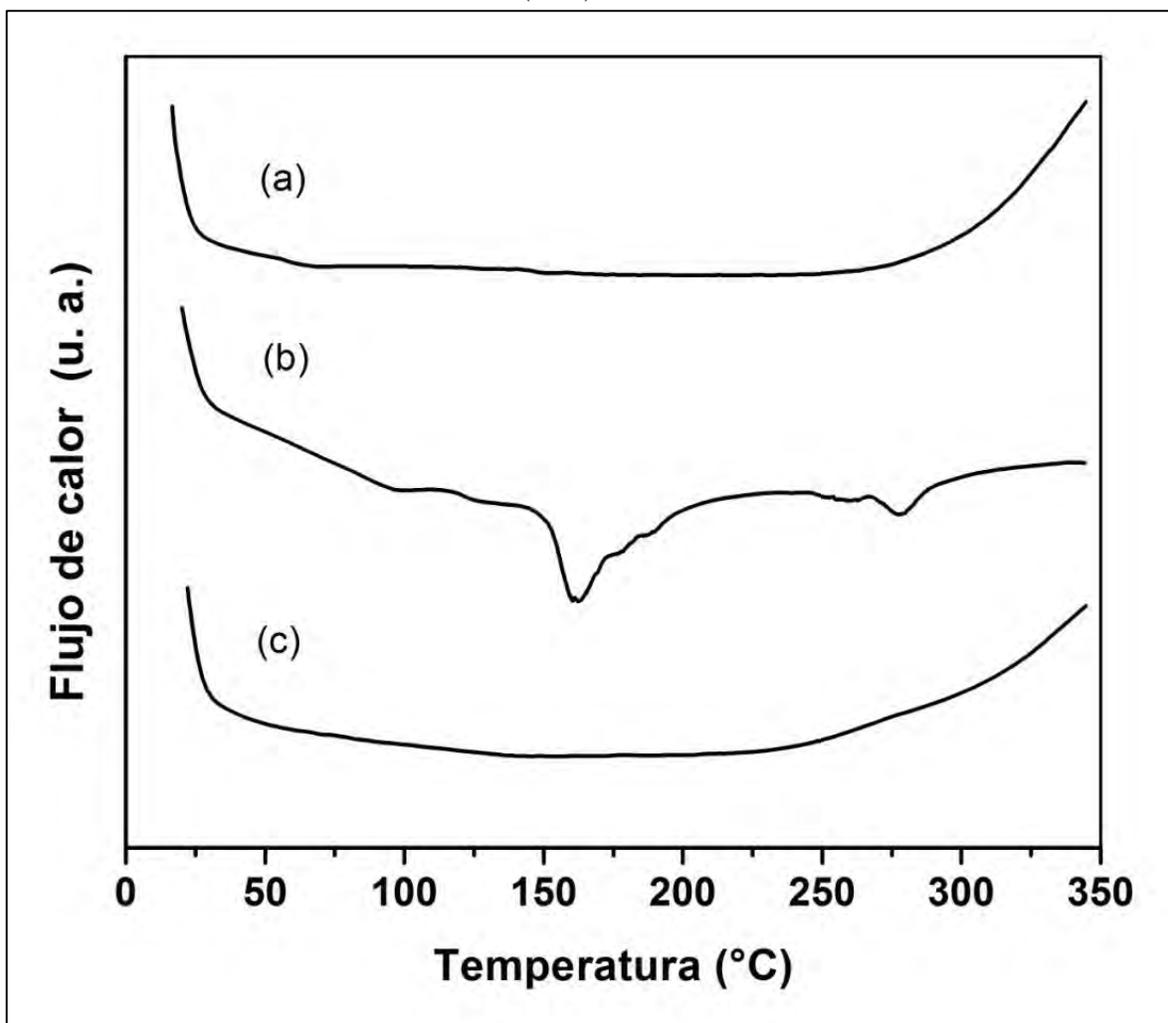


Figura 5.4. DSC por análisis calorimétrico diferencial de barrido para (a) películas SR, (b) poli(NVCL), (c) SR-g-NVCL 38 % de injerto.

Se realizó el análisis térmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), donde se encontró que la silicona es completamente amorfa debido a que no presenta ninguna transición térmica; mientras que el DSC correspondiente a la poli(NVCL) presenta dos transiciones térmicas a 162.7 °C y alrededor de 280 °C, la primera se atribuye a la temperatura de transición vítrea, mientras que la segunda a un arreglo cristalino.

Finalmente, el copolímero de injerto no presentó transiciones térmicas, conservando el estado amorfo.

5.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

La importancia del análisis termogravimétrico radica en que es posible determinar la resistencia térmica de los materiales. Esto se logra a partir del análisis de un diagrama de temperatura vs porcentaje de pérdida de peso. La forma en que se descompone un material es útil como técnica de caracterización, debido a que la composición de su estructura determina las reacciones de descomposición que se llevan a cabo a una temperatura determinada.

La SR presentó 10% en pérdida en peso a 501 °C y un residuo de 33.8% @ 800 °C. El TGA de los sistemas SR-g-NVCL con 38 y 55% de injerto presentó 10% de pérdida en peso a 421 y 417 °C, respectivamente, así como un residuo de 25% para ambos sistemas @ 800°C.

El poli(NVCL) presentó la temperatura de descomposición (10% de pérdida en peso) a 180°C y un residuo de 0.8% @ 800°C.

Mediante esta técnica también se confirmó la modificación de la silicona cuando fue injertada con NVCL, lo cual confirma que sí se logró la síntesis del copolímero de injerto.

