



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

## FACULTAD DE QUÍMICA

### Síntesis de Polímeros Estímulo-Sensibles mediante Radiación Ionizante

### TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN

Que para obtener el título de:

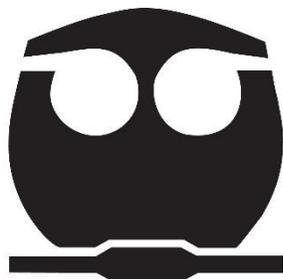
**Químico**

Presenta:

**Hugo Isaac Reyes Hernández**

Asesor:

**Dr. Emilio Bucio Carrillo**



Ciudad de México. 2023



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:**

Presidenta: **DRA. SOFÍA GUILLERMINA  
BURILLO AMEZCUA**

Vocal: **QFB. INOCENCIA MARÍA DE  
LOURDES FLORES TÉLLEZ**

Secretario: **DR. EMILIO BUCIO CARRILLO**

1er. Suplente: **DR. VÍCTOR FABIÁN RUIZ RUIZ**

2do. Suplente: **DRA. MARTHA ELENA  
ALCÁNTARA GARDUÑO**

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de Macromoléculas, Instituto de Ciencias Nucleares UNAM

Asesor del tema:

---

Dr. Emilio Bucio Carrillo

Sustentante:

---

Hugo Isaac Reyes Hernández

## ***Agradecimientos***

*Al Dr. Emilio Bucio Carrillo por su amabilidad y confianza*

*Al proyecto DGAPA-UNAM No. IN204223*

# Contenido

1. Objetivos.....	1
2. Introducción .....	2
3. Fundamentos de Radiación .....	4
3.1. Interacción de la Radiación Ionizante con la materia .....	5
3.1.1. Fuentes de rayos $\gamma$ .....	10
3.1.2. Fuentes de rayos X .....	12
3.1.3. Haz de electrones acelerados.....	13
3.3. Fundamentos de los procesos de irradiación.....	14
3.3.1. Estudios comparativos entre 3 tipos de Radiación Ionizante .....	16
4. Fundamentos de materiales poliméricos.....	18
4.1. Morfologías y estructuras de los polímeros .....	19
4.1.1. Geles poliméricos.....	21
4.2. Propiedades de Polímeros .....	22
5. Efectos estructurales y sintéticos en Polímeros inducidos por Radiación Ionizante ....	23
5.1.1. Copolimerización de injerto inducida por Radiación Ionizante .....	27
5.1.2. Entrecruzamiento y ramificación polimérica inducidas por Radiación Ionizante	29
5.1.3. Escisión polimérica inducida por Radiación Ionizante.....	33
6. Materiales Inteligentes .....	35
7. Polímeros Estímulo-Sensibles .....	36
7.1. Conformaciones de Polímeros Estímulo-Sensibles .....	39
7.1.1. Estructuras tipo películas poliméricas .....	41
7.1.2. Estructuras poliméricas tipo coloidal.....	42
7.2. Fragmentos responsivos en Polímeros Estímulo-Sensibles .....	44
7.2.1. Respuesta a la presión .....	44
7.2.2. Respuesta a la temperatura.....	44

7.2.3. Respuesta a cambios de pH .....	46
7.2.4. Respuesta a luz visible y UV .....	47
7.2.5. Respuesta a campo magnético.....	48
7.2.6. Respuesta a impulsos eléctricos.....	48
7.2.7. Respuesta a moléculas biológicas .....	49
7.3. Métodos de Síntesis química .....	49
7.4. Síntesis de copolímeros de injerto mediante Radiación Ionizante .....	51
7.5. Síntesis de micro y nanogeles poliméricos mediante Radiación Ionizante .....	53
7.6. Polímeros termo-sensibles sintetizados mediante Radiación Ionizante.....	56
7.7. Polímeros termo y pH sensibles sintetizados mediante Radiación Ionizante .....	57
7.8. Polímeros pH-sensibles sintetizados mediante Radiación Ionizante.....	58
7.9. Polímeros redox-sensibles sintetizados mediante Radiación Ionizante .....	60
7.10. Polímeros magneto-sensibles sintetizados mediante Radiación Ionizante .....	61
7.11. Métodos de caracterización de Polímeros Estímulo-sensibles .....	62
7.12. Perspectivas a futuro de Polímeros Estímulo-Sensibles.....	67
8. Conclusiones .....	69
9. Referencias .....	71

## **1. Objetivos**

Ofrecer un panorama general y actualizado por medio de la investigación documentada acerca de los polímeros estímulo-sensibles sintetizados mediante radiación ionizante. Se pretende introducir fundamentos de radiación, polímeros y modificaciones inducidas por radiación ionizante; con ello se buscará profundizar en los fenómenos y parámetros que intervienen en la síntesis de polímeros estímulo-sensibles. Se presentarán las múltiples conformaciones que se han descrito de este tipo de materiales, así como diversos tipos de respuesta por estímulos externos. Se presentará el estado actual de las investigaciones de los polímeros estímulo-sensibles sintetizados mediante radiación ionizante, en particular, en los últimos 5 años (2018-2023); y se mencionarán posibles campos de desarrollo a futuro.

## 2. Introducción

Los polímeros estímulo-sensibles, también conocidos como polímeros inteligentes, son materiales que modifican su estructura y/o composición por influjo de algún estímulo externo (Saleh, Fadillah, & Ciptawati, 2021), esto se debe a que en su conformación estructural presentan grupos moleculares o fragmentos de distinta naturaleza incrustados físicamente o enlazados químicamente que generan un estado de respuesta reversible sin sufrir cambios estructurales irreversibles (Pino-Ramos, y otros, 2016).

Los polímeros son los materiales más extensamente utilizados por la humanidad y han generado una enorme cantidad de materiales novedosos (Young & Lovell, 2011). Otra área importante del conocimiento se suscitó al descubrir la radiación, la cual tuvo una repercusión impresionante en la generación de energía y en muchos avances tecnológicos. La radiación es utilizada para transferir su energía a diversos materiales y transformarlos a comodidad del usuario. En particular, la radiación ionizante de alta energía es muy concurrida en la esterilización y como precursor de radicales para iniciar diversas reacciones químicas. Las tres fuentes de radiación ionizante más utilizadas en la actualidad son: los rayos  $\gamma$ , rayos X y el haz de electrones acelerados (Adlienè, 2017).

En la década de 1940 se observó que, al utilizar la energía proveniente de la radiación ionizante sobre materiales poliméricos, éstos sufrían modificaciones estructurales, sintéticas y degenerativas (Charlesby, 1960). Se desarrolló una importante área en la química de radiaciones para investigar, profundizar y desarrollar el uso de la radiación ionizante en la modificación polimérica, en particular en los fenómenos de: entrecruzamiento y ramificación polimérica; escisiones de cadenas que conducen a la degradación polimérica; y en la síntesis de copolímeros de injerto (Naikwadi, Sharma, & Bhatt, 2023). Los métodos de síntesis vía radiación ionizante presentan diversas ventajas sobre las tradicionales polimerizaciones por métodos químicos como son: la reducción de sustratos y reactantes ya que estas reacciones no requieren de un iniciador de radicales ni de un catalizador; reducción de contaminantes y productos secundarios difíciles de eliminar de la matriz polimérica, reducción del tiempo reacción, son reacciones que suelen ocurrir a temperatura ambiente, entre otras ventajas (Ashfaq, y otros, 2020).

Los primeros reportes de la existencia de polímeros estímulo-sensibles se suscitaron la década de 1980 (Wei, Gao, Lia, & Serpe, 2017). Desde entonces, muchas investigaciones se han focalizado en desarrollar nuevos métodos de síntesis para obtener moléculas inteligentes de mayor complejidad, especificidad y acopladas a otro tipo de compuestos; en este sentido, el uso de radiación ionizante para la fabricación de polímeros estímulo-sensibles ofrece una alternativa viable y que ha demostrado con éxito a lo largo de los años ser una ruta alterna en los procesos de síntesis de este tipo de materiales que podría sustituir algunas etapas de la síntesis por métodos químicos (Yusefi, y otros, 2022).

Se han reportado muchas morfologías y conformaciones estructurales de los polímeros estímulo-sensibles, tanto en estado sólido, como en disolución, ello enriquece ampliamente su funcionalidad y el tipo de respuestas que puede generar, así como también en las aplicaciones. En general, se pueden agrupar en dos grupos: los de tipo bidimensional, como son los copolímeros de injerto y las películas interpenetradas; los de tipo tridimensional, como son los nanogeles, las micelas poliméricas y las estructuras núcleo-coraza que son sistemas coloidales que se autoensamblan en disolución (Cohen, y otros, 2010).

Los diversos estímulos externos de respuesta se pueden agrupar según sean de tipo físico, químico o biológico; los estímulos más investigados son: temperatura (Ware, Voit, & Gall, 2010), luz, campo eléctrico (Rinoldi, Lanzi, Fiorelli, Nakielski, & Pierini, 2021), campo magnético (Deuflhard, y otros, 2019), compuestos redox (Sohn, y otros, 2023), pH (Kuo, y otros, 2023), CO<sub>2</sub> y moléculas biológicas. Una vez sintetizados, caracterizados y estudiados en torno a su rango de respuesta, el siguiente proceso es funcionalizar el sistema para poder ser aplicado en desarrollos tecnológicos. Se pueden utilizar como sensores de muchos compuestos tóxicos, en contaminantes dentro y fuera del cuerpo humano, en celdas de baterías, en la separación de compuestos, en la liberación controlada de fármacos aprovechando la temperatura y pH corporales (Santillán, Duarte, & Bucio, 2023), en la ingeniería de tejidos, en membranas semipermeables, en la fabricación de implantes médicos compatibles y esterilizados in situ, en revestimientos de cables termo sensibles en el área eléctrica, entre muchos otros. Las áreas y aspectos por desarrollar de los polímeros estímulo-sensibles son muchas, tanto en México como en el mundo, el incremento en los artículos e investigaciones documentadas, así como el desarrollo de novedosas aplicaciones dan constancia de ello.

### 3. Fundamentos de Radiación

La *radiación* es energía emitida, propagada y transferida en forma de ondas electromagnéticas o partículas a través del medio (Gooch, 2007). Es una de las formas más comunes e importantes de energía ya que la vida depende de ella. La ciencia de radiación de materiales y la química de radiaciones son asignaturas que nos ayudan a comprender su magnitud de energía, su interacción con la materia y los fenómenos que provocan.

La radiación puede provenir de fuentes naturales: por ejemplo, las emitidas por reacciones de fusión nuclear en cuerpos celestes, como en el sol en donde se fusionan átomos de  $^1\text{H}$  y de  $^2\text{H}$  para producir  $^3\text{He}$  + radiación; también proviene de elementos radioactivos inestables dispersados en la tierra, la inestabilidad del átomo básicamente se refiere al desbalance entre protones y neutrones, lo provoca que se emita esporádica y aleatoriamente radiación y/o partículas para estabilizarse (Obodovskiy, 2019), precisamente, en 1896 Henri Becquerel descubrió el fenómeno de la radiación al estudiar la fluorescencia que emitían minerales de uranita ( $\text{UO}_2$ ); no obstante, un año antes en 1895, Wilhelm Röntgen descubrió los rayos X de forma incidental, al experimentar con tubos de rayos catódicos. La radiación también puede provenir de fuentes artificiales, por ejemplo: radioisótopos inestables producto de la descomposición de los reactores nucleares; también puede ser generada por aceleradores de partículas (haz de partícula), como la que se describió en 1947 dentro de un acelerador (sincrotrón) de electrones de General Electric, se observó que se emitía un tipo de radiación, pero se desconocía su origen (Elder, Gurewitsch, Langmuir, & Pollock, 1947). La radiación se puede dividir en dos principales categorías:

*Radiación ionizante*, es energía de alta intensidad que tiene la capacidad de ionizar los electrones de los átomos de la materia. La ionización es aquel proceso por el cual un electrón de orbital interno o externo de mayor energía, es removido del núcleo donde se encontraba, por lo que la molécula o átomo queda cargada positivamente (ionizada) y el electrón de carga negativa queda libre. Hoy en día se describen las siguientes formas de radiación ionizante a: fotones/rayos  $\gamma$ , fotones/rayos X, la luz UV (100-400 nm), además las partículas  $\alpha^{2+}$  y  $\beta^-$ , así como las partículas aceleradas con carga ( $e^-$  y  $p^+$ ) o neutra ( $n^0$ ) (Was, 2007); también se consideran los iones acelerados a velocidades cercanas a la luz.

Radiación no ionizante, son ondas electromagnéticas de baja frecuencia, cuya energía (<12.4 eV) no posee la capacidad de arrancar electrones del átomo y por lo tanto no causar ionización; sin embargo, su magnitud energética puede excitar los orbitales atómicos de menor energía causando arreglos atómicos que no modifican la estructura molecular permanentemente. Una de las formas en que se puede observar el efecto de este tipo de radiación sobre algún material sucede cuando éste aumenta de temperatura, vibra o cambia de color. En este rubro se encuentran: las ondas de radiofrecuencia (100-300 GHz), la radiación infrarroja (780-1mm), la luz visible (380-780 nm), algunos autores incluyen la luz UV (Wojtczak, 2020). La diferencia primordial entre los dos tipos de radiación es el proceso inicial de absorción de la energía electromagnética; en la radiación no ionizante, el proceso es específico del sitio molecular, lo que conduce a estados excitados electrónicamente.

### 3.1. Interacción de la Radiación Ionizante con la materia

Cuando la radiación ionizante de alta energía, se propaga a través del medio, invariablemente impactará contra la materia; derivado de aquella interacción, la radiación transferirá parte o toda su energía cediéndola mediante distintos mecanismos de interacción que dependen esencialmente de la magnitud energética de la radiación, del origen de la radiación, del tiempo de exposición, de la atmósfera, así como de una gran cantidad de propiedades físicas y químicas del material (Adliené, 2017). Las interacciones que generan modificaciones inter e intramoleculares como la ionización, la radiólisis y la excitación ocurren en los intervalos energéticos desde los 4 eV hasta los 100,000 eV.

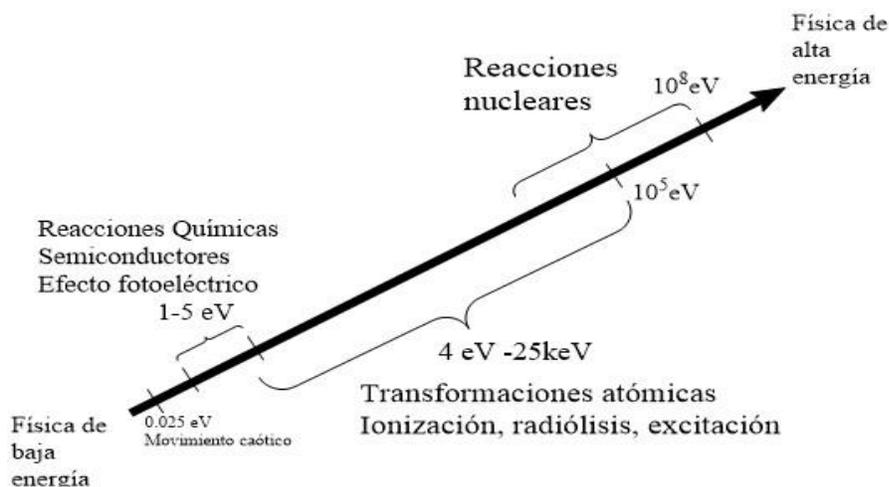


Imagen 1. Comparativo energético de procesos físicos y químicos de la materia. Tomado de (Adliené, 2017)

Cuando los fotones de alta energía pasan a través de la materia, estos pueden interactuar con los electrones de los orbitales atómicos, e inclusive con el núcleo. Producto de la interacción, la energía transferida se puede absorber o dispersar (elástica o inelásticamente). Los procesos de transferencia de energía se pueden resumir según:

1. Dispersión coherente: el fotón choca con el átomo y es dispersado desviando su trayectoria sin transferir una cantidad significativa de energía al átomo.
2. Efecto fotoeléctrico: un fotón incidente choca con un electrón de un orbital de menor energía y le trasfiere toda su energía; el electrón sale disparado y la molécula queda ionizada. Este fenómeno puede ocurrir entre los rangos de la luz visible y UV.
3. Efecto Compton: un fotón incidente con energía mayor a la de enlace del electrón, es capaz de chocar con un electrón de orbital superior de mayor energía que un electrón de orbital inferior; en consecuencia el  $e^-$  sale expedido de átomo con parte de la energía del fotón incidente y otra parte de la energía se mantiene en forma de energía cinética en el fotón dispersado, los rangos de energía descritos para este proceso van de keV hasta MeV, por lo que este proceso ocurre exclusivamente con el uso de radiación ionizante.
4. Creación de pares de electrones: un fotón incidente con energía superior a  $1.02 \text{ MeV}$  ( $E_\gamma > 2m_e c^2$ ) puede interactuar con el campo magnético del núcleo atómico cediendo toda su energía, consecuentemente dos electrones salen expulsados por efectos relativistas, uno de los cuales es de carga positiva (positrón  $e^+$ ) y el fotón incidente se aniquila.

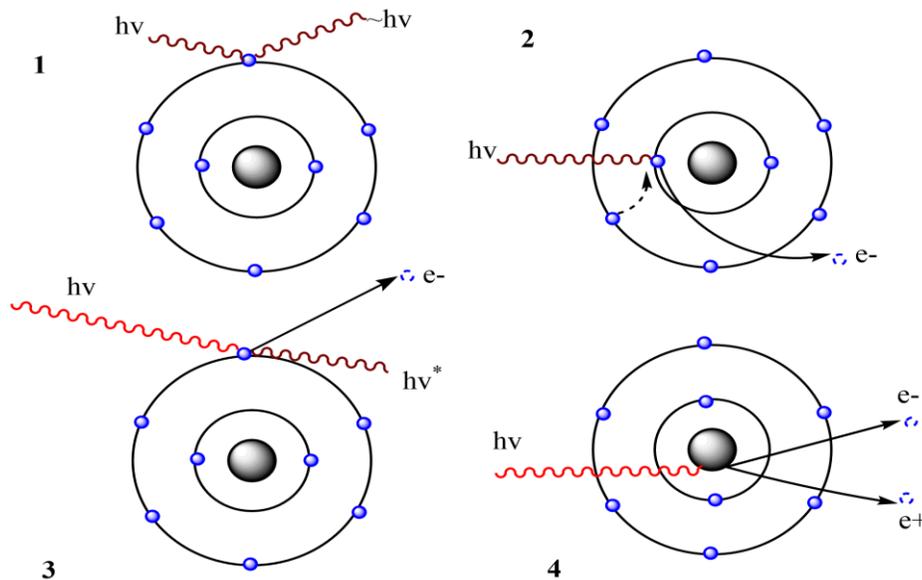


Imagen 2. Procesos de interacción fotónicas con núcleos atómicos hipotéticos de  $^{12}\text{C}$ . 1. Dispersión coherente. 2. Efecto fotoeléctrico. 3. Efecto Compton. 4. Creación de pares de electrones

La teoría clásica de la ionización por efecto de la colisión del electrón con el núcleo atómico fue desarrollada por Thomson en 1912. Esta teoría predice que la ionización ocurre cuando la energía del electrón incidente es mayor a la energía de ionización del átomo, además considera al átomo en estado estacionario por lo que la energía transmitida depende del ángulo de dispersión del electrón (Obodovskiy, 2019). La colisión de los electrones sucede de acuerdo a las leyes de dispersión elástica, además los electrones deben acelerarse mediante una diferencia de potencial que les proporciona energía cinética:

- A. Colisión elástica: no se produce ninguna alteración atómica, la partícula sólo cede un poco de su energía cinética y desvía su trayectoria.
- B. Colisión inelástica: Se describen dos efectos principales: El electrón puede chocar con el átomo cediendo gran parte de su energía cinética y éste se desvía, se dice que el átomo queda en un estado de excitación por efecto de la energía transferida. Si el electrón choca con un electrón de enlace de orbital inferior con tal energía que lo expulsa del átomo, se produce la ionización y subsecuentemente la disociación de la molécula siempre que se alcance un valor crítico.
- C. Colisión radiactiva: el electrón altamente acelerado es capaz de interactuar con el núcleo atómico, por efecto de la enorme repulsión de este, el electrón se frena y desvía drásticamente, por efectos explicados por la mecánica cuántica, el núcleo emite radiación electromagnética de “frenado” o como también se conocen, rayos X.