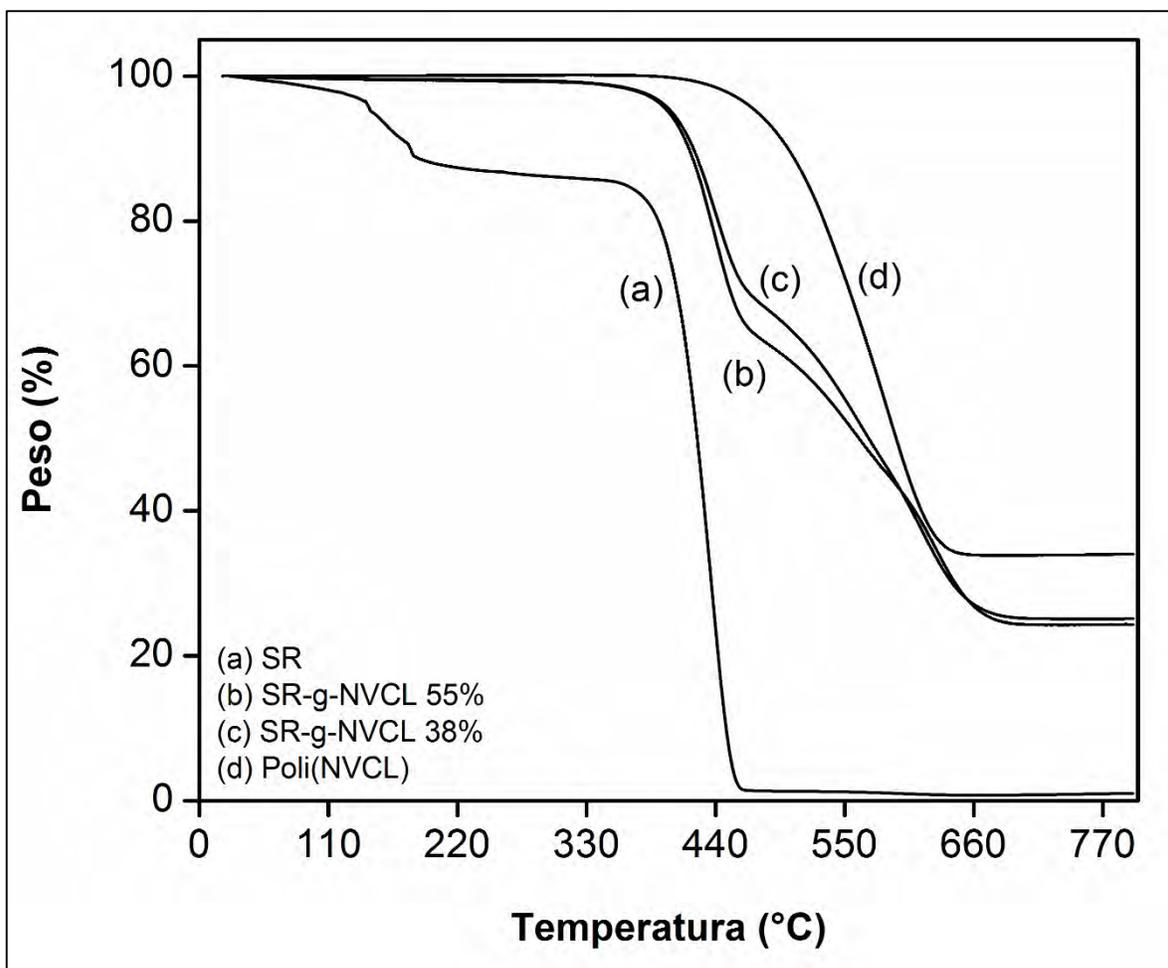


Figura 5.5. Análisis termogravimétrico para los sistemas: (a) SR, (b) SR-g-NVCL 55% injerto, (c) SR-g-NVCL 38% injerto, (d) poli(NVCL).

5.2.4 Hinchamiento límite.

Se realizaron pruebas de hinchamiento en los materiales sintetizados con el fin de conocer su afinidad con el agua. Es importante que los materiales inteligentes de uso biológico exhiban un carácter hidrofílico para poder interactuar de forma adecuada en un sistema vivo.

Se presentan las curvas de hinchamiento del injerto SR-g-NVCL con rendimientos de 9 y 52%.

El hinchamiento límite del sistema con un rendimiento del 9% de injerto fue de 3 h. El sistema con rendimiento de 52% tuvo un hinchamiento límite de 9 h. Al aumentar la cantidad de poli-NVCL, un polímero hidrofílico, aumento también la cantidad de agua que el sistema fue capaz de captar. Se observó que el tiempo de hinchamiento límite aumento considerablemente.

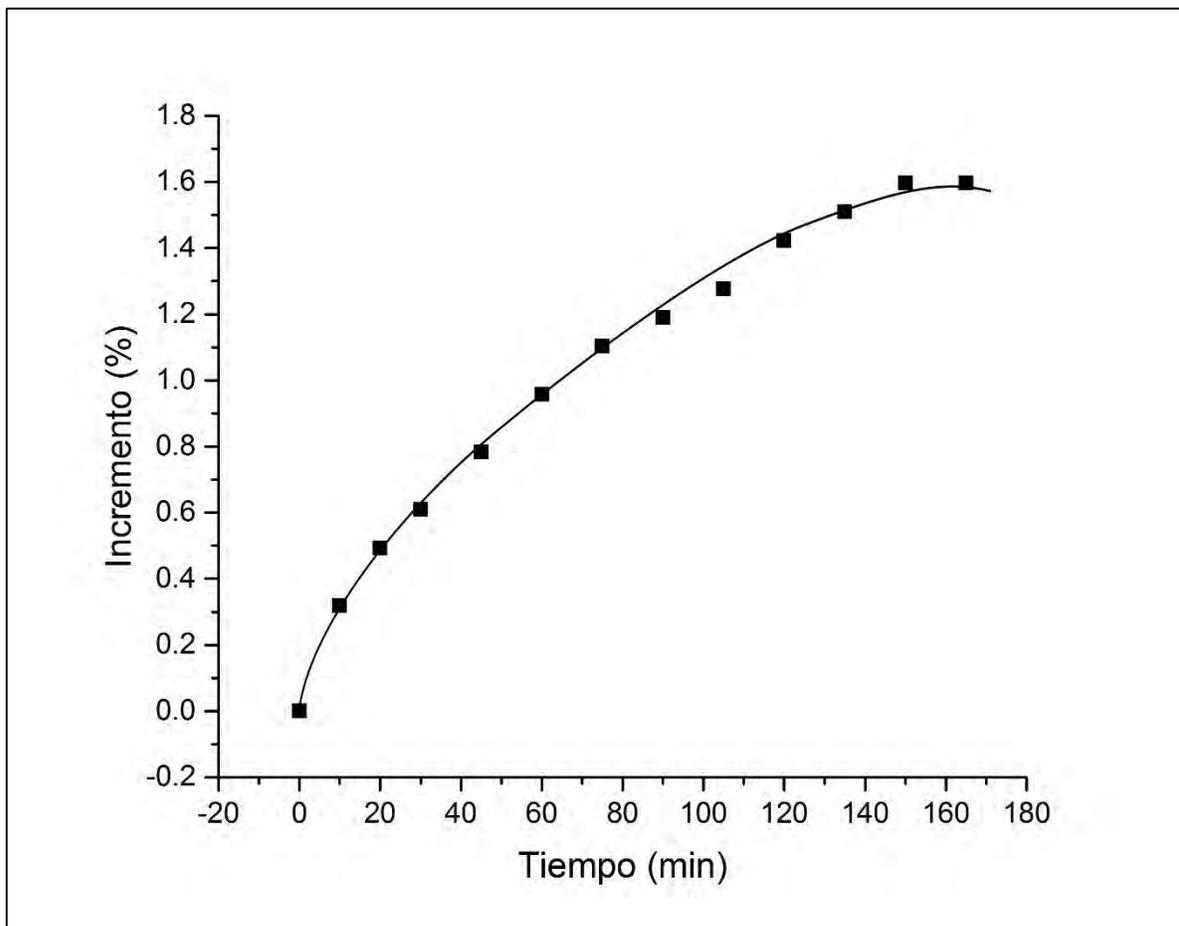


Figura 5.6 Hinchamiento límite del injerto SR-g-NVCL con un rendimiento del 9%.