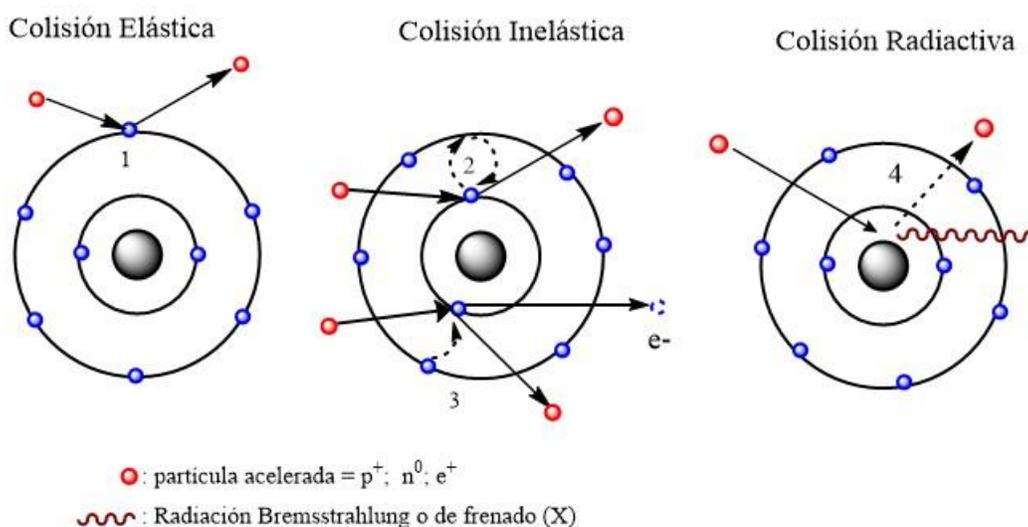


Imagen 3. Procesos de interacciones de partículas cargadas y aceleradas con la materia. 1: Colisión elástica. 2: excitación. 3: ionización. 4: emisión de radiación X

La absorción de la energía electromagnética también depende del número y de la densidad del electrón. Por ejemplo, para crear materiales de blindaje es necesario considerar elementos de alto Z (Pb, Al, Cu, Fe) y mayor densidad debido a su alto grado de simetría. Elementos de bajo Z o menor densidad pueden mejorar su capacidad de detener y dispersar la radiación aumentando el grosor del material (Mostafa, 2017).

Tabla 1. Dependencia en procesos de interacción. Modificado de (Srilakshmi, Bubbly, & Shivappa, 2023).

	<b>Absorción fotoeléctrica</b>	<b>Dispersión Compton</b>	<b>Producción de pares de electrones</b>	<b>Interacciones tipo Coulomb</b>
<b>Número atómico (Z)</b>	Varía de $Z^{4-5}$ y predomina para todos los elementos de Z alto	Independiente de Z	Varía en $Z^2$	Varía en $Z^{2-4}$ Predomina para todos los elementos de Z alto
<b>Energía (E)</b>	Varía en $E^{-3.5}$ y predomina a bajas energías < 500 KeV	Varía en $1/E$ y predomina en energías intermedias 0.5-5 MeV	Ocurre solamente cuando $E > 1.022$ MeV	Va de $E=keV$ para ionización excitación Va de $E=MeV$ para radiación
<b>Densidad de electrón</b>	Independiente de la densidad de $e^-$	Directamente proporcional a la densidad electrónica	Independiente de la densidad de $e^-$	Directamente proporcional a la densidad electrónica

Los fenómenos de colisión y absorción inicial de energía entre fotones y/o partículas contra los átomos del medio son procesos aleatorios, altamente probabilísticos y por lo tanto suceden al azar (Was, 2007). Una vez que sucede la interacción energética en la superficie y el cuerpo del material, los eventos subsecuentes se desarrollan en menos de un segundo ( $10^{-16}$ - $10^{-11}$  s), dando lugar a la ionización molecular ( $M^+$ ) y estados moleculares excitados ( $M^*$ ); lo que a su vez provoca la formación de una gran cantidad de electrones secundarios ( $e_s^-$ ) que fomentan numerosas reacciones químicas (Katsumura & Kudo, 2018). La gran cantidad de energía transferida a la materia pasa a otras moléculas, provocando reordenamientos y la escisión de enlaces covalentes, así como la constante formación de radicales reactivos ( $R^*$ ). Al fenómeno de ruptura de enlaces inducida por radiación se le conoce como radiólisis y es el objeto de estudio de la química de radiaciones.

Los radicales libres ( $R^{\bullet}$ ) son átomos con electrones impares que se estabilizan al formar enlaces covalentes al reaccionar entre sí (Was, 2007). Estas especies pueden ser generadas por pirólisis, fotólisis, reacciones óxido-reducción, y por radiación ionizante (radiólisis). Es de suponer que los mecanismos de reacción descritos para la mayoría de reacciones vía radicales libres ocurren de manera equivalente sea cual sea la fuente de origen. En general, se sabe que los radicales provocan en las moléculas orgánicas reacciones de escisión, también reordenamientos, recombinación-desproporción, oxidación, adición a dobles enlace y la que más se presenta en hidrocarburos es la abstracción del átomo de hidrógeno (C-H) (Katsumura & Kudo, 2018).

A principios del siglo XX la radiación ionizante se implementó para irradiar gases, sustancias orgánicas de bajo peso molecular y disolventes comunes. Se observó que algunos enlaces son particularmente sensibles a degradarse: carboxilos (-COOH), halogenuros (C-X), sulfatos ( $-SO_2^-$ ), aminas ( $-NH_2$ ) y alquenos (C=C). Así mismo se reportó que por efectos de la irradiación se originaban diversas reacciones químicas: oxidación, halogenación, descarboxilación, isomerización, dimerización (Charlesby, 1960). La energía promedio necesaria para ionizar electrones de cualquier molécula orgánica es muy similar entre sí, sin embargo, las reacciones mediante radiólisis provocan que los productos finales y el rendimiento sí cambien significativamente (Obodovskiy, 2019).

Las partículas  $\alpha$  no se emplean para irradiar materiales debido a su bajo poder de penetración ( $<10^{-1}$  mm), se utilizaron inicialmente en gases; similarmente, la radiación  $\beta$  se utiliza en determinadas ocasiones para irradiar capas finas de polímeros, donde ocurre polimerización en forma de reestructuración, ya que se observan mejores tasas de irradiación en superficies largas (Ivanov, 2021). Por otra parte, la radiación de alta energía (rayos  $\gamma$  y x, así como las partículas aceleradas), son las fuentes más empleadas a nivel investigación e industrial para irradiar materiales y generar modificaciones estructurales en metales, cerámicos, materia orgánica y polímeros (Ravotti, 2018). Hoy en día el uso de la radiación ionizante está principalmente enfocado a la esterilización de equipo médico y de empaques de comida ya que este tipo de energía es capaz de modificar el material genético y con ello eliminar todo rastro de contaminantes de origen bacteriológico, microbiano, micótico, así como también insectos y brotes plantarios (Cleland, Parks, & Cheng, 2003).

### 3.1.1. Fuentes de rayos $\gamma$

Los fotones o rayos  $\gamma$  son ondas electromagnéticas sin carga y sin masa que viajan a la velocidad de la luz a través del medio, sus longitudes de onda son mucho más pequeñas que la luz visible ya que son inferiores a  $10^{-11}$  nm o frecuencias de  $10^9$  Hz. Esta radiación al ser altamente energética  $10^4$ - $10^7$  eV, solo puede ser emitida por núcleos atómicos excitados o por radioisótopos inestables producidos en reactores nucleares y de investigación que se descomponen en fracciones de segundo o miles de años. La producción de rayos  $\gamma$  proviene de radioisótopos como:  $^{192}\text{Ir}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  y mayoritariamente  $^{60}\text{Co}$ . Se producen mediante el proceso conocido como radiactividad o decaimiento radiactivo, el cual es un fenómeno espontáneo en el que un radioisótopo inestable natural o artificial cede energía y/o partículas al medio para estabilizarse energéticamente. El proceso por el cual el  $^{60}\text{Co}$  decae y se estabiliza a  $^{60}\text{Ni}$  se puede ejemplificar según:

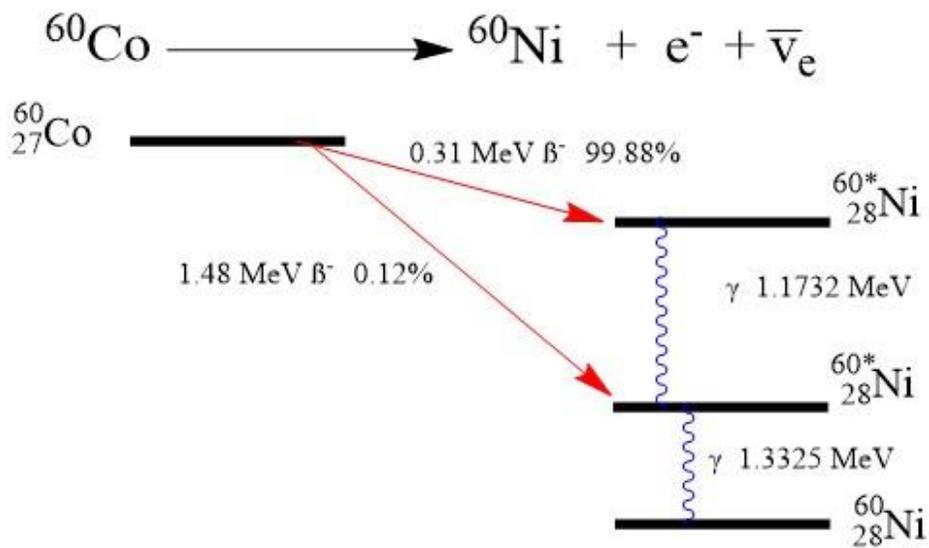


Imagen 4. Esquema representativo del decaimiento radiactivo del Co-60

El  $^{60}\text{Co}$  emite fotones con dos diferentes energías, la primera de 1.173 MeV junto con una partícula  $\beta$  y otro fotón con energía de 1.332 MeV; el radioisótopo tiene una vida media de 5.2 años. El  $^{60}\text{Co}$  se produce a partir del  $^{59}\text{Co}$  inactivo mediante la irradiación intensa de neutrones en un reactor nuclear, mientras que el  $^{137}\text{Cs}$  se forma como uno de los productos más comunes en la fisión nuclear del  $^{235}\text{U}$  y otros isótopos fisionables en los reactores nucleares;  $^{137}\text{Cs}$  emite en su decaimiento un fotón de energía de 0.662 MeV y su vida media es de 30 años. Ambos son utilizados en la industria para la modificación polimérica, para la

esterilización de equipos médicos, en radioterapia, e investigación biomolecular con una clara prevalencia de las fuentes de cobalto sobre las de cesio. Una de las razones de usar  $^{60}\text{Co}$  antes que  $^{137}\text{Cs}$  es que el radioisótopo de cobalto presenta mayor poder de penetración y sus fotones poseen más energía. La única ventaja del  $^{137}\text{Cs}$ , es que tiene un tiempo de vida media casi seis veces mayor y es un material más económico.

Un irradiador típico de rayos gamma tiene forma cilíndrica y mide algunos metros, contiene  $^{60}\text{Co}$  en forma de pastillas, láminas o barras milimétricas dentro de cápsulas selladas de acero; una vez iniciado el proceso de activación del material radiactivo, este no se puede detener, por lo que se suele colocar un escudo de plomo grueso en una celda de hormigón, incluso pueden estar bajo tierra para disminuir los peligros de exposición. La actividad se define como la fuerza de una fuente radiactiva y representa el número de átomos que decaen y emiten radiación en un segundo, la unidad que se utiliza para expresar la actividad es el Bequerel [Bq]. Este tipo de irradiadores pueden utilizar actividades muy grandes de hasta varios PBq ( $10^{15}\text{Bq}$ ) (Ravotti, 2018).

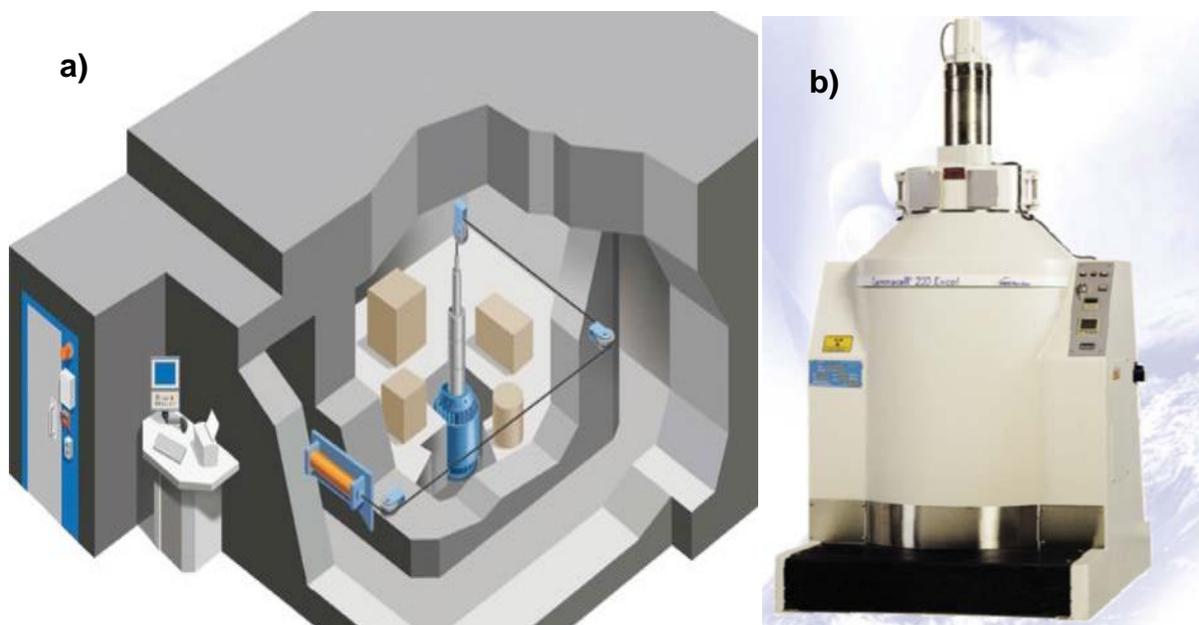


Imagen 5. a) Figura representativa de un corte transversal de una cámara de irradiación de rayos gamma fuente de cobalto-60. b) Fotografía de irradiador modelo C-188 Nordion de cobalto-60. Ambas fueron tomadas de la página empresarial de internet: (NORDION, 2023)

### 3.1.2. Fuentes de rayos X

Los rayos X tienen una onda de longitud de 10 a 0.01 nm o frecuencias de  $3 \times 10^{16}$ - $3 \times 10^{19}$  Htz; las energías que presentan van de 0.12 a 12 keV para rayos X “suaves” o 12-120 keV para “fuertes”. Para generar rayos X, se hace pasar una enorme cantidad de corriente eléctrica a través de un filamento de tungsteno o de algún metal con alto número atómico (Z) y que además soporte altas temperaturas sin degradarse ya que éste se calienta cientos de grados y como consecuencia se generan electrones libres; esos electrones libres son acelerados por una diferencia de potencial que va desde el cátodo (tungsteno) a ánodo (objetivo o blanco de metal y alto Z), el choque de los electrones acelerados con los átomos del objetivo enfriado genera la emisión continua emisión de rayos x que son colimados dirigiéndolos hacia el objetivo que se desee irradiar (Murphy & Kamen, 2019).

Las principales ventajas de los rayos X son que tienen un menor costo de instalación que los rayos  $\gamma$ , pueden irradiar una amplia cantidad de materiales y sus instalaciones cumplen con altos estándares de seguridad. La magnitud de la penetración de irradiación puede ser repetible siempre que el voltaje de la fuente de alimentación eléctrica y la corriente de flujo sean estables. El uso de rayos X para la modificación de materiales es menos común debido a su menor poder de penetración. Sin embargo, hoy en día su uso está altamente difundido en medicina diagnóstica para la generación de placas radiográficas, en la cristalografía de sólidos y en el escaneo de estructuras arquitectónicas (Mehta, 2017).

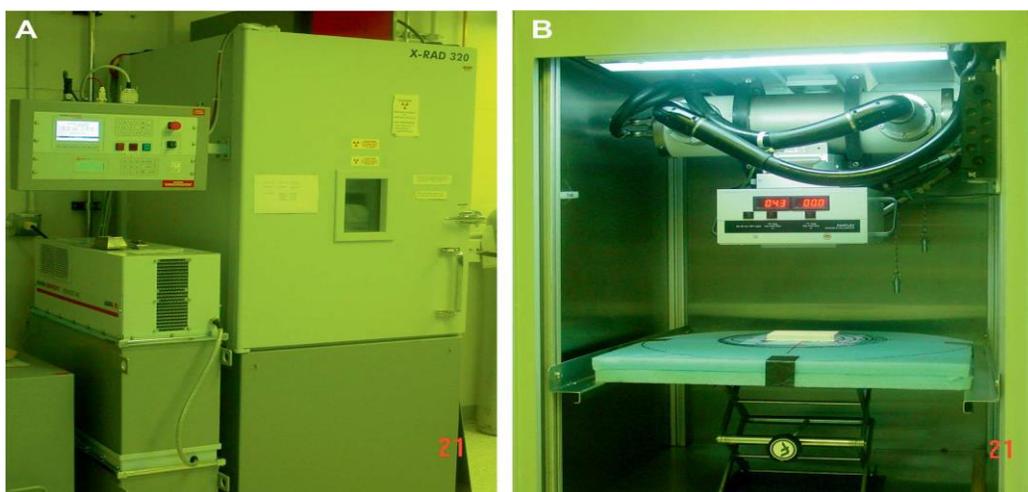


Imagen 6. A) Fotografía exterior de un irradiador de rayos X modelo: PNNL's Precision X-ray X-RAD320. B) Fotografía de la cámara interna del mismo irradiador. Tomadas de (Murphy & Kamen, 2019).

### 3.1.3. Haz de electrones acelerados

Un haz de electrones (E-beam o EB) es un flujo colimado de electrones generado y extraído mediante diferencia de alto potencial, el flujo de  $e^-$  puede acelerarse para incrementar sus propiedades de penetración por métodos electrónicos y magnéticos. Las primeras aplicaciones de los haces de electrones están directamente relacionadas con el descubrimiento del electrón en 1897 por Thomson, quien observó en un tubo de rayos catódicos la naturaleza negativa de aquellas partículas.

Actualmente la tecnología y los equipos han evolucionado para producir haces de electrones concentrados o pulsos, también otras partículas como iones, protones, neutrones e inclusive partículas subatómicas que son acelerados a velocidades cercanas a la de la luz. Los aceleradores de partículas pueden ser lineales o circulares (ciclotrón); además pueden ser de distintos tamaños desde algunos metros hasta kilómetros. Los componentes principales de un acelerador de partículas son: una fuente generadora de la partícula, un generador de campo electromagnético que acelera la partícula, un tubo de vacío que disminuye la pérdida de velocidad por fricción y un sistema de electroimanes que dirigen y centran los haces direccionándolos hacia la muestra o el blanco. (Organismo Internacional de Energía Atómica, 2022). Los aceleradores de partículas se utilizan en la investigación física cuántica para entender la materia y la energía; también son ampliamente utilizados en la modificación molecular por ionización de muchos materiales. Otras aplicaciones utilizan este tipo de radiación en terapias radiológicas, en la monitorización del medio ambiente, en mejorar la calidad de los alimentos, en tecnologías aeroespaciales y para la producción de energía.

El haz de  $e^-$  es creado a partir de un metal rico en electrones, de alto Z que en su superficie se dice que están “libres”, al hacer pasar corriente directa de alto voltaje sobre el filamento metálico se produce el sobrecalentamiento del metal y sus electrones comienzan a vibrar, lo que eventualmente conducirá a su expulsión con ayuda de una diferencia de potencial negativa. Los electrones son acelerados por otra fuente de poder que genera una diferencia de potencial mayor entre el cátodo y la rejilla colimadora hasta un tubo de vacío y emergen a través de una ventana de vacío en un haz típicamente a escala de 20 mm de diámetro (Fukuda, Takiya, & Han, 2018).

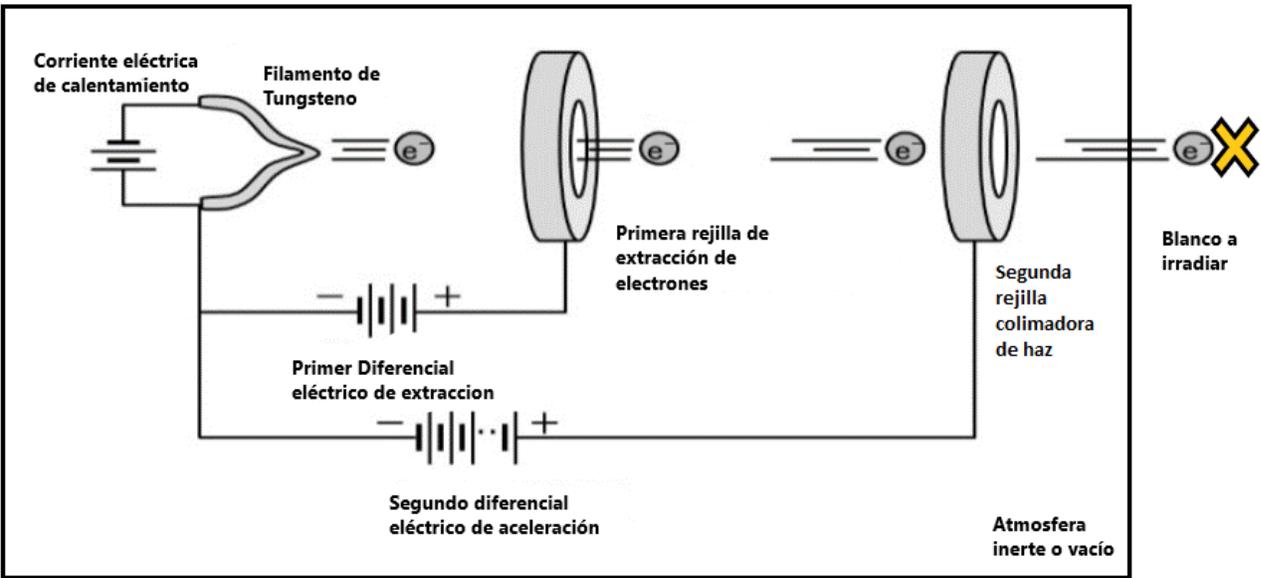


Imagen 7. Esquema representativo de un generador y acelerador de electrones lineal. Adaptado de (Fukuda, Takiya, & Han, 2018)

### 3.3. Fundamentos de los procesos de irradiación

Una de las formas de poder cuantificar la radiación invisible es medir su efecto apreciable. Se utiliza el término *dosis*, como aquella radiación recibida por un material dentro de un campo de radiación. Se denomina *dosis absorbida*  $D$  a aquella magnitud que expresa la cantidad de radiación absorbida por material inorgánico u orgánico por unidad de masa. La dosis absorbida es proporcional a la energía de ionización liberada por unidad de masa del material y su unidad en el SIU es Gray, la cual se define como la absorción de un joule de energía por kilogramo de material  $1 \text{ Gray} = 1 [\text{Gy}] = 1 [\text{J/kg}] = 10^4 [\text{ergs/g}]$ . Para los procesos de irradiación controlados, se define un término que incluye al tiempo como variable, se le llama *razón de dosis*, a la cantidad de dosis absorbida por unidad de tiempo:  $[\text{Gy/s}]$ ,  $[\text{Gy/h}]$ . La mayoría de los procesos industriales utilizan por conveniencia la unidad de kilogray  $\text{kGy} = [\text{kJ/kg}]$  o  $[\text{J/g}]$ . Los efectos de la radiación ionizante sobre los organismos vivos requieren dosis absorbidas de menor magnitud pues el contenido mitocondrial es particularmente sensible; las modificaciones en materiales inorgánicos requieren tasas de dosis mayores; al ir aumentando la tasa, la densidad de la radiación comienza a provocar cambios estructurales sobre materiales de alto peso molecular hasta degradarlos; aun para sólidos cristalinos y algunos minerales la radiación puede inducir reacomodos estructurales.

Tabla 2. Dosis absorbida para diversos procesos industriales. Tomado de (Cleland M. , 2006)

Proceso	Dosis absorbida (kGy)	Proceso	Dosis absorbida (kGy)
Inhibición de brotes	0.1-0.2	Esterilización	10-30
Desinsectación	0.3-0.5	Polimerización	20-50
Control parasitario	0.3-0.5	Injerto de monómeros	20-50
Retraso en la maduración	0.5-1.0	Entrecruzamiento polimérico	50-150
Control de hongos	1.5-3.0	Degradación polimérica	500-1500
Control bacteriológico	1.5-3.0	Coloración de gemas	>5000

Otro valor importante en los procesos de irradiación es el valor  $G$ , que indica el rendimiento de las reacciones inducidas por radiación. Este valor representa el número de moléculas o iones transformados por cada 100 eV de energía ionizante absorbida (Gooch, 2007). Los valores típicos de  $G$  están en el rango de 1 a 10, es decir, el consumo de energía está en el rango de 100 eV a  $10^3$  eV por molécula. Los polímeros están en su mayoría formados por elementos orgánicos ligeros (H, C, N, O) que tienen potenciales de ionización en el rango de 10 eV a 15 eV, cualquier exceso de energía del potencial de ionización es disipado por excitaciones en los átomos y moléculas, para finalmente ser transformada a energía térmica. La dosis de absorción está relacionada con el valor  $G$  y con la masa molecular relativa (peso molecular) a través de la siguiente ecuación:

$$D = N_A(100/G)e / M_r = 9.65 \times 10^6 / (M_r G) \quad (1)$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $e$  es la carga del electrón y  $M_r$  la masa molecular relativa del sistema polimérico.

Por ejemplo, algunos valores típicos de  $G$  en la formación de radicales utilizando radiación  $\gamma$ , en condiciones de vacío y a temperatura ambiente son: 0.13 para politetrafluoroetileno (PTFE), 0.93 para perfluoroalcoxi (PFA), 2.0 para polipropileno etileno fluorado (FEP), 3.3 para fluoruro de polivinilideno (PVDF). Estos polímeros fluorados, además de presentar estabilidad térmica y mecánica, también muestran la capacidad de producir radicales altamente estables cuando son expuestos a la radiación ionizante (Ashfaq, y otros, 2020).

### 3.3.1. Estudios comparativos entre 3 tipos de Radiación Ionizante

La radiación producida mediante aceleración de electrones posee carga y masa que reaccionan con el medio a través de interacciones electrostáticas por lo que su energía tiende a disiparse de forma casi lineal y pierden su poder de ionización. Por el lado contrario, los fotones  $\gamma$  y X son más penetrantes, ya que estas al no poseer masa ni carga entran dentro de medios orgánicos ( $> 1$  m) con mayor incidencia y depositan su energía en pasos discretos. Si el material que se desea modificar tiene un grosor y densidad considerable, o está fuertemente enlazado iónicamente, es recomendable usar fuentes de radiación  $\gamma$ . Mientras que para esterilización no se ha encontrado evidencia de que exista diferencia significativa entre una u otra fuente pues las tres exceden los valores mínimos requeridos para efectuar dicho proceso (Cleland, Parks, & Cheng, 2003).

Tabla 3. Poder ionizante y penetración de la radiación ionizante y haces de partículas.

<b>Tipo de radiación/partícula</b>		<b>Poder penetrante</b>	<b>Poder ionizante</b>
<b>Onda electromagnética</b>	Rayos X	Fuerte	Débil
	Rayos $\gamma$	Fuerte	Débil
<b>Haz de partícula natural</b>	$n^0$	Fuerte	Débil
<b>Haz de partícula con carga</b>	$e^-$	Medio	Medio
	$\beta$	Medio	Medio
	$p^+$	Débil	Fuerte
	$\alpha^{2+}$	Débil	Fuerte

El estudio de la radiación ionizante sobre materiales poliméricos comenzó a mediados del siglo XX. Con el desarrollo de las tecnologías de rayos X y haz de  $e^-$ , los investigadores encontraron una alternativa a los generadores de rayos  $\gamma$ . En cuanto al efecto que tienen los tres tipos de generadores de radiación ionizante sobre algunos polímeros se pueden resumir algunos estudios con similares conclusiones. Uno de los primeros estudios comparativos fue en 1987 en donde se observó que los rayos X producidos con 5 MeV eran más penetrantes que los rayos  $\gamma$  producidos con fuentes de Co-60 y Cs-137; también se destacaba que el costo de instalación y de operación eran similares para ambas tecnologías, aunque la generación de rayos  $\gamma$  resultaba un poco más cara, pero se compensaba por la continua capacidad de irradiar objetos (Cleland & Pageau, 1987).

En 2005 Smith y colaboradores realizaron un comparativo entre rayos X y electrones acelerados en la modificación polimérica, ambos a condiciones muy similares; los autores no encontraron alguna diferencia estadísticamente significativa entre ambos procesos (Smith, 2005). Para 2007 un equipo similar del trabajo anterior realizó un comparativo entre una fuente de radiación  $\gamma$  de Co-60 a 125 kGy y rayos X generados por 5 MeV; se encontró que ambos tipos de radiación tienen efectos estadísticamente similares sobre: polietileno (PE), poliestireno (PS) y acrilonitrilo butadieno estireno (ABS); en dicho estudio se concluye también que la esterilización de equipo médico con rayos X es igualmente recomendable que la tecnología que utiliza rayos  $\gamma$  (Croonenborghs, Smith, & Strain, 2007). En el mismo año, se realizó un comparativo entre rayos  $\gamma$  de Co-60 y un acelerador de electrones ambos a dosis de 30, 60 y 120 kGy sobre jeringas de PS, se concluyó que la irradiación  $\gamma$  tiene un efecto mayor sobre las propiedades mecánicas y térmicas del polímero que la irradiación con haz de electrones (Fintzou, Kontominas, Badeka, Stahl, & Riganakos, 2007). Un año después se demostró que la degradación de polipropileno altamente cristalino es mayor si se irradia con radiación  $\gamma$ , que con radiación de haz de electrón (Hassan, El-kelesh, & Dessouki, 2008). Es hasta el año 2022 que se desarrolla un estudio más amplio entre las 3 fuentes de radiación que se citan en este trabajo; se comparó el efecto de rayos  $\gamma$  provenientes de  $^{60}\text{Co}$  entre 50-70 kGy, rayos X de 7 MeV y haces de electrones de 10 MeV sobre películas multicapas de etilvinilacetato (EVA); se concluyó que no existe diferencia significativa de los tres modos de irradiación sobre las propiedades mecánicas y térmicas del polímero, por lo que se dice que la interacción radiación-materia de los tres procesos es idéntico (Girard-Perier, y otros, 2022).

El uso de radiación  $\gamma$  ha sido por muchos años y es aún la más concurrida en la modificación de materiales, dicho método no deja de presentar algunos problemas como el elevado costo de las fuentes de  $^{60}\text{Co}$ , la generación continua de radiación y diversas cuestiones de seguridad en los centros nucleares. Además, la generación de radiación vía fuentes de alto voltaje anteriormente era tecnología que se estaba desarrollando y las aplicaciones se veían reducidas. No obstante, en los últimos años los procesos de irradiación generados a partir de haces de  $e^-$  y rayos X han ido ganando mayor implementación y los equipos se han expandido a muchos centros de investigación a nivel mundial, debido a que la tecnología ha ido mejorando con el paso de los años, pues se pueden combinar ambas tecnologías para mejorar la penetración en el material (Sadler, Chappas, & Pierce, 2001)

## 4. Fundamentos de materiales poliméricos

Un *polímero* es una macromolécula compuesta de la unión covalente de cadenas largas de una misma unidad repetitiva denominada monómero, generalmente de naturaleza orgánica. Son los materiales más ampliamente usados y estudiados por el humano; el rápido desarrollo de la ciencia de polímeros se debe a la necesidad de sustituir materiales como el metal, la madera, y las fibras orgánicas (Fried, 2014). Hoy en día, el estudio de los polímeros se ha diversificado y ha generado una gran cantidad de nuevos materiales; por mencionar algunos: plásticos, fibras sintéticas, adhesivos, recubrimientos de superficies, cauchos, gomas, selladores, incluso materiales nanométricos, de características reversibles y comportamientos únicos (Feldman, 2008). Una clasificación que resulta útil es agruparlos según el grupo monomérico del que fue sintetizado y se repite a lo largo de la cadena:

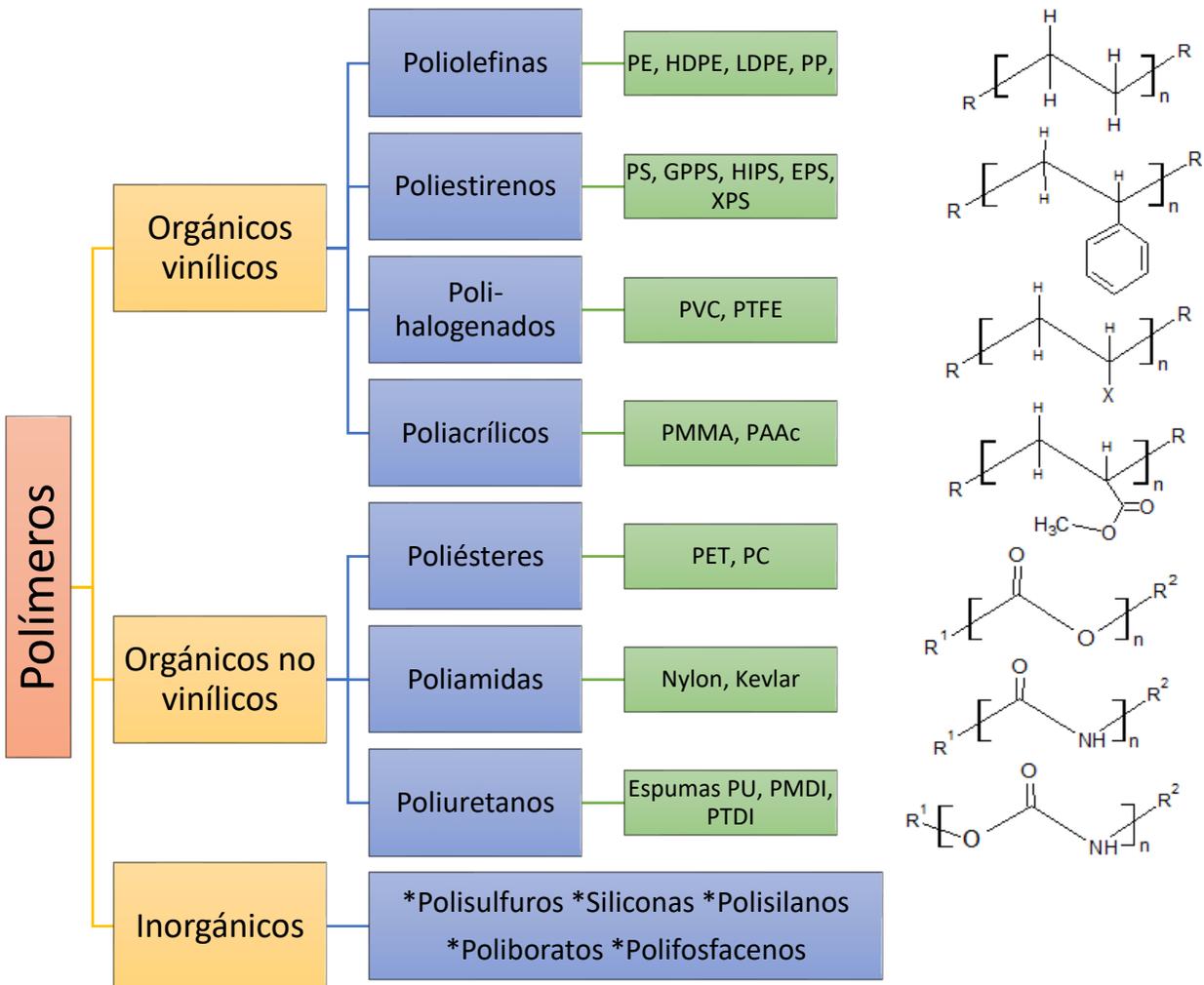


Imagen 8. Clasificación de polímeros según su composición química de origen. Estructuras representativas.