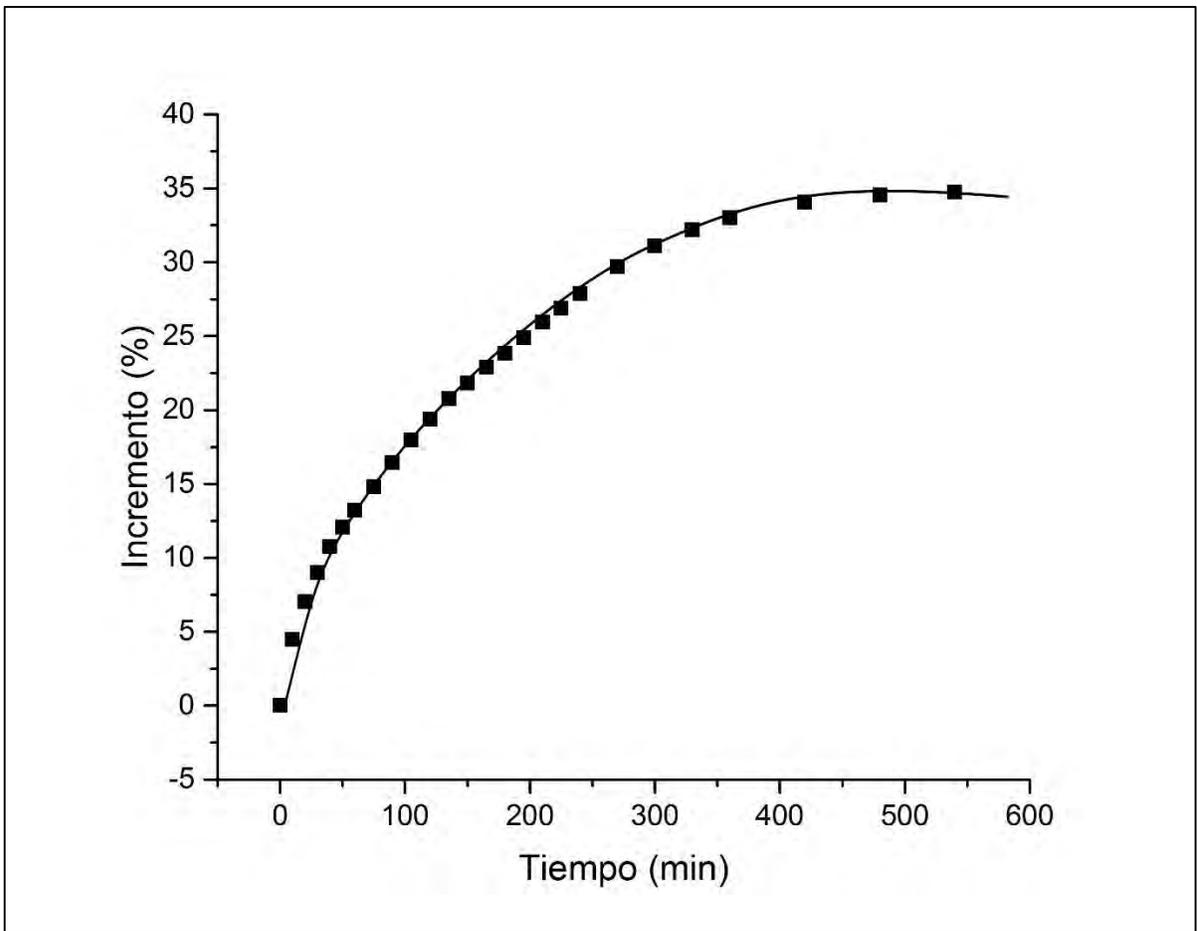


Figura 5.7 Hinchamiento límite del injerto SR-g-NVCL con un rendimiento del 52%.

5.2.5 Ángulo de contacto.

Se realizó la medición del ángulo de contacto a diferentes rendimientos de injerto del sistema SR-g-NVCL con el fin de conocer el grado de afinidad de estos con el agua. Esta prueba se realizó utilizando agua y es complementaria del hinchamiento límite.

Se observa que la silicona virgen tiene el mayor ángulo de contacto. Al aumentar el porcentaje de injerto disminuye el ángulo de contacto con respecto a la superficie del material, es decir, el carácter hidrofílico aumenta.

Tabla 5.3 Ángulo de contacto de diferentes rendimientos de injerto del sistema SR-g-NVCL.

<i>Rendimiento de injerto (%)</i>	<i>Ángulo de contacto (°).</i>
0	116.8
5.1	108.4
25.5	96.3
55	79.5

5.3 Determinación de la LCST del sistema SR-g-NVCL por DSC.

Para realizar esta prueba se usó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando una rampa de temperatura de 1 °C min⁻¹ desde los 22 hasta los 45 °C.

Los termogramas obtenidos por DSC del sistema SR-g-NVCL, hinchado durante una noche en agua destilada, se muestran en la Figura 5.8. Se obtuvo una temperatura de respuesta de 32 y 35°C con un porcentaje de injerto del 49%.

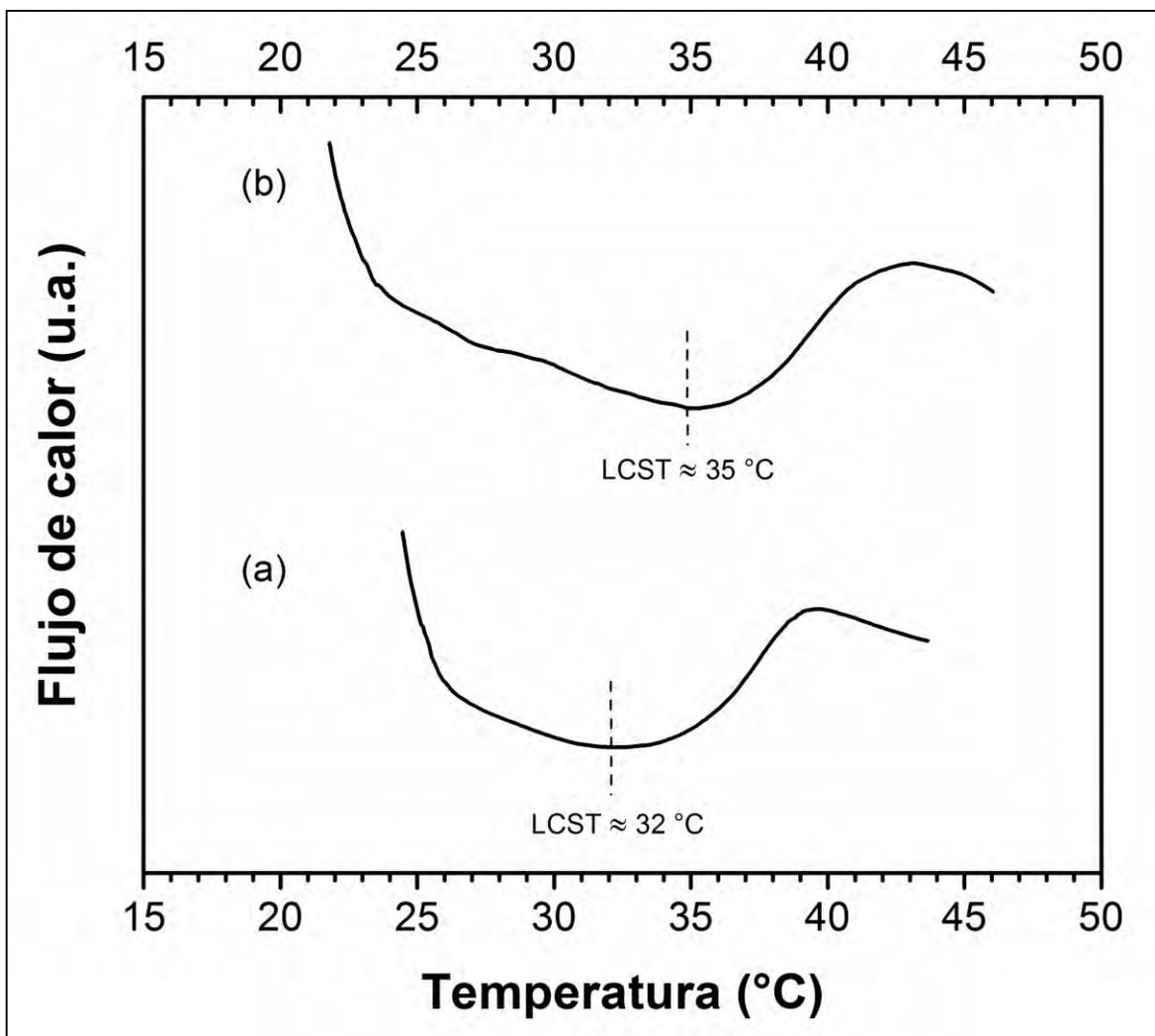


Figura 5.8 Determinación de LCST por calorimetría diferencial de barrido. Para SR-g-NVCL 49 % de injerto, 1er calentamiento (a) segundo calentamiento (b). Velocidad de calentamiento $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (hinchado en agua 12 h).

Capítulo VI. Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

1. Se lograron sintetizar exitosamente películas de SR-g-NVCL iniciando la reacción de homopolimerización con el uso de radiación gamma por el método directo. Los injertos obtenidos fueron desde 3.8 hasta 43%.
2. Al aumentar la concentración de monómero por encima del 60%, utilizando dosis de radiación de 40 kGy, se observa una disminución en el injerto de NVCL. Esto sugiere que se produce el fenómeno de efecto gel. Como consecuencia la degradación del copolímero se hace más importante que la copolimerización.
3. El porcentaje de injerto en función de la dosis, con una concentración de monómero del 60%, tiene un máximo en 30 kGy. Después de dicho punto se observa una estabilización, disminuyendo a medida que la dosis aumenta.
4. Se confirmó el injerto de NVCL sobre películas de silicona por medio de las técnicas FTIR-ATR, DSC y TGA.
5. Se comprobó el cambio en la hidrofobicidad del sistema SR-g-NVCL. Esta disminuye al aumentar el porcentaje de injerto de NVCL sobre las películas de silicona.
6. La LCST del sistema medido con DSC se encontró en (32-35)°C. Dicho resultado hace al material sintetizado apto para potenciales aplicaciones, como liberación controlada de fármacos.

Capítulo VII. Referencias

- Adanur, Sabit. (1995). Wellington Sears Handbook of Industrial Textiles. U.S.A. CRC Press.
- Aguilar, M. R., Elvira, C., Gallardo, A., Vázquez, B., y Román, J. S. (2007). Smart Polymers and Their Applications as Biomaterials. En Ashammakhi, N., Reis, R. L. y Chiellini, E. (Eds.), Topics in Tissue Engineering (vol. 3). Biomaterials and Tissue Engineering Group.
- Álvarez-Ordoñez, A., Prieto, M. (2012). Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Food Microbiology. Wisconsin, U. S. SpringerBriefs in Food Health and Nutrition.
- Aparecida da Silva Aquino, Katia. (2012). Sterilization by Gamma Irradiation, Gamma Radiation, Prof. Feriz Adrovic (Ed.). InTech.
- Billmeyer, F. W. (1975). Ciencia de los Polímeros. Barcelona, España. Editorial Reverté, S. A.
- Ceresa, R. J. (1976). The synthesis of block and graft copolymers of poly(vinyl chloride). En Ceresa, R. J. (Ed.), Block and Graft Copolymerization (vol. 2). John Wiley & Sons, Ltd.
- Chapiro, Adolphe. (1962). Radiation Chemistry of Polymeric Systems. London. John Wiley & Sons, Inc.
- Cheng, Cheng y Pich, Andrij. (2012). Poly(N-vinylcaprolactam) Nano- and Microgels. En Lyons, L. Andrew y Serpte, Michael Joseph (Eds.), Hydrogel Micro and Nanoparticles. First Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Cheng, S. C., Feng, W., Pashikin, I. I., Yuan, L. H., Deng, H. C. y Zhou, Y. (2002). Radiation polymerization of thermos-sensitive poly (N-vinylcaprolactam). Radiation Physics and Chemistry, 63, 517-519.
- Cherry, Jr, Robert N. (1998). Radiaciones ionizantes. En Stellan, Jeanne Mager (Ed.), Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo (4ta ed). Madrid. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. Subdirección General de Publicaciones.

- Coats, A. W. y Redfern, J. P. (1963). Thermogravimetric Analysis. *Analyst*, 88, 906-924.
- Contreras-García, Ángel, Ramírez-Jiménez, Alejandro, Bucio, Emilio. (2013). Grafting polymerization induced by gamma-rays. En Bikit, Istvan (Ed.), *Gamma Rays: Technology, Applications, and Health Implications*. New York. Nova Science Publishers, Inc.
- Colas, André, Curtis, Jim. (2005). *Silicone Biomaterials: History and Chemistry & Medical Applications of Silicones*. Biomaterials Science. 2nd Edition. Elsevier, Inc.
- Cowie, J. M. G., Arrigui, Valeria. (2008). *Polymers: Chemistry and physics of modern materials*. (3rd ed.) NW. CRC Press Taylor & Francis Group.
- Drobny, Jiri George. (2013). *Ionizing radiation and polymers. Principles, technology, and applications*. MA, USA. Elsevier Inc.
- Elias, Hans-Georg. (2007). *Macromolecules*. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA.
- Fried, Joel R. (1995). *Polymer Science and Technology*. New Jersey. Prentice Hall PTR.
- Garrett, R. Wayne, Hill, David J. T., Le, Tri T., Milne, Karen A., O'Donnell, James H., Perera, Senake M. C. y Pomery, Peter J. (1991). Temperature Dependence of the Radiation Chemistry of Polymers. En Clough, Roger L., Shalaby, Shalaby W. (Eds.), *Radiation Effects on Polymers*. Washington, DC. American Chemical Society.
- Goddard, E. D. y Gruber, J. V. (1999). *Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care*. New York. Marcel Dekker.
- György, I. y Wojnárovits, L. (1981). Basic processes in hydrocarbon radiolysis and methods for investigating them. En Földiák, G. (Ed.), *Radiation Chemistry of Hydrocarbons*. Budapest. Elsevier Scientific Publishing Company.

- Hackforth, Henry L. 1960. Infrared radiation. U.S.A. McGraw-Hill Book Company, Inc.
- Hejda, F., Solar, P. y Kousal, J. (2010). Surface Free Energy Determination by Contact Angle Measurements – A comparison of Various Approaches. WDA'10 Proceedings of Contributed Papers, Part III, 25-30.
- Hill, David J. T., Le, T. T., O'Donnell, James, Senake Perera, M. C. y Pomery, Peter J. (1993). Temperature Effects on the Radiation Degradation of Poly(isobutene) and Poly(α -methylstyrene). En Reichmanis, Elsa, Frank, Curtis W. y O'Donnell, James H. (Eds.), Irradiation of Polymeric Materials. Processes, Mechanisms, and Applications. Washington, DC. American Chemical Society.
- Kalpakjian, S., Schmid, S. R. (2008). Manufactura, ingeniería y tecnología. 5ta edición. México, D.F. Pearson Educación.
- Katime A., Issa, Katime T., Oscar, Katime T., Daniel. (2010) Introducción a la Ciencia de los Materiales Polímeros: Síntesis y Caracterización. Bilbao. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco.
- Kharisov, Boris I., Kharissova, Oxana V., Ortiz Méndez, Ubaldo (eds.). (2013). Radiation synthesis of materials and compounds. FL, USA. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Kozanoğlu, Selin, Özdemir, Tonguç y Usanmaz, Ali. (2011). Polymerization of N-Vinylcaprolactam and Characterization of Poly(N-Vinylcaprolactam). Journal of Macromolecular Science, 48, 467-477.
- Ling, Y. Q., Nie, H. L., Bradford-White, C., Williams, G. R. y Zhu L. M. (2012). Metal chelate affinity precipitation: Purification of BSA using poly(N-vinylcaprolactam-co-methacrylic acid) copolymers. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 94, 281-287.
- López Romero, Juan M. (2014). Transformación de materiales termoplásticos. Quito. IC Editorial.
- Luna-Straffon, Marco A. y Bucio, Emilio. (2013). Synthesis and characterization of Smart polymers obtained by gamma-ray. En Bikit, Istvan (Ed.), Gamma Rays:

Technology, Applications, and Health Implications. New York. Nova Science Publishers, Inc.