## 4.1. Morfologías y estructuras de los polímeros

Un homopolímero está formado por la misma unidad repetitiva llamada a lo largo de la cadena principal. Un copolímero está formado por dos o más monómeros que se pueden enlazar covalentemente en diferentes formas y distribuciones (Young & Lovell, 2011):

- Copolímeros random: un monómero A enlazados aleatoriamente a un monómero B.
- Copolímeros alternados: el monómero A se encuentra alternadamente B.
- Copolímeros en bloque: una cadena de polímero A (tamaño diverso), se encuentra enlazada a una cadena de polímero B.
- Copolímeros de injerto: la cadena principal de monómeros A tiene enlazados a distinta disposición monómeros B. Una combinación de monómeros B y C. O también puede presentar injertos de bloques de cadenas cortas de polímeros B + C.

Tabla 4. Nomenclatura de copolímeros

Nombre del copolímero	Nomenclatura
<b>Binario</b>	Poli(A- <i>co</i> -B)
<b>Estadístico</b>	Poli(A- <i>stat</i> -B)
<b>Random</b>	Poli(A- <i>ran</i> -B)
<b>Alternado</b>	Poli(A- <i>alt</i> -B)
<b>Bloque</b>	Poli(A)- <i>block</i> -Poli(B)
<b>Injerto</b>	Poli(A)- <i>graft</i> -(B) Poli(A)- <i>g</i> -(B)
<b>Injerto en bloque</b>	Poli(A)- <i>block</i> -Poli(B)- <i>block</i> -Poli(C)

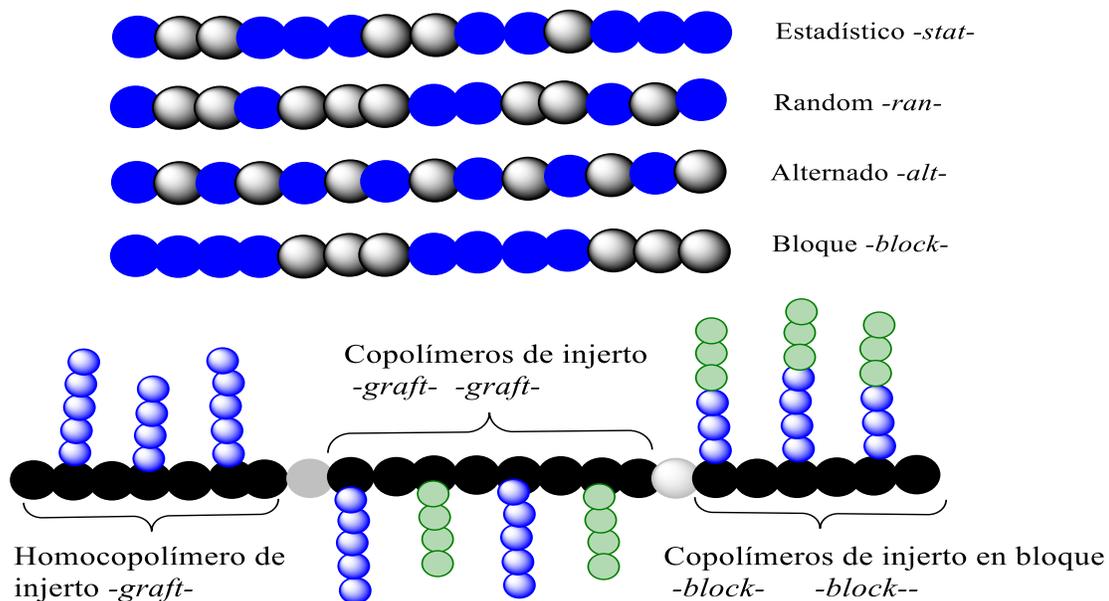


Imagen 9. Representación general de las estructuras de copolímeros y polímeros de injerto.

Los polímeros son macromoléculas de tamaños diversos, poseen una gran cantidad de conformaciones estereoquímicas, estructuras y arreglos macromoleculares que les confieren una gran variedad de propiedades físicas que dependen de sus interacciones inter e intramoleculares. A pesar de que se utilice el término “cadenas lineales”, se trata de moléculas entrelazadas en disposición de zigzag y con ángulos de enlace característicos. La distancia entre dos átomos de  $^{12}\text{C}$  es de 0.154 nm, mientras que para una cadena de 8 o más átomos de carbono esta distancia disminuye a 0.126 nm. Debido a la rotación de los enlaces C-C las cadenas poliméricas se presentan en una gran variedad de conformaciones, las principales son: lineales; ramificadas; y entrecruzados o reticulados (Seymour & Carraher, 1995). Tanto los polímeros lineales como ramificados adquieren su estructura por procesos puramente aleatorios; ambas formas son en general polímeros termoplásticos, es decir que modifican su estructura a razón de la temperatura.

En los polímeros lineales, la longitud de la cadena es determinada por la disponibilidad de los grupos reactivos en los extremos de las cadenas en crecimiento; mientras que, en las reacciones por radicales, la longitud de la cadena es determinada por el tiempo de crecimiento de la cadena antes de encontrarse con un radical que la detenga. En los polímeros ramificados, las cadenas laterales son resultado de reacciones laterales aleatorias durante el proceso de polimerización, las ramificaciones formadas disminuyen su movilidad y flexibilidad del polímero original; cuando la ramificación es un grupo de monómeros distintos al homopolímero se dice que es una ramificación de injerto. En los polímeros entrecruzados las cadenas laterales se enlazan con cadenas principales formando redes tridimensionales que confieren estabilidad y resistencia (Seymour & Carraher, 1995).

La mayoría de los polímeros lineales presentan en su conformación zonas amorfas y zonas de tipo cristalino que les confieren propiedades ambivalentes, se conoce a este tipo de polímeros como semicristalinos. Por ejemplo, las zonas amorfas en el polietileno lineal le confieren flexibilidad y volumen que le permiten cierta movilidad, las ramificaciones de la cadena principal también contribuyen a que estas no se ordenen y empaqueten, mientras que las zonas de mayor ordenamiento parecen cuasi cristales imperfectos acomodados en forma laminar y le confieren fuerza y rigidez al polímero. La cristalinidad de este tipo de polímeros es de valores variables, usualmente están entre 50%, pero el polietileno de alta densidad (HDPE) tiene un valor de 90% de cristalinidad (Carraher, 2013).

### 4.1.1. Geles poliméricos

Los geles poliméricos poseen propiedades de sólido y líquido, debido a que su estructura está formada por redes (o ramificaciones en menor grado) que se hinchan o expanden al coexistir con un disolvente sin necesidad de estar disueltos en este. Estas cadenas pueden interactuar entre sí formando enlaces de tipo puente de hidrógeno, interacciones de van der Waals, interacciones polares y de tipo electrostático. La estructura de red permite al gel mantener su forma y mostrar cierto comportamiento elástico, a la vez que mantienen una consistencia blanda (Barui, 2017). Los hidrogeles son geles poliméricos hidrofílicos formados por una red con la capacidad de absorber una gran cantidad de agua, hinchándose y aumentando considerablemente su volumen sin perder su forma. Si se incrementa la cantidad de un monómero hidrófilo en la reacción de copolimerización, éste aportará una mayor cantidad de grupos afines a las moléculas de agua, favoreciendo así la interacción del hidrogel con las soluciones acuosas. Por el contrario, si se incrementa la cantidad de monómero hidrofóbico, el gel final presentará mayor repulsión acuosa.

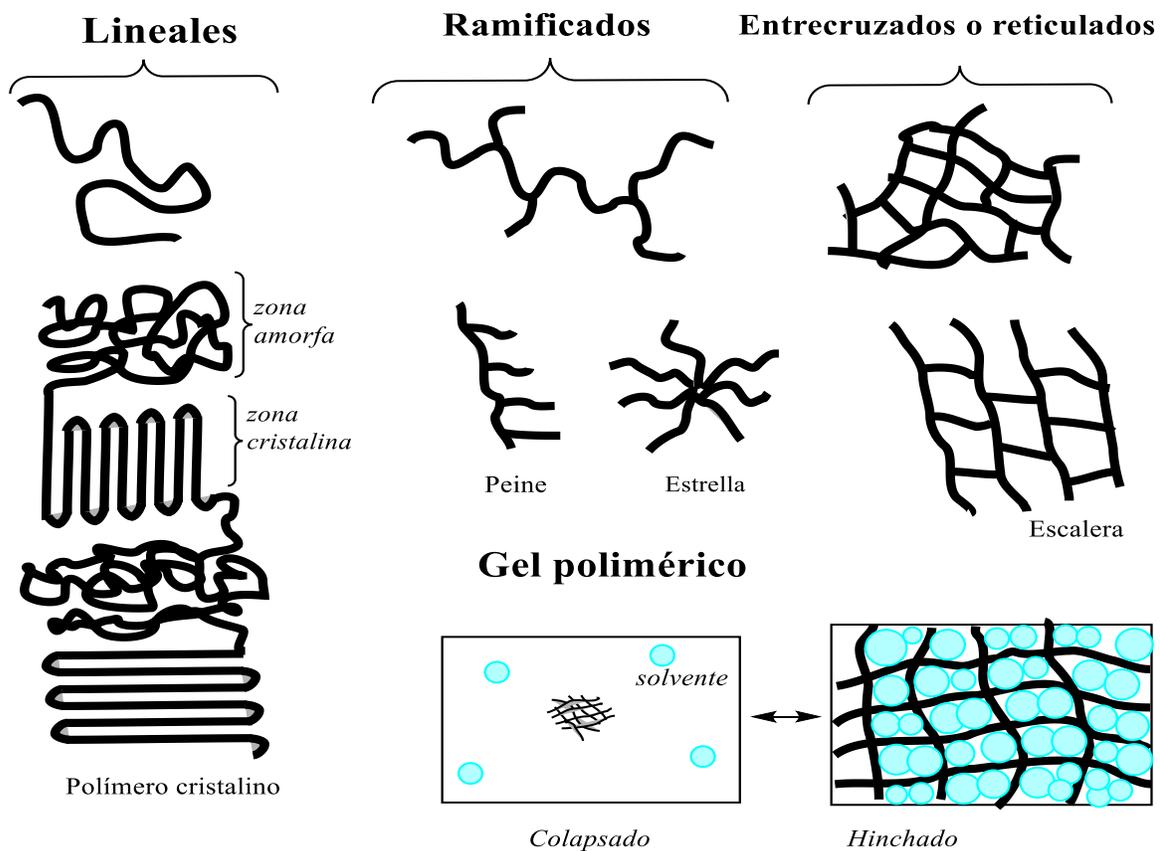


Imagen 10. Distintas morfologías en las que se presenta los polímeros y representación de un gel.

## 4.2. Propiedades de Polímeros

**Propiedades térmicas:** Temperatura de transición vítrea: es una temperatura de pseudotransición de estado y representa un punto intermedio entre el estado fundido ( $T_m$ ), temperatura de fusión y el estado rígido cristalino del material. En dicha temperatura algunas propiedades del polímero disminuyen drásticamente, como son: densidad, dureza, rigidez y porcentaje de elongación. Temperatura de solución crítica más baja (LCST): en una mezcla de soluciones de polímeros, es aquella temperatura crítica por la cual todos los componentes son miscibles en todas proporciones. Está representada por el límite inferior de una curva convexa en un sistema temperatura vs composición. Temperatura de solución crítica más alta (UCST): Es el límite superior de una curva cóncava en un diagrama de fases que indica la temperatura a la cual el sistema de soluciones poliméricas es soluble en cualquier composición (Young & Lovell, 2011).

**Propiedades mecánicas:** Las resistencias son una serie de propiedades que nos indican qué tan duro/frágil, resistente o elástico es un polímero o plástico según se le inflija cierta fuerza. Se usan magnitudes de fuerza aplicada/área de aplicación=  $100[\text{N}/\text{cm}^2]= 1[\text{MPa}]$ . Algunas de las mediciones más comunes son la resistencia a la tracción, resistencia a la flexión, resistencia a la tensión (Carraher, 2013).

**Gelación:** Es el proceso por el que un polímero ramificado aumenta su entrecruzamiento hasta generar un gel. A medida que aumenta la reticulación polimérica, la matriz se comporta más como una sola macromolécula tridimensional, lo que provoca la gelación o punto de hielo, el polímero se vuelve más elástico y viscoso (Barui, 2017).

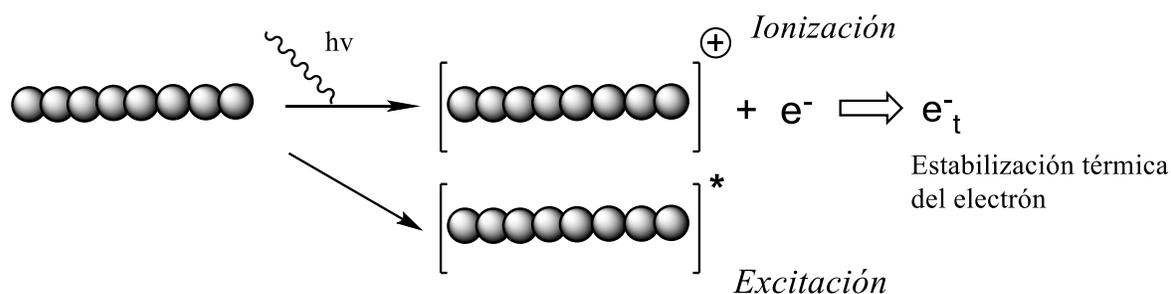
## 5. Efectos estructurales y sintéticos en Polímeros inducidos por Radiación Ionizante

Los primeros informes de que la radiación podía iniciar la cadena de polimerización en monómeros simples de estireno y derivados vinílicos se reportaron en la década de 1940 (Charlesby, 1960). Autores como Charlesby, Chapiro y Dole investigaron diversos fenómenos producidos por los efectos directos de la radiación ionizante sobre algunas macromoléculas. Los primeros polímeros que fueron estudiados son el estireno, algunos derivados vinílicos, y algunos dienos. El propósito inicial era examinar el efecto de la estructura monomérica, así como observar qué tanto afectaba la presencia de algún disolvente y las condiciones de irradiación en términos de dosis y dosis absorbida que podían generar modificaciones en los polímeros (Ashfaq, y otros, 2020). La historia de la química de radiaciones de polímeros comenzó a principios de los años 1950s con la síntesis de polivinil pirrolidona (PVP), un compuesto aún utilizado en la industria farmacéutica como polímero y como hidrogel. Para el año de 1955 Charlesby y Alexander reportaron el entrecruzamiento exitoso de la PVP (Charlesby, 1960).

Las colisiones efectivas entre los fotones y/o partículas contra los átomos de carbono e hidrógenos de los polímeros conducen a la formación de radicales, iones y electrones libres. En la superficie polimérica se crean “huecos” de radicales altamente reactivos que reaccionaran con otros radicales para forman un enlace covalente nuevo (Naikwadi, Sharma, & Bhatt, 2023). Una forma de determinar si un polímero es susceptible de transformarse por influjo de la radiación es utilizando el parámetro resistencia a la radiación el cual es la conservación del %50 de sus propiedades mecánicas. Cuando un polímero mantiene gran parte de sus propiedades se dice que es altamente resistente a la radiación, estos se caracterizan por no presentar modificaciones estructurales apreciables al ser irradiadas en dosis absorbidas por encima de los 250-1000 kGy. Esos polímeros contienen en su estructura grupos aromáticos o moléculas de estructura rígida que estabilizan a la macromolécula. Algunos ejemplos son: las poliamidas, polifenil éteres, resinas epóxicas, sulfuro de polifenilo, tereftalato de polietileno, polietersulfonas y óxidos de polifenileno. Algunos elastómeros no contienen grupos aromáticos, pero son estabilizados por su estructura coloidal y amorfa (Fried, 2014).

Las reacciones primarias provocadas por la transferencia de energía de la radiación ionizante conducen a dos procesos: la ionización de la macromolécula polimérica provocada por la liberación de electrones al medio; también se produce la excitación o activación del sistema polimérico. Las reacciones secundarias conducen a la ruptura de enlaces tipo C-C, C-H terminal y C-H en posición  $\alpha$  debido a que la cadena principal ha sufrido procesos de recombinación iónica que modifican la reactividad de los enlaces; por consiguiente se forman fragmentos radicalarios de polímeros y radicales formados por las disociaciones laterales del enlace C-H donde también se generan radicales de H que salen del sistema al recombinarse en forma de  $H_2$  (g). En general se acepta que la abstracción del átomo interno de H vía radicales libres es la etapa que comienza la formación de enlaces covalentes, ya que se forman los radicales poliméricos internos necesarios para la recombinación intra e intermolecular, así como formación de sitios activos disponibles para injertar monómeros (Sharma, Jha, Agarwal, & Sinha, 2023).