Menhofer, H., Heusinger, H. (1987). Radical formation in polydimethylsiloxanes and polydimethyldiphenylsiloxanes studied by the ESR spintrap technique. *Radiation Physics and Chemistry*, 29, 243-251.

Miller, A. A. (1960). Radiation Chemistry of Polydimethylsiloxane. I. Crosslinking and Gas Yield. *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 31-36.

Mozumder, A. (1999). *Fundamental of radiation chemistry*. FL, USA. Academic Press.

McNaughton, J. I. (1975). *Calorimetría diferencial de barrido*. Norwalk, Connecticut. Perkin-Elmer.

Mundargi, Raghavendra C., Rangaswamy, Vidhya y Aminabhavi, Tejraj M. (2010). A novel Method to Prepare 5-Fluorouracil, an Anti-cancer Drug, Loaded Microspheres from Poly(N-vinylcaprolactam-co-acrylamide) and Controlled Release Studies. *Designed Monomers and Polymers*, 13, 325-336.

Muñoz-Muñoz, Franklin, Contreras-García, Ángel, Burillo, Guillermina, Bucio, Emilio. (2015). Radiación gamma para el diseño de sistemas inteligentes en liberación controlada de fármacos e ingeniería de tejidos. En de Sousa, Hermínio C., Braga, Mara E. M., Sosnik, Alejandro (Eds.), *Biomateriales aplicados al diseño de sistemas terapéuticos avanzados*. Imprensa Da Universidade De Coimbra.

Nasef, M. M. y Güven, O. (2012). Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions. *Progress in Polymer Science*, 37, 1597-1656.

Navarrete T., Juan M., Cabrera, L. (1992). *Introducción al estudio de los radioisótopos*. México, D. F. Editorial U.N.A.M.

Odian, G. (1991). *Principles of polimerization*. U.S.A. John Wiley & Sons, Inc.

- O'Donnell, James H. (1991). Chemistry Degradation of polymers. En Clough, Roger L., Shalaby, Shalaby W. (Eds.), Radiation Effects on Polymers. Washington, DC. American Chemical Society.
- Owens, D. K. (1969). Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. Journal of Applied Polymer Science, 13, 1741-1747.
- Palsule, A. S., Clarson, S. J., Widenhouse, C. W., 2008. Gamma Irradiation of Silicones. J. Inorg. Organomet. Polym., 18, 207-221.
- PerkinElmer, Inc. (2010). Thermogravimetric Analysis (TGA). A Beginner's Guide. Waltham (MA), USA. Recuperado de: http://www.perkinelmer.com/cmsresources/images/4474556gde_tgabeginners_guide.pdf
- Pillay, V., Seedat, A., Choorana, Y. E., du Toit, L. C., Kumar, P. y Ndesendo, V. M. K. (2013). A Review of Polymeric Refabrication Techniques to Modify Polymer Properties for Biomedical and Drug Delivery Applications. AAPS PharmSciTech, 14, 692-711.
- Ravichandran, R., Sundarrajan, S., Venugopal, J. R., Mukherjee, S., Ramakrishna, S. (2012). Advances in Polymeric Systems for Tissue Engineering and Biomedical Applications. Macromolecular Bioscience, 12, 286-311.
- Srivastava, Akshay y Kumar, Ashok. (2009). Synthesis and Characterization of a Temperature-Responsive Biocompatible Poly(N-vinylcaprolactam) Cryogel: a Step Towards Designing a Novel Cell Scaffold. Journal of Biomaterials Science, 20, 1393-1415.
- Stevens, Malcolm P. (1975). Polymer chemistry: An introduction. MA. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- Suriñach, S., Baro, M. D., Bordas, S., Clavaguera, N. y Clavaguera-Mora, M. T. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 31(1), 11-17.

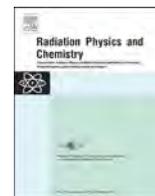
- Uribe V., M., Mehrenberger, P. Y. (1996). Los polímeros. Síntesis, caracterización, degradación y reología. México, D. F. Instituto Politécnico Nacional.
- Ward, Mark A., Georgiou, Theoni K. (2011). Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications. *Polymers*, 3, 1215-1242.
- Wintle, H. J. (1972). Theory of the electrical conductivity of polymers. En Dole, Malcolm (Ed.), *The radiation chemistry of macromolecules* (vol. 3). Academic Press, Inc.
- Yilgör, Emel, Yilgör, Iskender. (2014). Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 34, 1165-1195.

Anexo



Contents lists available at ScienceDirect

Radiation Physics and Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/radphyschem

Grafting of thermo-sensitive N-vinylcaprolactam onto silicone rubber through the direct radiation method

Ricardo A. Valencia-Mora, Edgar Zavala-Lagunes, Emilio Bucio*

Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México DF 04510, Mexico

HIGHLIGHTS

- SR grafted with PNVCL for stimuli-responsiveness.
- The effects of radiation dose and monomers concentration were evaluated.
- The modified surface-responsive SR-based devices for biomedical applications.
- PNVCL onto SR has a LCST near the range of physiological temperature.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 September 2015

Received in revised form

3 November 2015

Accepted 3 November 2015

Keywords:

Graft copolymer

 γ -irradiation

Thermo sensitive polymers

N-vinylcaprolactam

ABSTRACT

The modification of silicone rubber films (SR) was performed by radiation-induced graft polymerization of thermosensitive poly(N-vinylcaprolactam) (PNVCL) using gamma rays from a Co-60 source. The graft polymerization was obtained by a direct radiation method with doses from 5 to 70 kGy, at monomer concentrations between 5% and 70% in toluene. Grafting was confirmed by infrared, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, and swelling studies. The lower critical solution temperature (LCST) of the grafted SR was measured by swelling and differential scanning calorimetry.

© 2015 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

Radiation grafting is a suitable technique for surface modification of polymeric materials since it allows introducing active functional groups onto a polymer backbone (Alvarez-Lorenzo et al., 2010; Ramírez-Fuentes et al., 2007; Contreras-García et al. 2008). Radiation synthesis and fabrication techniques geared up the research on bio-medical applications in the early 1960s, with Charlesby and Chapiro (Charlesby, 1960; Chapiro, 1962) being the pioneers of this area, and at present are in full swing. In this particular field, bio-compatibility is the most essential aspect to be considered. Radiation grafting is applicable to many substrates and monomer combinations, and unlike chemically initiated grafting, it does not require initiators (Vahdat et al., 2007). There are several radiation grafting methods, including: (i) the direct (or mutual) grafting method in which the polymeric material is irradiated in contact with a monomer, with the disadvantage of homopolymerization being a collateral effect; and

(ii) the pre-irradiation method, which involves the irradiation of the polymer matrix in the absence of air and then grafting is initiated by the macroradicals trapped in the irradiated polymer; the radiation dose needed for this method is usually larger than in the direct method (Alvarez-Lorenzo et al., 2010; Bucio and Burillo, 2009).