### Reacciones Primarias



### Reacciones Secundarias

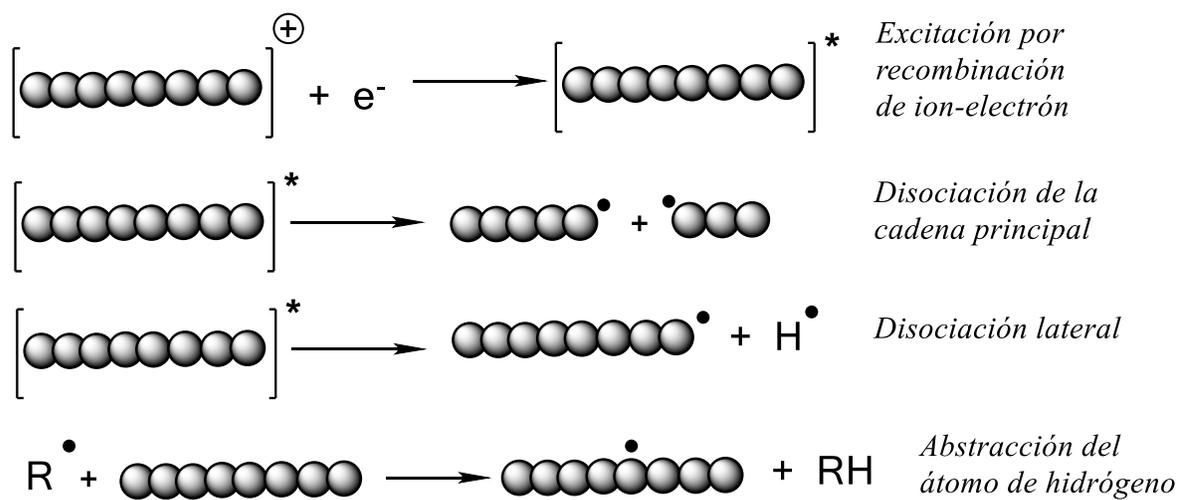


Imagen 11. Reacciones primarias y secundarias que generan radicales poliméricos en la radiólisis

Se sabe que los procesos de irradiación conducen a la formación de productos oxidados (solo en presencia de oxígeno); formación de copolímeros de injerto; formación de redes tridimensionales debidas al entrecruzamiento polimérico, ramificación de las cadenas poliméricas y escisión de cadenas principales y laterales, lo que también se denomina degradación cuando la ruptura de enlaces transforma completamente al polímero. El grado o predominio de estas transformaciones dependerá de la naturaleza del polímero y las condiciones de tratamiento antes, durante y después de la irradiación, el estrecho control de estos factores hace posible la modificación de polímeros por procesamiento de radiación (Ivanov, 2021). En general se describen 3 modificaciones principales:

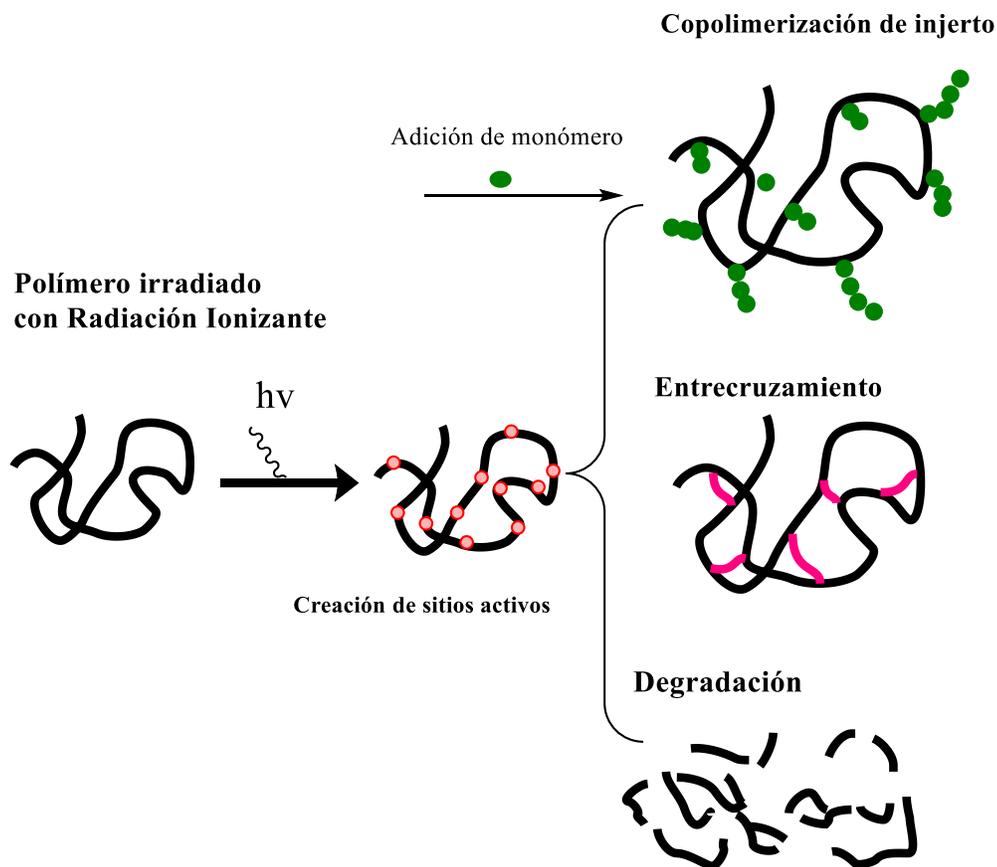


Imagen 12. Principales efectos estructurales y sintéticos en polímeros por efecto de la radiación ionizante.

El cambio fundamental en la matriz polimérica es el entrecruzamiento, pero se encuentra en constante competencia con la escisión de enlaces. En lo que respecta a la fuente de radiación ionizante, hemos observado que diversos autores reportan comportamientos similares y sin evidencia significativa de existir diferencia sustancial entre el haz de  $e^-$  y los rayos  $\gamma$ . Algunas diferencias y similitudes en ambos procesos de irradiación son:

Tabla 5. Diferencias entre el procesamiento de materiales poliméricos por dos métodos de radiación ionizante. Adaptado de (Naikwadi, Sharma, & Bhatt, 2023)

<b>Criterio</b>	<b>Irradiación con rayos <math>\gamma</math></b>	<b>Irradiación con haz de <math>e^-</math></b>
<b>Energía [MeV]</b>	1.17 – 1.33	Varía entre 0.5 – 12.0
<b>Efecto estructural predominante</b>	En la mayoría de las matrices termoplásticas se favorece la escisión de cadenas	En la mayoría de las matrices termoplásticas se favorece el entrecruzamiento, pero varía en densidad y presenta gradiente
<b>Penetrabilidad</b>	Se pueden procesar polímeros con espesor por encima de 14 mm hasta cm	No se pueden procesar polímeros de gran espesor, superficies entre 1-14 mm
<b>Tiempo de irradiación</b>	Baja tasa de dosis y velocidad. 1 hora o más	Alta y variable tasa de dosis y velocidad. 1-2 min
<b>Capacidad</b>	Baja capacidad de procesamiento debido al reducido tamaño de la cámara de irradiación	Mayor capacidad de procesar volúmenes de muestras
<b>Peligrosidad</b>	Alta peligrosidad por el constante decaimiento radiactivo	Menor peligrosidad, se puede interrumpir la irradiación.
<b>Ejemplos</b>	LDPE/EPDM, PP/HDPE; compuesto PP-arcilla; jeringas de PP; EVA/EPDM; fibras de PP; HDPE-GTR; Injerto de monómero sobre elastómero a base de poliolefina.	Mezcla de LDPE/EPDM; Mezcla de EVA/EPDM; compuesto de LDPE y nanoarcilla; Mezcla de PP/EPDM; LDPE/EVA; compuesto de nanoarcilla EPDM

El estudio de la irradiación ionizante en materiales poliméricos se ha bifurcado en dos áreas. Por una parte, se han descrito las modificaciones de escisión de enlaces en la matriz polimérica, es decir, el fenómeno de la degradación. El otro eje de investigaciones se ha centrado en mejorar y modificar las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales poliméricos mediante los procesos de entrecruzamiento, ramificación y la copolimerización de injerto (Girard-Perier, Dorey, Marque, & Dupuy, 2021). En la década de 1990 se produjo un creciente interés en las fuentes de radiación ionizante sobre los polímeros. Un estudio bibliométrico realizado por (Girard-Perier, y otros, 2022) concluyó que la mayoría de las investigaciones en la modificación polimérica por radiación ionizante y hasta 2019 se ha desarrollado utilizando rayos  $\gamma$ , casi la mitad de los artículos publicados pertenecen a este tipo de proceso; posteriormente, en cantidad de publicaciones se encuentran aquellos que recurren a las tecnologías de electrones acelerados o alguna otra partícula acelerada y por

último se encuentra aquellos que utilizan rayos X. Hoy en día el uso radiación ionizante de rayos  $\gamma$  o haz de  $e^-$  juegan un rol importante en la modificación de polímeros industriales: polietileno de baja (LPED) y alta densidad (HPED), Nylon-6, caucho etileno propileno dieno monómero (EPDM), etilen vinil acetato (EVA). Para lograr la mezcla exitosa entre dos homopolímeros de distinta naturaleza, estos se irradian para lograr entrecruzamiento de sus cadenas y formar un compuesto que fusione ambas propiedades individuales (Sharma, Krishnanand, Mahanwar, Sarma, & Chowdhury, 2018).

### 5.1.1. Copolimerización de injerto inducida por Radiación Ionizante

La copolimerización de injerto inducida por radiación ionizante (Radiation-induced grafting, RIG), es una técnica de síntesis de copolímeros mediante la generación de radicales por radiación. Al irradiar la superficie del polímero se crean sitios activos disponibles a reaccionar con radicales monoméricos formados previa o conjuntamente por la misma fuente de radiación. El nuevo copolímero formado presentara propiedades físicas distintas a las que tenía en polímero base, siendo inclusive una combinación del o los monómeros injertados (Yusefi, y otros, 2022). Por este método se pueden injertar a la matriz polimérica distintas conformaciones de monómeros; por ejemplo: monómeros homogéneos, una combinación de dos monómeros distintos, cadenas de monómeros en bloque, e inclusive los injertos pueden estar combinados por dos o más tipos de monómeros.

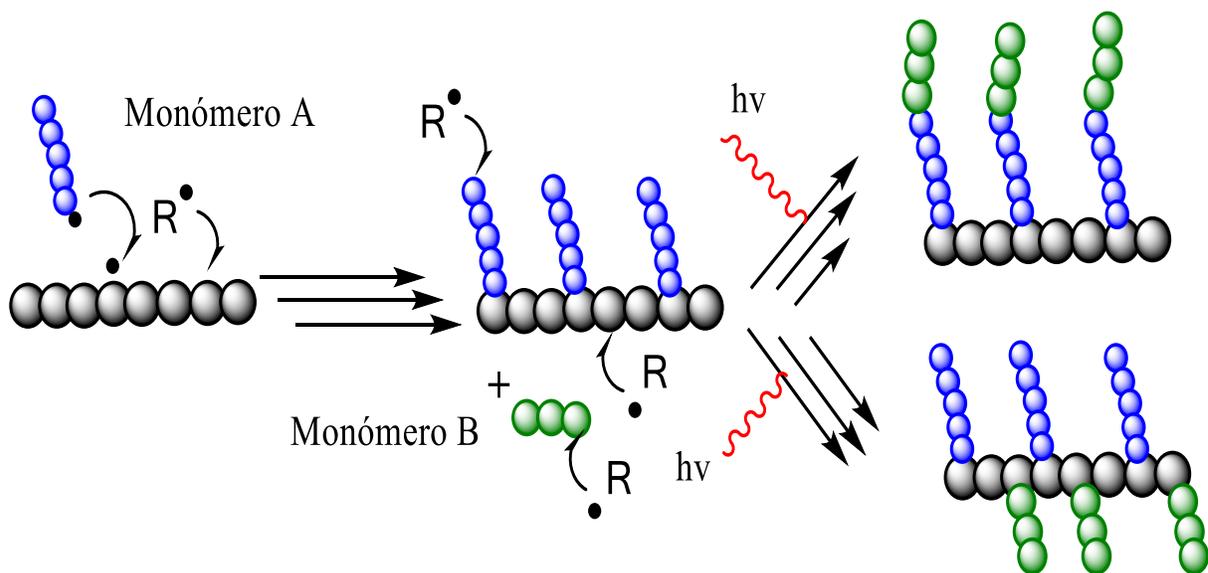


Imagen 13. Generación de copolímeros de injerto y copolímeros de injerto en bloque.

La copolimerización de injerto mediante radiación ionizante presenta diversas ventajas sobre el mismo proceso de injerto mediante polimerización química; por ejemplo, no necesita de iniciadores y de aceleradores altamente reactivos que conduzcan a la formación de subproductos tóxicos y difíciles de eliminar de la matriz polimérica; se lleva a cabo en condiciones de temperatura y presiones atmosféricas, se reducen los tiempos de reacción, es un método amigable con el ambiente, permite la incorporación de biopolímeros sensibles o altamente degradables (Singh & Kumar, 2019). Se ha observado que las dosis de irradiación gamma para llevar a cabo la copolimerización mediante esta técnica abarcan los valores de 1-30 kGy, mientras que el rango de mayor eficiencia es entre los valores de 1-3 kGy (Pino-Ramos, y otros, 2016). También se puede controlar el grado de injerto controlando el tiempo de reacción y la dosis. Algunas de las condiciones que favorecen la copolimerización de injerto son:

- La dosis de radiación: se ha observado que, a mayores dosis de radiación, mayor es la creación de sitios activos y por consiguiente mayor es la densidad de injerto, aunque dicha tendencia no siempre es lineal (Mohamed, Amgad, & Saidi, 2014).
- Lo naturaleza química de la matriz polimérica: los polímeros que presentan mejores grados de injerto son las poliolefinas, en particular PE y PP; las poliamidas, como el PET; el PU; polímeros vinilos fluorados como el politetrafluoroetileno (PFTE); así como en diversos biopolímeros como celulosa y el quitosano (Ashfaq, y otros, 2020).
- Reactividad de los grupos funcionales de la molécula: los grupos funcionales en la cadena principal pueden estabilizar la reactividad de los radicales producidos en el proceso de irradiación y que consecuentemente iniciarán la polimerización con los monómeros. Un estudio de (Przybytniak G. K., 2008) comparó la reactividad de los radicales producidos en la reacción de copolimerización de injerto por método directo del ácido acrílico con tres películas de distintos polímeros: PS, PE y PP; se encontró que se incrementarse el rendimiento de radiación al monitorear la emisión de radicales de hidrógeno según la siguiente tendencia:  $PS < PP < PE$ ; se encontró la misma tendencia para el rendimiento de injerto del ácido acrílico; por lo que se puede confirmar que el anillo bencénico en la estructura del polímero confiere mayor estabilidad a los radicales formados que los grupos alifáticos.
- Disolvente: La presencia del monómero a reaccionar se incrementa cuando la afinidad de este encuentre mayormente difundido en el medio. El rendimiento de la

reacción de injerto tiende a estabilizarse a un valor de concentración de monómero. La naturaleza del disolvente también puede determinar en qué posición se coloca el injerto, un disolvente que no hinche bien o de pobre afinidad promueve que el monómero se injerte solamente en la superficie del polímero, mientras que, al aumentar la afinidad por el monómero, este se hincha mejor, se encuentra en mayor proporción y puede incrustarse en el cuerpo del polímero (Negrin, Macerata, Consolati, Di Landro, & Mariani, 2018).

- Temperatura, en general a mayor temperatura, se mejora la cinética de la reacción de copolimerización y por lo tanto el rendimiento. Al aumentar la temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se mejora la movilidad de los segmentos cristalinos de la cadena polimérica y se crean más sitios activos.

En los últimos años las aplicaciones de los RIG se han diversificado tanto en la investigación como en la industria, algunos ejemplos son: absorción de contaminantes como metales tóxicos,  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  atmosférico; así como en fuentes de membrana de intercambio en celdas de energía, en baterías, en fibras, en el ámbito de la salud se han creado biomateriales poliméricos funcionales, los cuales son los materiales sintéticos (naturales o híbridos) más populares usados en medicina con diversas aplicaciones (Reddy, 2021).

### 5.1.2. Entrecruzamiento y ramificación polimérica inducidas por Radiación Ionizante

La formación de sitios reactivos inmersos en posiciones aleatorias dentro de las cadenas, provoca la escisión de enlaces C-C y C-H, formando fragmentos de radicales poliméricos que reaccionarán entre sí provocando la ramificación del homopolímero. Si las condiciones lo permiten, se llevará a cabo el proceso de entrecruzamiento polimérico a través de la formación inter e intramolecular de enlaces covalentes entre los fragmentos poliméricos. Como resultado del proceso se modificará la estructura macromolecular original y se formará una estructura de tipo red tridimensional, la cual es de mayor densidad y las propiedades físicas y químicas del polímero original cambiarán drásticamente (Kabanov, Feldman, & Ershov, 2009). Ambos procesos pueden ser verificados al determinar el incremento del peso molecular del polímero inicial.

Se han propuesto varias rutas de síntesis del entrecruzamiento polimérico, la mayoría de autores acepta que la ruptura del enlace C-H dentro de la cadena principal es el paso inicial. El proceso de irradiación de alta energía sobre matrices poliméricas genera una cadena de reacciones secundarias y una cantidad significativa de especies radicales. El único criterio determinante para realizar el entrecruzamiento es que existan hidrógenos  $\alpha$  en la cadena principal del polímero; los radicales migran desde y entre las moléculas a través de la abstracción del átomo de H y la adición. Se ha encontrado que la generación de radicales libres sobre la cadena principal es un proceso de localización selectiva, en donde la radiación penetra y expulsa al electrón que proviene de un defecto conformacional del polímero. (Kabanov, Feldman, & Ershov, 2009).

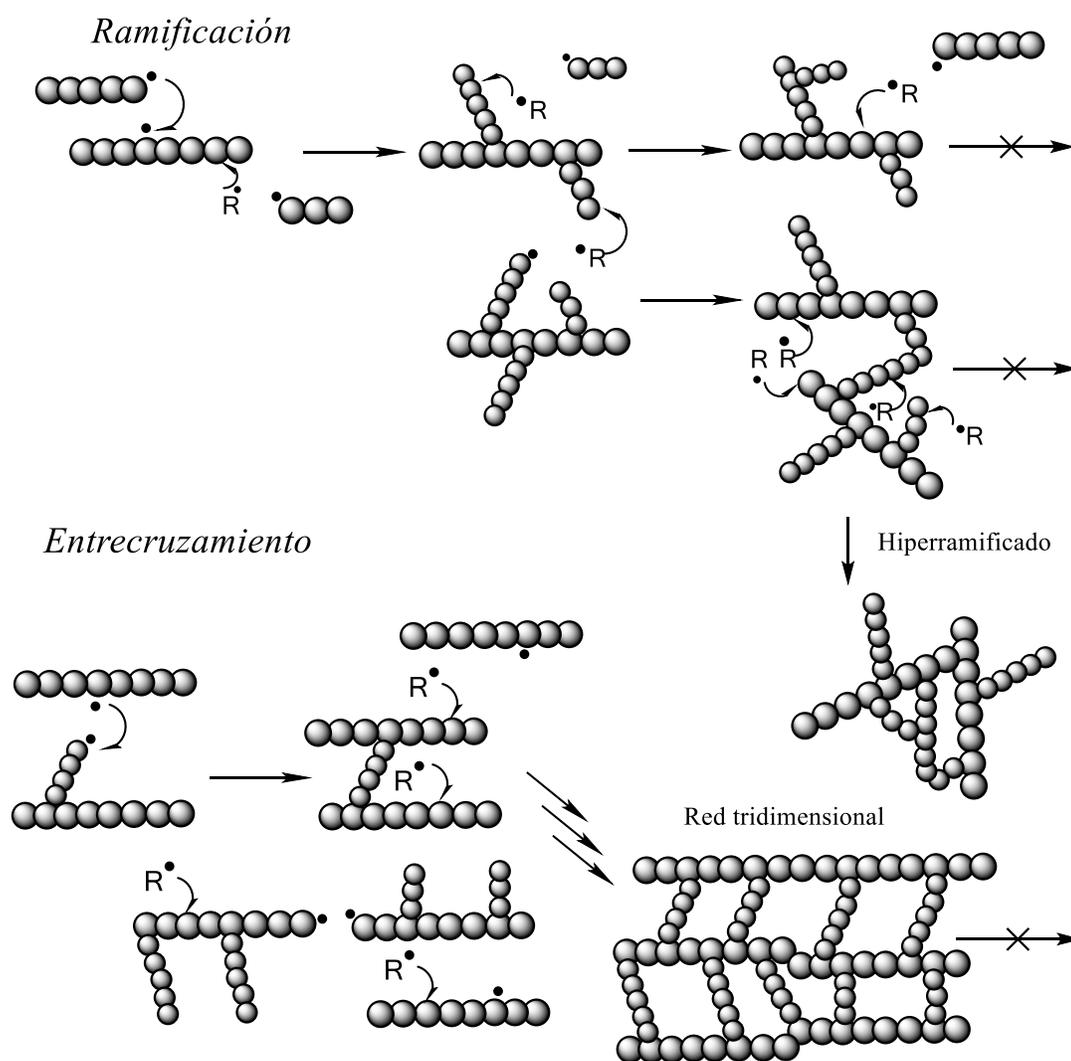
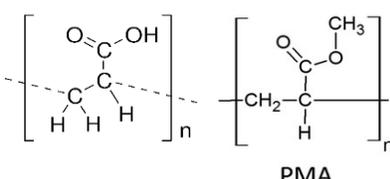
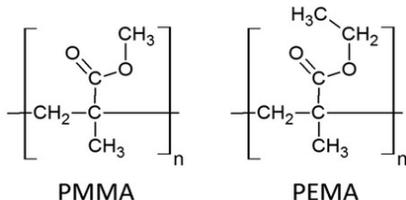
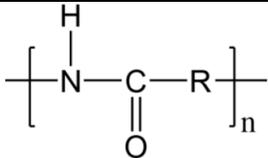
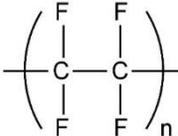
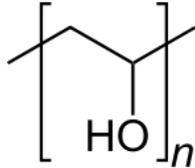
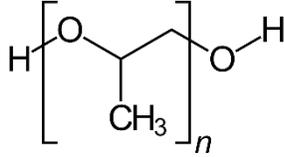
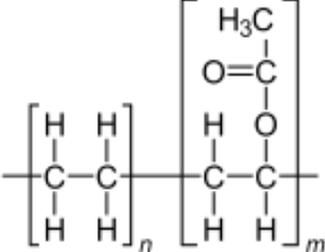
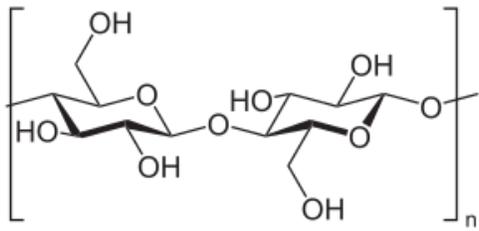


Imagen 14. Representación de los procesos de ramificación y entrecruzamiento polimérico vía radiólisis.

El rendimiento radioquímico o valor G, se utiliza para determinar el número de moléculas, iones o radicales estables producidos o consumidos por cada 100 eV de radiación absorbida. Para determinar el número de entrecruzamientos se utiliza G(x), mientras que para determinar el número de escisiones de cadena se utiliza el término de G(S). Ambos valores dependen de la de dosis absorbida y razón de dosis. Se conocen diversos polímeros que presentan la tendencia a entrecruzarse o a degradarse según sus valores de rendimiento radioquímico:

Tabla 6. Tendencia general de algunos polímeros a degradarse o a entrecruzarse. Adaptada de (Singh & Kumar, 2019)

Tendencia a entrecruzamiento G(X)	Tendencia a escisión G(S)
Polietileno (PE) y Polipropileno (PP) HDPE 0.5-1.1 LDPE 0.8-1.1	Poliisobutileno (PIB) 5.0
Poliestireno	Poli(α)metilestireno
Poliacrilamidas	Polimetacrilamidas
Poliacrilatos PMA 0.5  PMA	Polimetilmetacrilatos PMMA 0.77  PMMA PEMA
Cloruro de polivinilo (PVC)	Dicloruro de polivinilideno(PVDC)
Poliamidas 	Politetrafluoroetileno PFTE 3.0-5.0 
Poli alcohol vinílico (PVA) 	Polipropilenglicol (PPG) 
Poli acetato de vinilo (PEVA) 	Celulosa 11.0 

Las condiciones que favorecen las reacciones de entrecruzamiento y ramificación son (Singh & Kumar, 2019):

- Dosis de radiación (D): en general, el grado de entrecruzamiento es directamente proporcional a la dosis, a mayor dosis de radiación es mayor entrecruzamiento.
- Atmosfera inerte: la presencia de O<sub>2</sub> (g) en el ambiente provoca radicales de oxígeno que oxidan los productos poliméricos y lo llevan a la degradación.
- Hidrógenos α: la presencia de H en posición α, es decir, contraria al grupo funcional del polímero, favorecen el entrecruzamiento debido a que es más fácil abstraer este tipo de hidrógenos que los de otro grupo funcional en esa misma posición. Incluso el grupo metilo, inhibe la formación de ramificaciones y redes.
- Presencia de grupos poco sustituidos o poco voluminosos en la cadena polimérica principal; se disminuyen los factores estéricos y repulsivos que se puedan generar.
- La morfología del homopolímero: se ha observado que el entrecruzamiento muestra una mayor formación de la red entrecruzada en la fase amorfa que en la fase cristalina. Esto se debe a que la fase amorfa posee segmentos aleatorios de libre movimiento y una estructura coloidal, lo que le permite a la matriz, la formación de radicales libres y iones que se pueden recombinar fácilmente en la formación de la red tridimensional. Por ejemplo, los elastómeros tienen mayor grado de entrecruzamiento que los termoplásticos que son más cristalinos.

Un estudio realizado por (Pérez, Burillo, & Navarro, 2023) comparó el efecto de la radiación  $\gamma$  <sup>60</sup>Co sobre películas de succinato de polibutileno (PBS) y succinato de polibuteno adipato (PBSA) hasta dosis de 400 kGy. El objetivo principal era analizar los procesos en competencia de escisión y reticulación de las cadenas poliméricas. Se demostró que ambos procesos se llevaron a cabo, pero se observó un predominio de la escisión sobre el fenómeno de reticulación. Al aumentar la dosis, aumentaba la ramificación hasta observar la formación del gel a una dosis aproximada de 100 kGy. Se pudo observar la competencia de ambos procesos mediante el análisis minucioso mediante RMN de los productos, y se demostró que aparecían nuevas especies químicas, así como variaba su cantidad con el aumento de la dosis. Las mismas especies estaban presentes en PBS y PBSA y la misma variación de especies tuvo lugar en ambos polímeros. Las propiedades térmicas se vieron afectadas por la irradiación, especialmente la temperatura de cristalización, que disminuyó

significativamente con el aumento de la dosis. Las propiedades mecánicas disminuyeron fuertemente con la irradiación y ambos polímeros se volvieron frágiles a dosis relativamente bajas. Para analizar la competencia entre escisión y entrecruzamiento, los autores utilizaron la ecuación de Charlesby-Pinner, que se utiliza para polímeros termoplásticos y se deben cumplir algunas aproximaciones; al graficar la expresión  $s+s^{1/2}$  vs  $1/D$ , y realizar un ajuste lineal de los datos, se producen líneas rectas con pendiente positiva, también las intersecciones de la recta por extrapolación brindan información.

$$s + s^{1/2} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 \mu_1 D} \quad (2)$$

Donde  $s$  es la fracción soluble,  $p_0$  es la densidad de degradación y  $q_0$  es la densidad de entrecruzamiento las cuales son deducidas junto con los valores de  $G$ ,  $\mu_1$  es el peso molecular promedio al inicio del experimento ( $M_n$ ) y  $D$  es la dosis de radiación.

En 1950, se implementó el primer proceso industrial que utilizaba radiación ionizante para realizar el entrecruzamiento de olefinas. Desde entonces, la irradiación industrial es utilizada para manufacturar: tubos y cintas termorretráctiles (memoria de forma); encapsulados industriales; espumas de olefinas; en la industria de los cables y alambres electrónicos se usa para conseguir revestimientos aislantes; en la fabricación de neumáticos para vehículos ya permite a los fabricantes disminuir el tamaño y grosor del caucho, lo que reduce los costos de materia prima y producción, por lo que el producto es más sostenible; y en la fabricación de geles e hidrogeles que reducen el peso molecular de polímeros que suelen ser usados en implantes y prótesis (Przybytniak G. , 2017).

### 5.1.3. Escisión polimérica inducida por Radiación Ionizante

La degradación polimérica ocurre cuando el polímero absorbe suficiente energía para escindir las cadenas poliméricas casi por completo; la ruptura de enlaces provoca que se pierdan muchas o todas de las propiedades del polímero original y se dice que se degrada. Los factores que favorecen los procesos de escisión de cadenas son (Negrin, Macerata, Consolati, Di Landro, & Mariani, 2018):

- Bajas dosis de radiación. La alta intensidad de energía y penetrabilidad de los rayos y conduce a una subsecuente degradación, a mayor tiempo de exposición, mayor energía transferida y se observan mayores efectos degenerativos en el material.
- La presencia de oxígeno en el proceso de irradiación promueve las reacciones de oxidación de las cadenas poliméricas a través de la reacción de los radicales carbonos centrados con el  $O_2$  (g) conducen a la formación de los radicales peroxilo correspondientes, se conoce a esta reacción como degradación oxidativa.
- La presencia de carbonos cuaternarios en la columna de la cadena polimérica promueve la escisión, pues dichos carbonos poseen menor energía de enlace. Incluso los carbonos terciarios ya presentan una importante competencia con el proceso de entrecruzamiento (O'Donnell, 1991).
- La presencia de grupos moleculares tipo éter  $-C-O-C-$  son enlaces fácilmente rotos para formar los correspondientes radicales alcoxi.
- Los polímeros en estado sólido que se encuentran conformados mayoritariamente por cadenas lineales son polímeros susceptibles a degradarse más que aquellos ramificados o reticulados (Kabanov, Feldman, & Ershov, 2009).

(Jamalzadeh & Sobkowicz, 2022) analizaron el comportamiento degradativo de 5 polímeros epóxidos comerciales diseñados para resistir condiciones de radiación y temperatura. A pesar de que la degradación se encuentra en constante competencia con el entrecruzamiento encontraron que la irradiación con rayos y degradaba principalmente los enlaces C-Fenilo, N-N, y los dobles enlaces C-C del sistema. Los efectos apreciables causados por la degradación se observan en cambios de color y en la superficie polimérica.

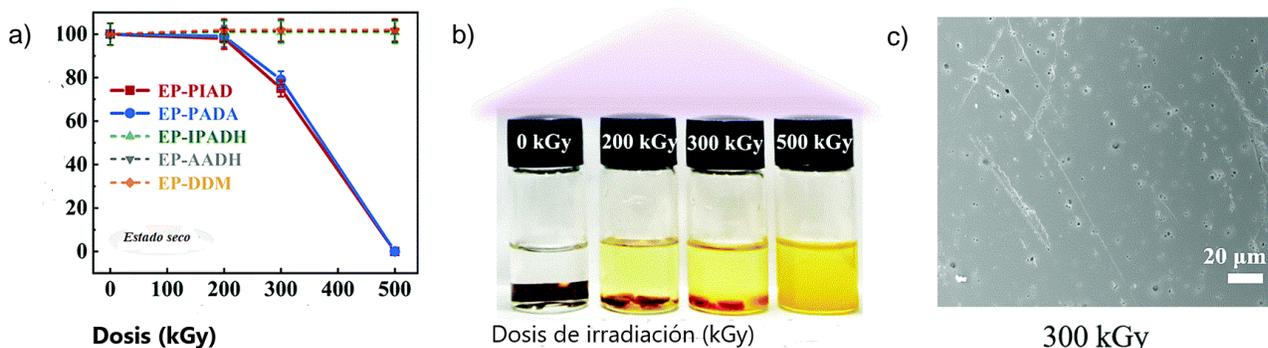


Imagen 15. Imágenes tomadas de (Jamalzadeh & Sobkowicz, 2022). a) Razón de la degradación de 5 epoxi polímeros termoestables sin disolvente de 0-500 kGy. b) Fotografías que muestran la degradación de EP-PIAD. c) Fotografía SEM (Scanning Electron Microscopy) de EP-PIAD a 300 kGy.

## 6. Materiales Inteligentes

Desde la década de 1980, los crecientes avances tecnológicos han generado interés por desarrollar los denominados materiales inteligentes, los cuales son un grupo particular de materiales que exhiben comportamientos, propiedades y características únicas. A pesar del dinámico desarrollo de estos materiales, los investigadores no han establecido una definición concreta de qué significa hablar de materiales “inteligentes” o como también se conocen materiales: estímulo-sensibles, estímulo-respuesta, adaptativos, activos, reactivos y multifuncionales (Saleh, Fadillah, & Ciptawati, 2021). Se conoce como materiales inteligentes a aquellos que son capaces de percibir un estímulo externo y en consecuencia crear una respuesta útil de diversa índole (Bogue, 2014). Esa respuesta es la que se denomina “inteligente”, aunque no se trate de una definición estricta de la palabra; dicha propiedad o propiedades son las que se aprovechan en las aplicaciones tecnológicas, industriales y científicas. Se han reportado materiales inteligentes de muy diversa composición, desde metales y cerámicos, hasta nanotubos de grafeno y polímeros en disolución, por lo que una clasificación más general se basa en la función que desempeñan:

Tabla 7. Resumen de las principales funciones de respuesta que general los materiales inteligentes.  
Adaptado de (Bogue, 2014)

<b>Función</b>	<b>Descripción</b>	<b>Ejemplo</b>
<b>Cambio de forma</b>	El material cambia de forma en respuesta a un estímulo externo como estrés o temperatura.	Polímeros con memoria de forma
<b>Autoactuación</b>	Actúan de forma automatizada en respuesta a un estímulo externo.	Materiales piezoeléctricos
<b>Autodetección</b> <b>Autodiagnóstico</b>	Permite la detección automatizada y, en ocasiones, la cuantificación. de estímulos externos Permite la detección automatizada de defectos.	Concretos inteligentes; Materiales cromo-activos; Biosensores
<b>Autorreparación</b>	Autorreparación automática de daños.	Polímeros autocurativos

## 7. Polímeros Estímulo-Sensibles

Los polímeros estímulo-sensibles, son un tipo de materiales inteligentes que contienen en su estructura polimérica: grupos moleculares, partículas, o fracciones de copolímeros con la capacidad de generar una respuesta reversible que modifica su conformación molecular y por consiguiente las interacciones del sistema por acción de algún estímulo externo o flujo de energía de naturaleza física, química o biológica (Aguilar & San Román, 2019):

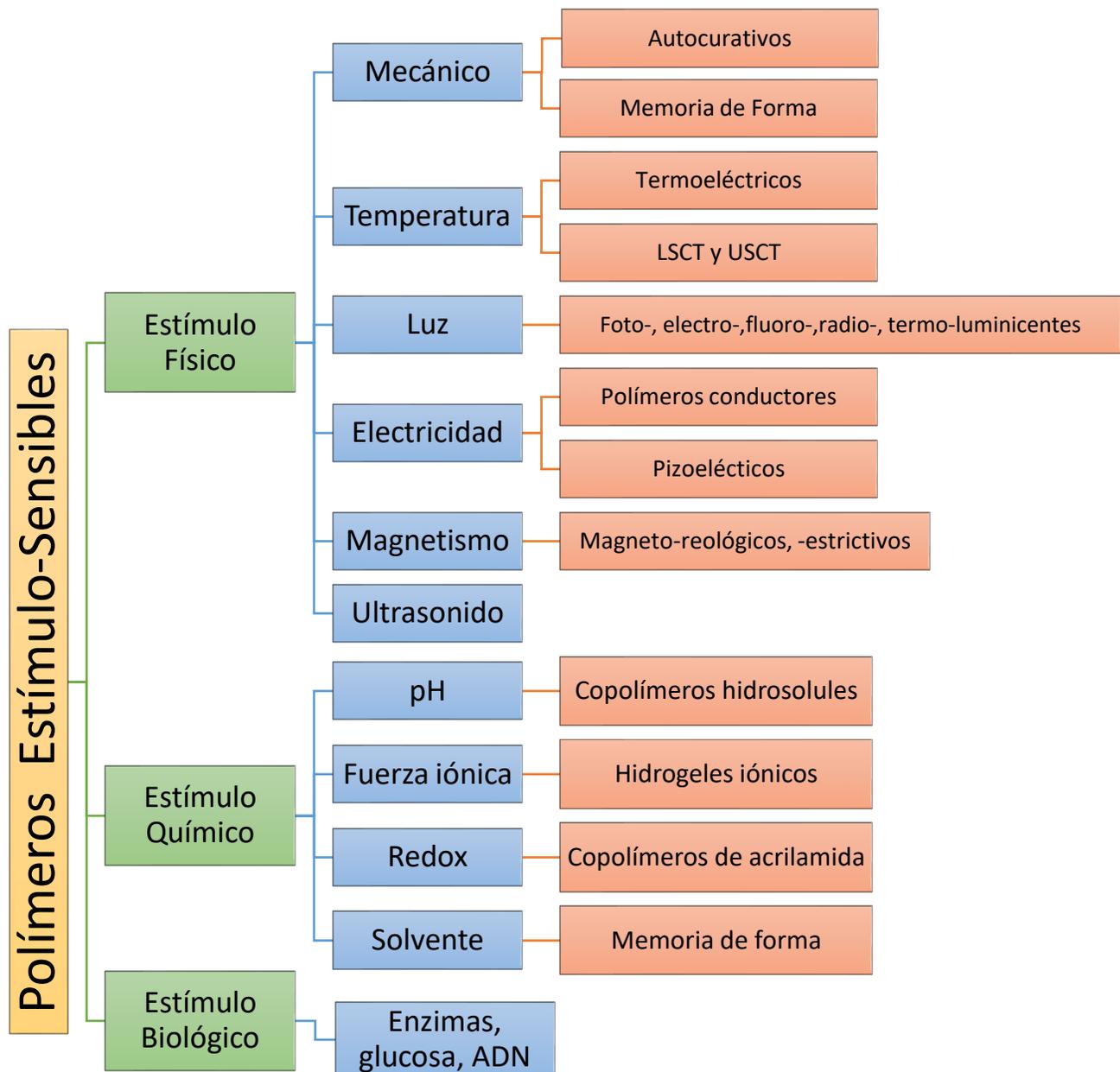


Imagen 16. Clasificación de materiales poliméricos estímulo-sensibles según el estímulo externo. Adaptado de (Glogowska, Klepka, & Dulebová, 2020)

Una de las inspiraciones en la creación de este tipo de materiales poliméricos es observar el comportamiento de sistemas biológicos en la naturaleza y como estos responden a los estímulos ambientales. El primer polímero estímulo-sensible desarrollado fue un hidrogel sensible al pH, sintetizado en 1971 por Kopecek, el autor introdujo grupos inorgánicos en la cadena principal de p-HEMA para que respondan a la variación de pH (Kopecek, 2009).

Se ha descrito que los polímeros estímulo-sensibles presentan una transición de fase (TF) en el límite del estímulo externo; resultado de esta transición y de la competencia entre fuerzas repulsivas y atractivas, el sistema polimérico sufre cambios macroscópicos reversibles en su estructura (Hajebi, y otros, 2019). Estos cambios se pueden observar ya que el material cambia de forma, volumen, se modifican sus propiedades superficiales, se modifica su solubilidad o presenta una transición de tipo sol-gel. El estímulo aplicado afecta los niveles energéticos y por lo tanto las interacciones inter e intramoleculares de tipo: Van der Waals, hidrofóbicas, puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas e interacciones por transferencia de carga. Una forma de esquematizar la transición de fase es mediante la gráfica de la respuesta al equilibrio y la aplicación del estímulo a distintos valores. Dependiendo de la forma física en la que se encuentren los polímeros estímulo sensibles, estos pueden colapsar de un estado hinchado a una forma comprimida (hidrogeles o polímeros en disolución); también pueden desagregarse al pasar a un estado de ordenamiento en disolución a dispersarse en el medio por influjo del estímulo externo.