Stimuli-responsive polymers are polymers that respond to changes in chemical and physical conditions, such as pH and temperature (Yuan et al., 2008). A number of studies have been carried out to explore the applications of these kinds of materials in the biomedical and biotechnological fields, including controlled drug delivery, tissue engineering, and gene transfection and sensors, due to their tunable and stimuli-responsive properties (Zhang et al., 2009). In the particular case of thermo-sensitive polymers, there can be two different responses. If the polymer is soluble below a certain temperature, it is said to have a lower critical solution temperature (LCST). Above the LCST, the material becomes increasingly hydrophobic and insoluble, and a gel is formed. In contrast, polymers that are hydrophobic below a critical temperature and hydrophilic above it are said to have an upper critical solution temperature (UCST) (Klouda and Mikos, 2008). Water-soluble polymers with an LCST have attracted a great deal

* Corresponding author. fax: +52 55 56224707.

E-mail address: ebucio@nucleares.unam.mx (E. Bucio).

of attention in recent years due to their potential applications in biomedicine and biotechnology.

N-vinylcaprolactam (NVCL) is a cyclic vinyl amide with a seven-membered lactam ring, and it can be categorized as a typical non-conjugated monomer that only undergoes radical polymerization. NVCL is structurally similar to N-vinylpyrrolidone (NVP) in that the alkene p-electrons are not conjugated with the C=O functional group (Nakabayashi and Mori, 2013). Recent studies have incorporated different monomers such as NVP and amino acid derivatives as spacers between the carboxylic acid groups of other compounds (Arlyapov et al., 2013). This modification increased the polymeric backbone flexibility and allowed greater access for acid/base reactions. In its polymer form, poly(N-vinylcaprolactam) (PNVCL) stands out not only because it has an LCST near the range of physiological temperature (32–34 °C) (Cheng et al., 2002), but it's also nonionic, water-soluble, nontoxic, thermo-sensitive, and biocompatible. Because of this, the aim of this work was to implement a procedure for the thermo-responsive grafting of PNVCL onto SR and to elucidate the influence of the synthesis variables, including monomer composition and irradiation dose, on the grafting yield and in turn on the hydrophilicity.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Silicone rubber (SR) was obtained from Goodfellow (Huntingdon, UK), washed with ethanol for 24 h and then dried under reduced pressure. N-vinylcaprolactam was from Sigma Aldrich (St. Louis MO, USA) and distilled under reduced pressure before use. Toluene was from J.T. Baker (Mexico). Distilled water was used for all experiments.

2.2. Synthesis of SR-g-NVCL

Grafting was carried out by the direct method, at a dose rate of 7.1 kGy h⁻¹ at room temperature; SR films were placed in pyrex ampoules alongside a solution of NVCL in toluene at different monomer concentrations; the ampoules were sealed off after degassing by a repeated freeze/thaw process, and irradiated with a ⁶⁰Co γ-source (Gammabeam 651 PT, Nordion International Inc.) at doses from 5 to 70 kGy. Afterwards, the grafted films were extracted with ethanol and then with water in order to remove the residual monomer and the homopolymer generated during the grafting process. Then, the films were dried under reduced pressure and the grafting yield was calculated as follows:

$$\text{Grafting yield (\%)} = 100 \left[\frac{(W_g - W_o)}{W_o} \right] \quad (1)$$

where W_g and W_o are the weights of the grafted and initial films, respectively.

2.3. Structural and physical characterization

FTIR-ATR (attenuated total reflection) spectra were recorded using a Perkin-Elmer Spectrum 100 spectrometer (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT, U.S.A.). The decomposition temperature was determined under nitrogen atmosphere using a TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE) from 25 to 800 °C at 10 °C min⁻¹. Differential Scanning Calorimetry (DSC) scans were recorded using a DSC 2010 calorimeter (TA Instruments, New Castle, DE) between 22 and 350 °C at 10 °C min⁻¹. For determination of equilibrium water uptake, weighed pieces of graft copolymers were immersed in distilled water for various periods of time. The swelling percentages were determined from the weights

of the swollen (W_s) and dried (W_d) films as follows:

$$\text{Swelling (\%)} = 100 \left[\frac{(W_s - W_d)}{W_d} \right] \quad (2)$$

where W_s and W_d represent the weights of the swollen and dry samples, respectively.

The determination of thermodynamic transitions was performed by differential scanning calorimetry. Runs were recorded under a nitrogen atmosphere using a DSC 2010 calorimeter (TA Instruments, USA). The LCST of the grafted films was determined by DSC using a temperature range from 22 to 50 °C at 1 °C min⁻¹ with the samples having been swollen in distilled water. The LCST was also calculated with water swelling measurements at temperatures from 22 to 40 °C, where the LCST was defined as the inflection point of the swelling vs. temperature plot (Boltzmann function fitting).

3. Results and discussion

The effect of the irradiation dose on the grafting yield was examined by performing graft polymerizations at fixed monomer concentrations varying the irradiation dose between 5 and 70 kGy. For a 60% monomer concentration, the grafting yield of PNVCL onto SR films is depicted in Fig. 1, where it can be observed that there is an increase in grafting percentage as the irradiation dose increases, which is not unexpected given that the number of latent initiating sites is expected to increase with increasing radiation dose, although not necessarily in a proportional manner. However, when the irradiation dose is greater than 30 kGy, the recombination of macroradicals becomes predominant and causes that grafting percentage to plateau. After a radiation dose of 40 kGy, the SR films have poor mechanical properties because of excessive degradation.

Fig. 2 shows the relationship between monomer concentration (NVCL in toluene) and grafting yield at a radiation dose of 40 kGy and room temperature. As the figure shows, the grafting percentage increases with increasing monomer concentration, reaching a maximum of 45% for a 60% monomer concentration. From the figure it can also be gathered that a higher monomer concentration favors “the gel effect” and crosslinking, which results in a slower termination step due to the lack of mobility of the growing chains, and thus an increase in the grafting yield.

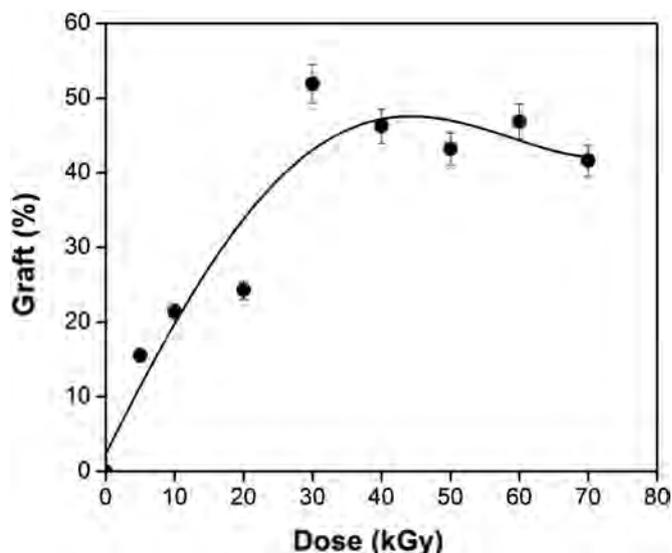


Fig. 1. Grafting percentage as function of dose of N-vinylcaprolactam onto silicone rubber films, 60% monomer concentration in toluene and dose rate of 7.1 kGy h⁻¹.