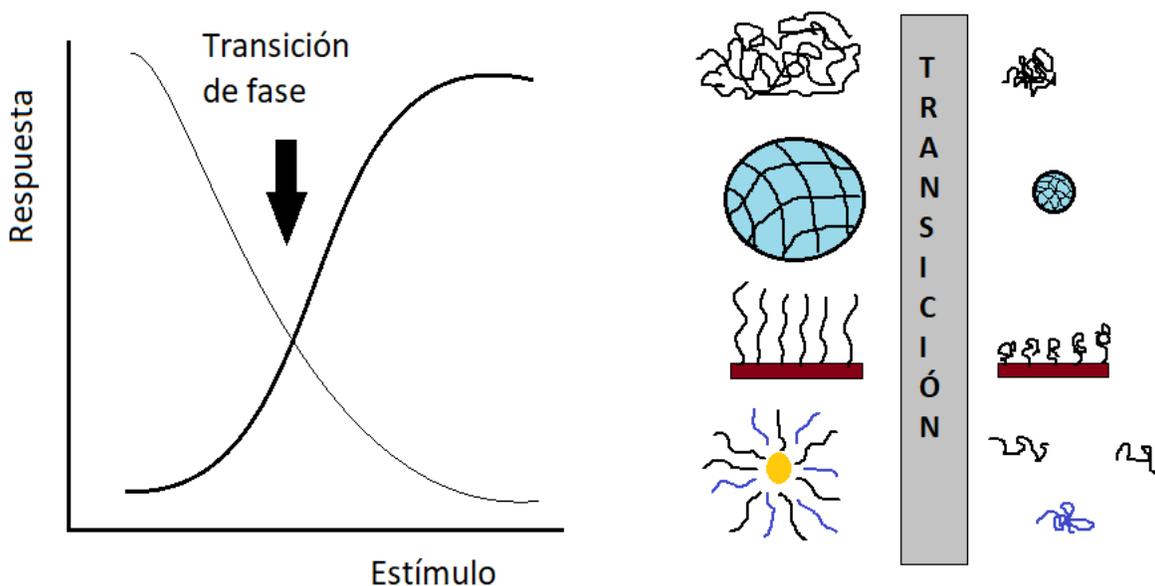


Imagen 17. Representación de la transición de fase y del cambio en el estado de conformación del sistema.

A pesar de que los polímeros estímulo sensibles han adquirido gran atención desde hace más dos décadas, una de las grandes limitaciones es su miscibilidad en disolución, al tratarse de polímeros, mezclas de polímeros y sistemas tridimensionales complejos; éstos tienden a separarse de fase, lo que limita su durabilidad y se pierden propiedades mecánicas y de enlace químico. El desarrollo de aplicaciones debe considerar la disolución de estas matrices, lo que hace difícil su implementación. En años recientes y con la síntesis de nuevos monómeros, así como la mejora en el control de las condiciones de polimerización; ha permitido que esos monómeros puedan ser utilizados como bloques de construcción con diversas funciones. Los bloques de construcción son hechos de unidades repetitivas de monómeros que contienen grupos funcionales capaces de responder de mejor forma a los estímulos (Wang, Liu, Li, & Urban, 2021).

Los polímeros estímulo-sensibles han encontrado una buena cantidad de aplicaciones dentro del área biomédica, por tal razón, los investigadores suelen utilizar matrices poliméricas sintetizadas a partir de biopolímeros para favorecer la biocompatibilidad, además de que son sustancias biodegradables. Los biopolímeros más utilizados en esta área son: celulosa, quitosano, quitina, alginato, ácido hialurónico, condroitina, proteínas como gelatina y colágeno, así como también algunos derivados de aminoácidos (Yang, y otros, 2022). Por sí solos, este tipo de biopolímeros tienden a degradarse al modular la temperatura y pH corporales, es por ello se busca mejorar su macroestructura por diversos métodos que aumenten el grado de entrecruzamiento para formar polímeros más estables. Los hidrogeles poliméricos que responden a temperatura y pH han sido ampliamente utilizados en el área de liberación controlada de fármacos y en implantes (Criado-Gonzalez, Mijangos, & Hernández, 2021).

En la ciencia de separación de compuestos se ha utilizado con éxito los polímeros estímulo-sensibles ya que se aprovecha su capacidad de absorción y desorción de moléculas en la transición de fase, con ello, lograr mayor selectividad en el proceso de separación, lo que disminuye la complejidad de eliminar contaminantes en el ambiente, en alimentos y en mezclas de componentes químicos. Se ha reportado el uso de este tipo de materiales durante los procesos de adsorción en sistemas acuosos de dos fases y en sistemas de membranas (Musarurwa & Tawanda, 2022).

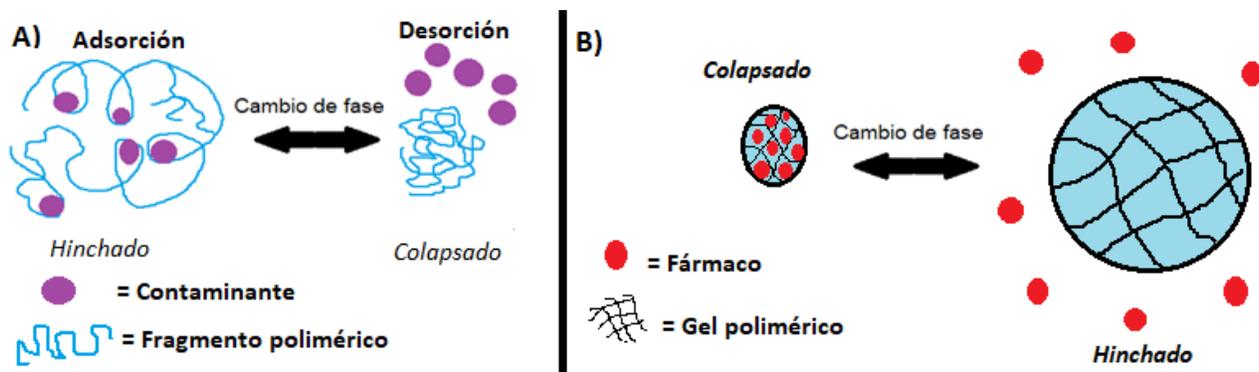


Imagen 18. A) Representación del estado de adsorción y desorción en la separación de compuestos utilizando polímeros estímulo-sensibles. B) Representación de la liberación controlada de fármacos utilizando geles estímulo-sensibles

## 7.1. Conformaciones de Polímeros Estímulo-Sensibles

La desordenada morfología de los polímeros en estado sólido es caracterizada por una microestructura amorfa hecha de largas cadenas lineales, unidas recíprocamente en puntos discretos, formando cadenas, ramificaciones y redes. Debido a la compleja interacción de cadenas entre ellas mismas, lo que implica: contracciones, deslizamientos, restricciones geométricas y estéricas; son sistemas que sufren cambios apreciables por la presión y la temperatura. El estado estructural de estos sólidos se caracteriza por fluctuaciones térmicas y su respuesta mecánica está dominado por la energía entrópica de la red o de la cadena principal, en lugar de la energía de deformación estándar, que típicamente caracteriza a los materiales cristalinos (Mukherji, Marques, & Kremer, 2022). En los sistemas coloidales, los polímeros sólidos se encuentran en tamaños de 1 nm a 1000 nm dispersos en disolución, la cantidad de interacciones que gobiernan su morfología aumenta, así mismo las propiedades típicas en los sistemas macroscópicos no son exactamente las mismas a esta escala. Este tipo de polímeros se crean en el seno de la disolución a través de mecanismos de autoensamblaje provocadas por diversas fuerzas atractivas y repulsivas (mayoritariamente hidrofílicas e hidrofóbicas); las fuerzas de atracción pueden deberse a las interacciones entre las cadenas, redes o ramificaciones del polímero con algún soluto, o con bloques de diferentes polímeros, la misma naturaleza del disolvente juega un rol importante. Los sistemas coloidales sufren cambios reversibles en la transición de fase, intercambian su afinidad, es decir que pasan de hidrofílicos a hidrofóbicos o viceversa, pueden desagregarse y se dispersarse en la disolución (Joglekar & Trewyn, 2013).

Una revisión bibliográfica de 2010 realizada por (Cohen, y otros, 2010) fue publicada en la revista Nature, los autores han descrito al menos dos grandes grupos de polímeros estímulo-sensibles según su conformación estructural básica:

1. En primer lugar se consideran las películas poliméricas delgadas 2D o bidimensionales.
2. En segundo lugar se consideran las micromoléculas poliméricas de tipo coloidal cuya estructura se encuentra dispersa en un disolvente (generalmente agua), le permiten ser apreciadas tridimensionalmente 3D. Ambos grupos tienen una gran cantidad de subtipos y diversas morfologías que ejemplifican el gran universo que componen a este tipo de materiales.



Imagen 19. Distintas morfologías tipo películas 2D y coloides en suspensión 3D en las que se pueden presentar los polímeros estímulo-sensibles. Adaptada de (Cohen, y otros, 2010)

### 7.1.1. Estructuras tipo películas poliméricas

Las películas poliméricas de injerto son formadas cuando las cadenas del injerto se enlazan covalentemente mediante diversas técnicas de síntesis a la superficie de una matriz polimérica. La superficie injertada, de tamaño nanométrico, es la que presenta las respuestas a estímulos, las cadenas injertadas presentan cambios conformacionales cuando las condiciones externas cambian y la superficie, en su conjunto, modifica sus propiedades. Un peine polimérico es aquel que presenta rigidez entre sus injertos, ya que cuando aumenta la cantidad (densidad) de estos, las moléculas del copolímero experimentan mayor repulsión entre las cadenas y se alejan de la superficie manteniéndose erguidas; mientras menos injertos haya en la superficie, las cadenas injertadas conservarán flexibilidad y se mantendrán enroscados (Weir & Parnell, 2011). Los polímeros estímulo-sensibles de tipo película poseen propiedades interesantes que les permite controlar algunas propiedades interfaciales como: mojabilidad, adhesión, adsorción de superficie, fricción, flujo y motilidad. Los tipos más comunes de películas estímulo-sensibles son:

**Películas poliméricas injertadas (copolímeros de injerto):** Son películas cuya base principal es un homopolímero al que se le injerta a su superficie por métodos químicos o por irradiación, una serie de copolímeros de algún otro polímero. Los sistemas pueden estar injertados por un tipo de monómero o por más distintos monómeros, cuyas distintas naturalezas de cada cadena monomérica confiere diferentes comportamientos y propiedades a todo el sistema. Los sistemas de injerto en bloque, los cuales se componen por un segundo monómero que se enlaza a la parte terminal de la primera cadena injertada. El comportamiento de las cadenas injertadas se debe a la fuerte repulsión entrópica entre las cadenas de polímeros en la monocapa saturada, también a las fuerzas de estiramiento y contricción de las cadenas. Otro aspecto es la interacción con el disolvente; en los copolímeros en bloque este factor se ve intensificado cuando la afinidad del disolvente es muy diferente para cada bloque. La combinación de diferentes bloques poliméricos da como resultado un amplio rango de conmutación de propiedades según predomine uno u otro bloque, la superficie se comportará de una u otra forma, inclusive puede quedar en un estado intermedio (Cohen, y otros, 2010).

**Películas interpenetradas**, se componen por la mezcla de polímeros cuyas redes entrecruzadas se combinan interfacialmente dando como resultado un compuesto fusionado, cuyas propiedades son una combinación de ambos polímeros originales. Las películas entrecruzadas presentan la capacidad de responder a estímulos diversos, la complejidad radica en entremezclar exitosamente las redes de ambos polímeros.

**Películas tipo LbL** (layer by layer): son un sistema de ensamblajes interfaciales entre películas poliméricas entrecruzadas y otros componentes. A la matriz polimérica principal se le depositan: otras capas poliméricas, nanopartículas, coloides, polielectrolitos y biomoléculas. Las capas secundarias permanecen unidas superficialmente a través de interacciones de tipo Coulomb, puentes iónicos, puente de hidrógeno, e interacciones polares. Se crean a partir de cuatro métodos: inmersión de la matriz en disolución de la partícula que se desea precipitar, aplicación de espray, recubrimiento por centrifugación y cepillado (Criado-Gonzalez, Mijangos, & Hernández, 2021).

### 7.1.2. Estructuras poliméricas tipo coloidal

Las estructuras tipo coloidal refieren su clasificación a que se trata de sistemas conformados por dos fases: la fase sólida-dispersa está compuesta por las partículas del polímero (de tamaño nm y  $\mu\text{m}$ ) en cantidades muy pequeñas que se encuentran dispersas en la fase líquida-fluida. Debido a las interacciones y movimientos propios del disolvente, los polímeros estímulo-sensibles de este tipo, han sido descritos en conformaciones muy diversas, además, son sistemas de que se pueden autoensamblar en el seno de la disolución al agruparse mediante enlaces o interacciones débiles.

**Nanogeles poliméricos:** Son estructuras de tipo red entrecruzada a escala micrométrica y manométrica en forma de partículas en disolución. El polímero presenta interacciones dentro y fuera donde el disolvente coexiste. Este tipo de estructuras pueden contener núcleos de distinta naturaleza sólidos o líquidos, ya sea en su interior o pueden estar huecos, también se pueden agregar en capas de cadenas o redes distintos polímeros. En 1958 Danno preparó hidrogeles de polialcohol vinílico reticulados mediante irradiación  $\gamma$ , desde entonces la escala de este tipo de estructuras se ha reducido considerablemente.

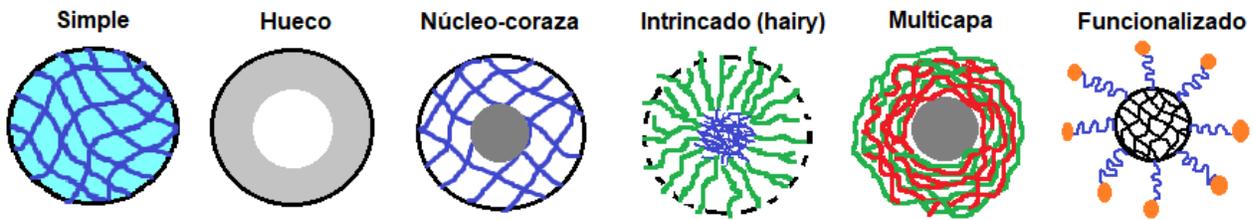


Imagen 20. Distintas estructuras representativas de nanogeles

**Micelas:** Estructuras poliméricas de autoensamblaje en disolución que se forman y reordenan in situ en el seno de la disolución, su tamaño es de 5 a 100 nm. Comprenden de un núcleo hidrofóbico rodeado por cadenas poliméricas de naturaleza hidrofílica que se mantienen unidas por enlaces débiles (Joglekar & Trewyn, 2013).

**Capsulas y vesículas:** Estructuras híbridas de autoensamblaje con mayor complejidad, pueden poseer un núcleo sólido, líquido o puede formar parte del disolvente, a partir del cual se agregan y enlazan las cadenas poliméricas a su alrededor en varias capas, formando estructuras secundarias. Este tipo de estructuras ha llamado la atención debido a su abrupta respuesta a pequeños estímulos. Cuando se utiliza un polímero termosensible como segmento hidrofóbico, por encima de la LCST, se forma una estructura tipo globular debido a la interacción hidrofóbica con las cadenas de polímero sin hidratar (Yang, y otros, 2022). Las vesículas o polisomas son estructuras esféricas en las que un compartimiento acuoso está atrapado dentro membrana bicapa hecha de bloques de polímeros anfifílicos; estas conformaciones tiene la ventaja de presentar mayor firmeza y estabilidad, también poseen propiedades de membrana permeables, por lo que pueden transportar compuestos hidrofílicos e hidrofóbicos como genes, proteínas, medicamentos anticancerígenos y antiinflamatorios, entre otros, lo que los convierte en buenos candidatos para muchas aplicaciones en el área farmacológica (Reddy, 2021).

**Estructuras núcleo-coraza (core-shell):** La coraza está conformada por cadenas, redes o agregados poliméricos. Los núcleos son de naturaleza diversa, se han reportado, por ejemplo: metales, óxidos metálicos, sales, arcillas, polímeros, líquidos, gases e inclusive estructuras biológicas. Las propiedades responsivas suelen deberse a las propiedades tanto del núcleo como de la coraza (Contreras-Garcia, Burillo, & Bucio, 2012).

## 7.2. Fragmentos responsivos en Polímeros Estímulo-Sensibles

La respuesta aparente a los estímulos implica que el sistema polimérico modifique su volumen, algunas de las causas pueden ser: modificaciones conformacionales, alteraciones en el giro molecular, cambios de solubilidad, aumento en los estados de agregación y disgregación, escisión de enlaces reversibles o irreversibles, interacciones entre cadenas, difusión interna y otros procesos que pueden ser o no ser reversibles, ya que algunos autores han reportado materiales estímulo-sensibles que no son capaces de regresar a su estado original, por ejemplo algunos polímeros con memoria de forma, sensores que se degradan y algunos materiales autocurativos (Siyang & Urban, 2023).

### 7.2.1. Respuesta a la presión

Un estímulo que modifica fácilmente la conformación estructural de los polímeros responsivos es la presión, debido a que el estado de agregación de estos materiales también depende de dicho factor. Sin embargo, existen pocos reportes de polímeros sensibles a presión o estrés, esto se debe a la dificultad experimental de crear sistemas lo suficientemente estables que resistan la modificación estructural debida a la fuerza externa; los polímeros estímulo-sensibles suelen degradarse a altas presiones, lo que imposibilita que recobren su conformación original. Uno de los métodos a los que han recurrido algunos investigadores es usar fluidos supercríticos como disolventes de algunos polímeros, ya que estos resisten altas presiones y mejoran su solubilidad (Hashidzume & Harad, 2013).

### 7.2.2. Respuesta a la temperatura

Los polímeros estímulo-sensibles más comunes y desarrollados en la actualidad son aquellos sensibles a la temperatura. Esto se debe principalmente a que todos los eventos químicos y físicos proceden de estados térmicamente estables; además, todos los materiales se activan bajo el influjo de la energía térmica y sus estados de agregación depende mayoritariamente de este factor. Cuando la temperatura externa cambia, el sistema polimérico se modifica, permitiendo alteraciones en la conformación estructural y mejora la movilidad de las interacciones del disolvente (Mukherji, Marques, & Kremer, 2022).

Los polímeros termosensibles presentan una temperatura de transición de fase en la cual se produce un cambio drástico en la solubilidad del sistema, ya que se provoca una brecha de miscibilidad en el diagrama de fases de la mezcla binaria polímero/disolvente provocada por los cambios de hidrofiliidad e hidrofobicidad del sistema. Se pueden clasificar estos polímeros según si presentan LCST o si presentan UCST. En los sistemas LCST el polímero es miscible con el disolvente siempre que la temperatura se mantenga por debajo de la temperatura de transición de fase, mientras que por encima de esta temperatura se forman dos fases inmiscibles, una diluida y otra concentrada. Por otro lado, los polímeros con UCST muestran un comportamiento dual, produciéndose una separación de fases al enfriarse por debajo de la temperatura de transición de fase. La deshidratación de la fase polimérica se debe a que las interacciones polímero-polímero se favorecen termodinámicamente y se acompaña de un colapso e hinchamiento de las cadenas o redes poliméricas (Sponchioni, Palmiero, & Moscatelli).