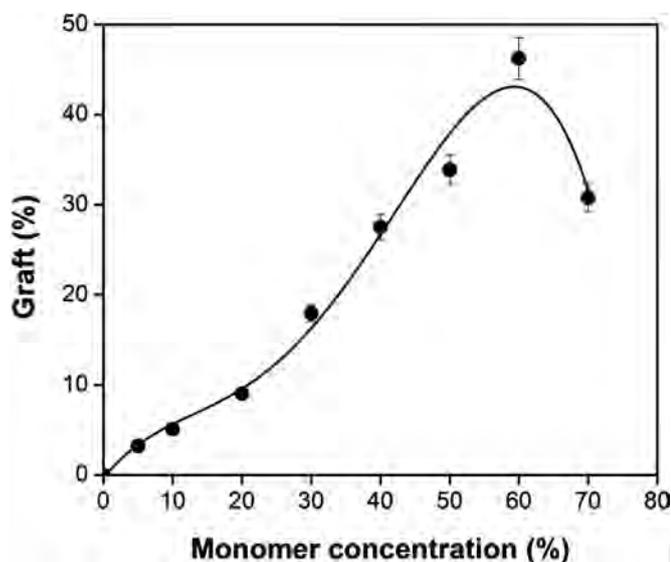


Fig. 2. Grafting percentage of N-vinylcaprolactam onto silicone rubber films as function of monomer concentration, at dose of 40 kGy and dose rate of 7.1 kGy h⁻¹.

FTIR-ATR spectra of SR, graft copolymer SR-g-NVCL and PNVL formed during the grafting reaction are shown in Fig. 3. The spectrum of pristine SR film showed a band at 995 and 1082 cm⁻¹ due to the stretching vibration of the Si-O-C bond, and signals at 2963 and 1259 cm⁻¹ which correspond to C-H groups in CH₃ and Si-CH₃ respectively; PNVL showed a peak at 2923 and 2854 cm⁻¹ for aliphatic C-H stretching, stretching, carbonyl peak was observed at 1622 cm⁻¹, C-N stretching vibration peak is at 1476 and -CH₂- peaks are at 1440 cm⁻¹; the graft copolymer also showed a peak at 1633 cm⁻¹ that belong to the C=O from PNVL, and two bands at 2927 and 2856 cm⁻¹ that correspond to the C-H stretching vibrations; with these characteristic peaks the grafting of NVCL onto SR was confirmed.

TGA analyses (Fig. 4) were carried out in the temperature range of 25–800 °C under an inert nitrogen atmosphere. The SR sample showed one change due to the polymer decomposition. The 10% weight-loss temperature of PNVL, SR-g-NVCL 38% graft, SR-g-NVCL 55% graft and SR was found at 180, 420, 417, and 501 °C, respectively; the SR-g-NVCL copolymer showed two

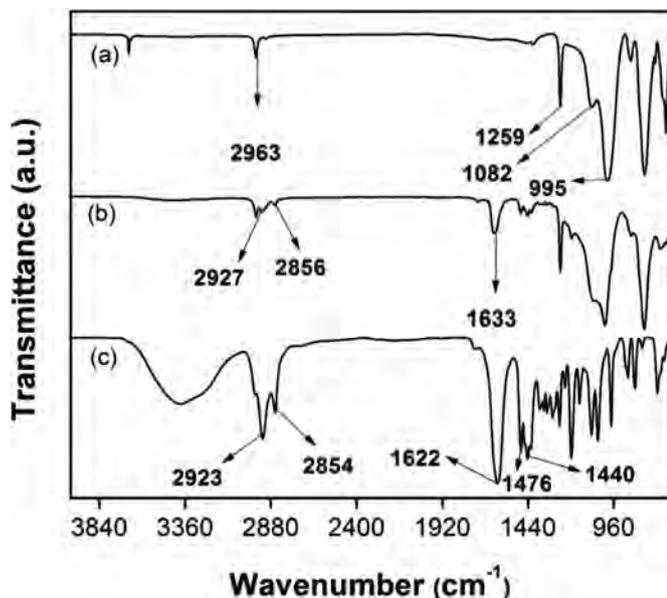


Fig. 3. FTIR-ATR spectra of SR (a), SR-g-NVCL 55% graft (b), and PNVL (c).

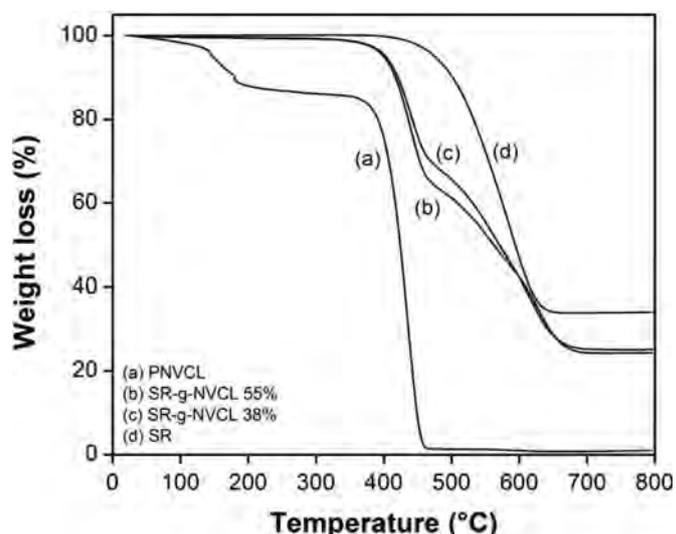


Fig. 4. Thermogravimetric curves of the PNVL (a), SR-g-NVCL with 55% grafting (b), SR-g-NVCL with 38% grafting (c), and SR (d).

decomposition steps: the first step occurred in the 380–450 °C range and it corresponds of PNVL; the second step, from 450 to 600 °C, can be attributed to the thermal decomposition of SR.

The swelling behavior of SR-g-NVCL (55%) as a function of time is shown in Fig. 5. For this system, the water uptake gradually increases during the first 400 min, after which time it begins to slow down until swelling equilibrium is reached. Typical diffusion profiles indicate that equilibrium is reached in 540 min.

Two different methods were used to study the LCST: (1) gravimetrically by swelling the films during 20 h at different temperatures ranging from 22 to 40 °C; and (2) through the use of differential scanning calorimetry (DSC) using a temperature range of 22 to 45 °C and a heat ramp of 1 °C min⁻¹. The typical swelling profiles of SR-g-NVCL films immersed in water at room temperature (Fig. 6) show the LCST at 30.5 °C. The DSC thermograms of the SR-g-NVCL, which had been previously swollen (overnight) in distilled water, are shown in (Fig. 7). The onset point of the endothermal peak, determined by the intersecting point of two tangent lines from the baseline and slope of the endothermal peak, was used to establish the LCST of the SR-g-NVCL system, which fell between 32 and 35 °C for SR-g-NVCL 49% graft. This

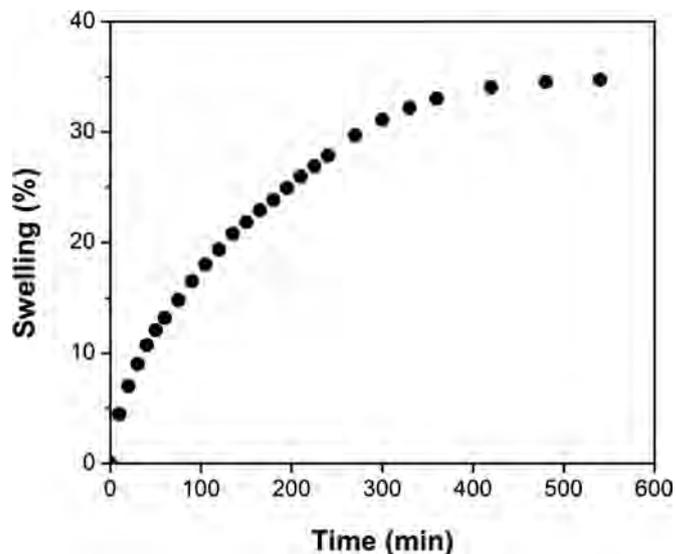


Fig. 5. Swelling as function of time at room temperature for SR-g-NVCL 55% graft.

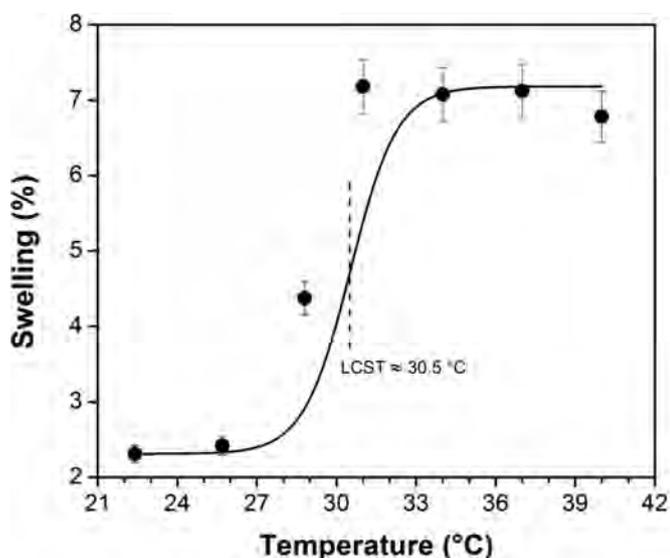


Fig. 6. Effect of temperature on swelling behavior during 20 h of SR-g-NVCL 20% graft in water. The dashed line indicates the LCST.

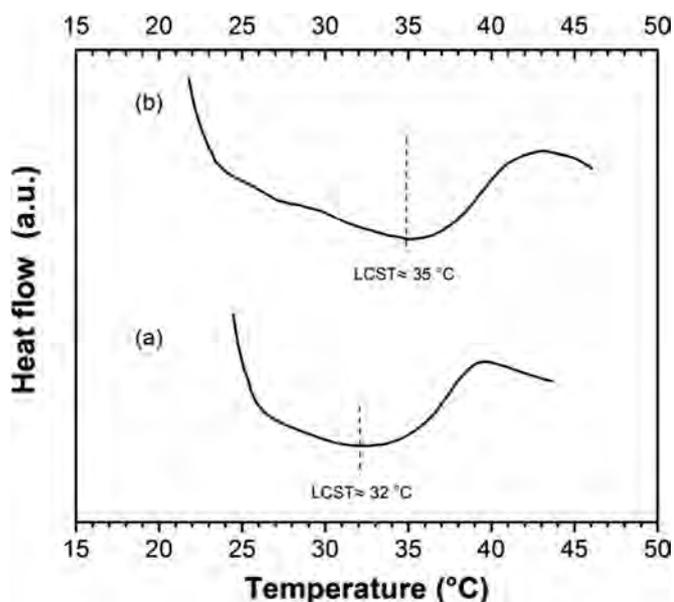


Fig. 7. DSC thermogram for SR-g-NVCL 49% graft, first measured (a) second measured (b) with the same sample. Measured at $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in water (swelled overnight).

study was measured two time with same sample and obtained $\text{LCST } 33.5 \pm 1.5^{\circ}\text{C}$; is almost equal to that which was obtained by swelling measurements.

4. Conclusions

A new co-polymer of SR-g-NVCL was prepared through the use of the direct irradiation method and characterized. The maximum grafting percentage obtained was 55% for a monomer concentration of 60% (v/v) NVCL in toluene, an irradiation dose of 60 kGy and a 7.1 kGy h^{-1} dose rate. The new graft copolymer exhibits moderate thermal stability, with a decomposition temperature at 420°C (10% loss). Grafting of PNVCL onto SR rubber was confirmed by infrared spectroscopy. The modified SR with a smart polymer (PNVCL) had large wettability changes to temperature differences, with the LCST of these copolymers, for different grafting yields, between 30.5 and 35°C .

Acknowledgments

This work was supported by a DGAPA-UNAM Grant IN200714 and the CONACYT-CNPq Project 174378. The authors thank L. Islas for English corrections, and M. Cruz, B. Leal, and M.L. Escamilla from the ICN-UNAM for their technical assistance

References

- Alvarez-Lorenzo, C., Bucio, E., Burillo, G., Concheiro, A., 2010. Medical devices modified at the surface by gamma-ray grafting for drug loading and delivery. *Expert. Opin. Drug Deliv.* 7, 173–185.
- Arlyapov, V.A., Yudina, N.Y., Asulyan, L.D., Alferov, S.V., Alferov, V.A., Reshetilov, A. N., 2013. BOD biosensor based on the yeast *Debaryomyces Hansenii* immobilized in poly(vinyl alcohol) modified by N-vinylpyrrolidone. *Enzym. Microb. Technol.* 53, 257–262.
- Bucio, E., Burillo, G., 2009. Radiation-induced grafting of sensitive polymers. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 280, 239–243.
- Chapiro, A., 1962. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. Interscience, New York.
- Charlesby, A., 1960. *Atomic Radiation and Polymers*. Pergamon Press, New York.
- Cheng, S.C., Feng, W., Pashikin, I.I., Yuan, L.H., Deng, H.C., Zhou, Y., 2002. Radiation polymerization of thermo-sensitive poly (N-vinylcaprolactam). *Radiat. Phys. Chem.* 63, 517–519.
- Contreras-García, A., Burillo, G., Aliev, R., Bucio, E., 2008. Radiation grafting of N,N'-dimethylacrylamide and N-isopropylacrylamide onto polypropylene films by two step method. *Radiat. Phys. Chem.* 77, 936–940.
- Klouda, L., Mikos, A.G., 2008. Thermo-responsive hydrogels in biomedical applications. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 68, 34–45.
- Nakabayashi, K., Mori, H., 2013. Recent progress in controlled radical polymerization of N-vinyl monomers. *Eur. Polym. J.* 49, 2808–2838.
- Ramírez-Fuentes, Y.S., Bucio, E., Burillo, G., 2007. Radiation-induced grafting of stimuli-responsive binary monomers onto polypropylene films. *Nucl. Instrum. Methods B* 265, 183–186.
- Vahdat, A., Bahramia, H., Ansaria, N., Ziaie, F., 2007. Radiation grafting of styrene onto polypropylene fibres by a 10 MeV electron beam. *Radiat. Phys. Chem.* 76, 787–793.
- Yuan, Q., Venkatasubramanian, R., Hein, S., et al., 2008. A stimulus-responsive magnetic nanoparticle drug carrier: magnetite encapsulated by chitosan grafted-copolymer. *Acta Biomater.* 4 (4), 1024–1037.
- Zhang, J.T., Bhat, R., Jandt, K.D., 2009. Temperature-sensitive PVA/PNIPAAm semi-IPN hydrogels with enhanced responsive properties. *Acta Biomater.* 5, 316–327.