En el caso de los hidrogeles, estos modifican su grado de hinchamiento cuando se contraen o expanden instantáneamente a una temperatura específica. Son sistemas formados por cadenas macromoleculares compuestas de grupos hidrofóbicos (alquilo) y por grupos hidrofílicos (carboxilo, hidroxilo, y derivados de amidas). La relación entre los grupos hidrofóbico e hidrofílicos puede modificar la temperatura de transición de fase y la estructura final del hidrogel. Los geles termosensibles pueden ser divididos en dos grupos: hidrogeles expandibles por calor e hidrogeles contraíbles por calor (Yang, y otros, 2022).

El polímero termosensible que más se ha estudiado es la poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm), debido a que presenta una LCST de 32.9°C que puede ser alterada a temperatura ambiente y a temperatura corporal para dos aplicaciones de gran relevancia: utilizándola como quimio-sensor y en la liberación controlada de medicamentos. Moléculas similares o derivadas de PNIPAm son utilizadas para ser adheridas a la matriz polimérica; este tipo de moléculas provocan que, al aumentar la temperatura del sistema por encima de la LCST, las cadenas de copolímero experimenten una transición de fase de un estado solvatado y extendido a una conformación compacta y globular. Esta transición puede ser controlada termodinámicamente al ajustar la composición del polímero o por añadir monómeros al sistema de naturaleza hidrofílica o hidrofóbica (según sea el caso) para disminuir o aumentar la LCST (Wei, Gao, Lia, & Serpe, 2017).

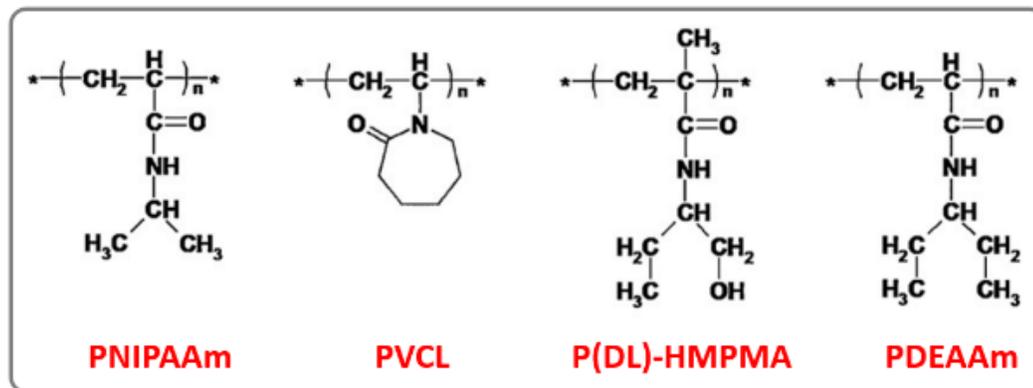


Imagen 21. Estructuras simplificadas de polímeros sensibles a temperatura. Tomada de (Ku, 2021)

### 7.2.3. Respuesta a cambios de pH

Los polímeros sensibles a pH se basan en monómeros que contienen grupos ionizables de ácidos o bases débiles, los más comunes son los derivados de ácidos carboxílicos, o los derivados de aminas. Estos grupos presentan estados de protonación y deprotonación por cambios en el pH del medio, lo que genera la respuesta conformacional (Gillies, 2019). Existen diversas respuestas de estado observables en los sistemas de este tipo, el estímulo puede causar floculación, colapso o contricción de la cadena y precipitación de homopolímeros. La respuesta a pH también puede provocar que las cadenas de polímeros en disolución se agrupen para formar estructuras de autoensamblaje, como sucede en la formación de micelas, geles, vesículas. Los copolímeros en bloque, ramificados y en estrella que tienen sensibles que muestran comportamientos tensioactivos. Los hidrogeles y dendrímeros muestran hinchamiento y deshinchamiento por el cambio de las condiciones de pH en la disolución. Inclusive las superficies poliméricas de tipo película han mostrado cambios en las superficies de tipo iónicas y se ha observado la formación de capas finas o gruesas mediante el cambio de pH (Kocak, Tuncer, & Bütün, 2016).

Un gel polimérico sensible a pH sufre modificación en su grado de hinchamiento por consecuencia de la disociación de grupos amino, carboxílicos y ácidos sulfónicos al modificar el pH del medio. Estos sistemas se pueden dividir en dos grupos: los geles poliácidos y los geles polibásicos. Los geles poliácidos son geles formados por el entrecruzamiento de monómeros tipo carboxilo, por ejemplo, ácido acrílico y ácido metacrílico son los más comunes. Cuando el pH de la disolución es mayor a la constante

de ionización (pK), los grupos carboxilo del sistema pierden sus H<sup>+</sup> y se disocian provocando el hinchamiento del sistema. Cuando el pH de la disolución es menor al pK, los grupos básicos de los monómeros de las cadenas poliméricas son capaces de aceptar H<sup>+</sup>, lo que causa que la presión osmótica del sistema aumente y por consiguiente el gel se expanda (Pang, Xiao, Leung, Hua, & Xu, 2016).

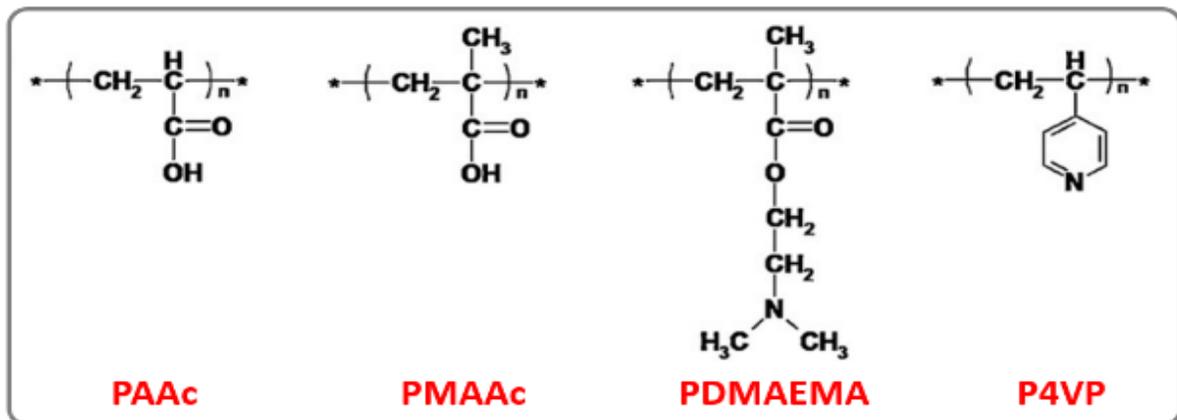


Imagen 22. Estructuras simplificadas de polímeros sensibles a pH. Tomada de (Ku, 2021)

#### 7.2.4. Respuesta a luz visible y UV

Los polímeros fotosensibles contienen partículas o grupos moleculares fotoresponsivos con la capacidad de cambiar las propiedades moleculares del sistema como son: la polaridad, anfifilicidad, quiralidad, la carga (si poseen), y por supuesto la conformación estructural. Un grupo cromóforo común son aquellos derivados de azobenceno, el cual se isomeriza de su forma cis a su forma trans por efecto de la luz visible; así como también puede isomerizarse reversiblemente de su forma trans a la forma cis bajo irradiación con luz UV. Otro grupo importante son los derivados de cinamato, con la propiedad de dimerizarse por influjo de la radiación electromagnética de onda corta (Ku, 2021). Al integrar estos cromóforos en diferentes posiciones del sistema polimérico se obtienen diversos tipos de polímeros fotosensibles como los polímeros conjugados de cadena principal y lateral, homopolímeros, polímeros, copolímeros en bloque, dendrímeros, polímeros supramoleculares e hidrogeles (Cui & Del Campo, 2014). Los hidrogeles fotosensibles contienen en su estructura de red tridimensional a cromóforos que, al ser iluminados, modifican la geometría y el momento dipolar del grupo fotosensible, lo que provoca la contracción y expansión del gel.

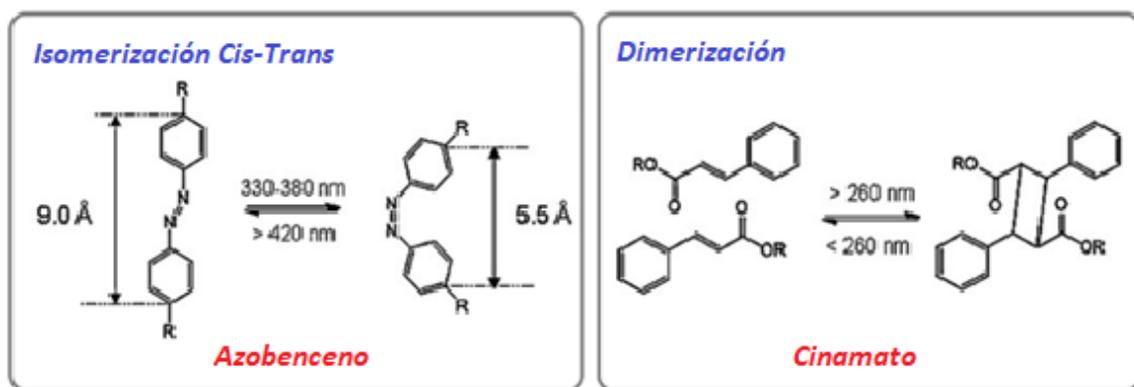


Imagen 23. Estructuras moleculares de los dos principales grupos moleculares sensibles a luz visible y UV. Tomada de (Ku, 2021)

### 7.2.5. Respuesta a campo magnético

Los geles sensibles a campo magnético han sido dopados por partículas magnéticas que responden a la interacción de un campo magnético externo. Se han reportado partículas magnéticas derivadas de óxidos de hierro, cobalto y níquel; estas partículas absorben las ondas electromagnéticas y generan calor, lo que conduce a que el sistema modifique su estructura por expansión-contracción (Zhang, Wang, Wen, Zhong, & Zhao, 2020).

### 7.2.6. Respuesta a impulsos eléctricos

Los polímeros que responden a la influencia de energía eléctrica básicamente convierten la energía eléctrica en energía mecánica, lo que modifica la conformación estructural del polímero. Este tipo de materiales responden de dos maneras, ya sea electrónicamente impulsado por un campo eléctrico o por influjo de la movilidad o difusión iónica. La matriz polimérica de estos sistemas suelen ser elastómeros y polímeros dieléctricos, ya que muestran resistencia a este tipo de estímulo. Los polímeros sensibles a campo eléctrico responden rápidamente al estímulo y soportan alta densidad de energía mecánica, pero requieren altos voltajes para funcionar 100-1000 V. Los polímeros sensibles a iones suelen utilizarse como: conductores en disolución, geles de polielectrolitos y polímeros iónicos de compuestos metálicos; estos materiales funcionan a voltajes bajos de 1 a 3 V, exhiben una baja eficiencia de acoplamiento electromecánico y una respuesta lenta al estímulo (Ahn, Kasi, Kim, Sharma, & Zhou, 2008).

Los geles sensibles a campo eléctrico están compuestos básicamente por materiales polielectrolíticos como son: politiofeno, polipirrol y polianilina; estos pueden convertir el campo eléctrico a energía mecánica y eléctrica. Se suelen preferir geles altamente porosos que permitan que dicha fuerza logre colapsar al gel. La eficiencia del sistema polimérico en la transformación de energía es incrementada con la densidad de carga del campo (Rinoldi, Lanzi, Fiorelli, Nakielski, & Pierini, 2021).

### 7.2.7. Respuesta a moléculas biológicas

Se consideran como polímeros sensibles a moléculas biológicas a aquellos hidrogeles y coloides que interaccionan con moléculas de naturaleza propiamente fisiológica, entre los casos reportados se encuentran moléculas como glucosa, enzimas, antígenos y ADN, (Yang, y otros, 2022). Los hidrogeles que responden a glucosa son utilizados en el tratamiento de la diabetes, ya que estos sistemas poliméricos que pueden ser adheridos al cuerpo humano para controlar los niveles de glucosa en la sangre al reaccionar y funcionar como un biosensor que reacciona en referencia a la cantidad de la glucosa.

### 7.3. Métodos de Síntesis química

Resultado de la búsqueda de información de polímeros estímulo-sensibles, se ha observado que la gran mayoría de estos polímeros son sintetizados por métodos de polimerización química, se pueden mencionar algunos de los métodos encontrados, ya sea para generar copolímeros de injerto o redes entrecruzadas:

- Polimerización por radicales libres; los polímeros se forman por adición sucesiva de monómeros, utiliza una gran variedad de moléculas iniciadoras como son: peróxidos, azoderivados, alquilos metálicos, entre otros, los cuales provocan la formación de radicales monoméricos expandiendo la cadena (Ivanov, 2021).
- Polimerización por transferencia de átomo (ATRP); utiliza un aluro de alquilo como iniciador y emplea un metal de transición como catalizador para generar electrones.
- Polimerización con apertura de anillo (ROMP); consiste en romper los enlaces de lactomas y lactamas para formar estructuras de cadena abierta y generar polímeros.

- Polimerización mediante aniones o cationes; un iniciador de tipo catión o anión, transfiere su carga a un monómero de tipo (donadores de electrones) alqueno o heterocíclico que inician la reacción en cadena (Carraher, 2013).
- Polimerización por condensación; consiste en la formación de copolímeros, ya que necesita de dos monómeros con grupos funcionales distintos.

Tabla 8. Algunos ejemplos de síntesis de polímeros estímulo-sensibles mediante métodos químicos

Tipo/ referencia	Reacción sintetizada	Condiciones	Resultado
<b>Copolimerización aleatoria/ (Kuo, y otros, 2023)</b>	N-isopropilacrilamida (NIPAm) + 4 monómeros: HEAA HEMA, DEAEMA, DMAEMA	Iniciador: AIBN Disolvente: 1,4-dioxane Tiempo: 24h Temperatura: 70°C Atmosfera: N <sub>2</sub>	Mezcla de 4 copolímeros termo-sensibles P(NIPAm-HEAA), P(NIPAm-HEMA), P(NIPAm-DEAEMA), P(NIPAm-DMAEMA)
<b>Copolimerización por radicales libres/ (Tuan &amp; Phuong, 2023)</b>	1. (NIPAm) + Acido acrílico (AAc) 2. p(NIPAM-co-AAc) + DEA	Iniciador: APS Disolvente: H <sub>2</sub> O Acelerador: TEMED Tiempo: 2h Temperatura: 0°C Atmosfera: N <sub>2</sub>	2. Hidrogel semi-interpenetrado p(NIPAM-co-AAc)/pDEA
<b>Calentamiento (Shikhani, Atassi, &amp; Tally, 2023)</b>	1. Alginato de sodio + Calor + poliacrilato de sodio 2. Calor + Polivinilpirrolidona (PVP)	Iniciador: APS Disolvente: H <sub>2</sub> O Temperatura: 20°C	1. NaAlg-g-poli(AA) 2. Hidrogel: PVP/NaAlg-g-poli(AA)

HEAA: hidroxietil acrilamida; HEMA: 2-hidroxietil metacrilato; DEAEMA: 2-(dietilamino) etilmetacrilato; DMAEMA: 2-(dimetilamino) etilmetacrilato. AIBN: azobisisobutironitrilo; APS: Persulfato de amonio; TEMED: tetrametiletilenediamina; DEA: dietilacrilamida

En cuanto a los métodos convencionales de síntesis de geles se encuentran los siguientes métodos: Polimerización de monómeros en fase homogénea o en microgotas; técnicas fotolitográficas; y la más frecuente es la polimerización por precipitación, en este método todos los precursores son disueltos en agua, se eleva la temperatura entre 50-70°C para iniciar la propagación de monómeros, así como la ramificación y formación de la red, los polímeros precipitan en la disolución al alcanzar cierto grado de polimerización que es determinado por reactivo limitante (Pich & Richtering, 2010).

## 7.4. Síntesis de copolímeros de injerto mediante Radiación Ionizante

Se ha demostrado que la radiación ionizante es útil para la síntesis de polímeros estímulo-sensibles; en este método se logra funcionalizar la superficie polimérica con injertos que responden a estímulos (Pino-Ramos, y otros, 2016). El proceso de irradiación consiste en colocar el sustrato polimérico debajo de la fuente de radiación, generalmente haz de electrones o rayos  $\gamma$ ; la radiación ionizante emitida penetra la superficie y cuerpo del polímero, como consecuencia se producen radicales disponibles a reaccionar con algún monómero de distinta naturaleza (Ashfaq, y otros, 2020). Para una irradiación a pequeña escala, los sustratos poliméricos se encierran en una bolsa protectora y se les elimina el oxígeno, la muestra se coloca sobre un transportador para ser llevadas automáticamente hasta la fuente de radiación. La dosis de radiación, la dosis absorbida y la tasa de dosis se pueden ajustar seleccionando la distancia y el tiempo de irradiación adecuados (Ishihara, Asai, & Saito, 2020). Se han descrito tres métodos generales para realizar el injerto:

**Método directo:** El sustrato polimérico es sumergido en una disolución de monómero que se desea injertar, ambos son expuestos a radiación ionizante. La superficie polimérica es activada por la formación de radicales libres en la cadena principal del polímero, a su vez, dichos radicales inician las reacciones de polimerización de los monómeros en la superficie polimérica (Pino-Ramos, y otros, 2016). Después del proceso de iniciación se lleva a cabo la propagación de las cadenas monoméricas, el proceso puede continuar hasta la recombinación entre macrorradicales y con ello detener el crecimiento de la cadena, o hasta que se supere un límite de injerto. Cabe mencionar que se puede producir reacciones en competencia que favorezcan la homopolimerización monomérica, lo que puede conducir a limitar el rendimiento de la reacción, por tal motivo se suelen añadir inhibidores radicalarios a la disolución que detengan el crecimiento (Sharma, Jha, Agarwal, & Sinha, 2023).

**Método de preirradiación oxidativa:** El sustrato polimérico es primeramente irradiado en presencia de aire u oxígeno, con ello se busca formar peróxidos o hidroperóxidos producto de la oxidación de los radicales alquilo. Posteriormente, se agrega el monómero, se elimina el  $O_2$  (g), se sella y se procede a aumentar la temperatura para que los peróxidos se descompongan en radicales alcoxi e hidroxil según del tipo de peróxido donde provengan.

Los radicales peróxidos e hidroperóxidos inician el proceso de polimerización del monómero, en este proceso se desprecia la formación de homopolímero, ya que la polimerización no es generada por la radiación, si no por el calor (Xu, Wan, & Huang, 2009).

**Método de preirradiación:** Se irradia la matriz polimérica para la formación de los radicales de cadena, las condiciones deben ser en atmosfera inerte o vacío para evitar la oxidación del polímero. Los radicales alquilo deben ser formados en gran cantidad para iniciar el proceso de polimerización con el monómero, por lo que se requieren altas tasas de dosis de radiación para que el proceso favorezca la formación del producto injertado. Dependiendo de la reactividad del monómero, se puede favorecer la formación y aumentar el rendimiento del injerto al aumentar la temperatura (Ishihara, Asai, & Saito, 2020).

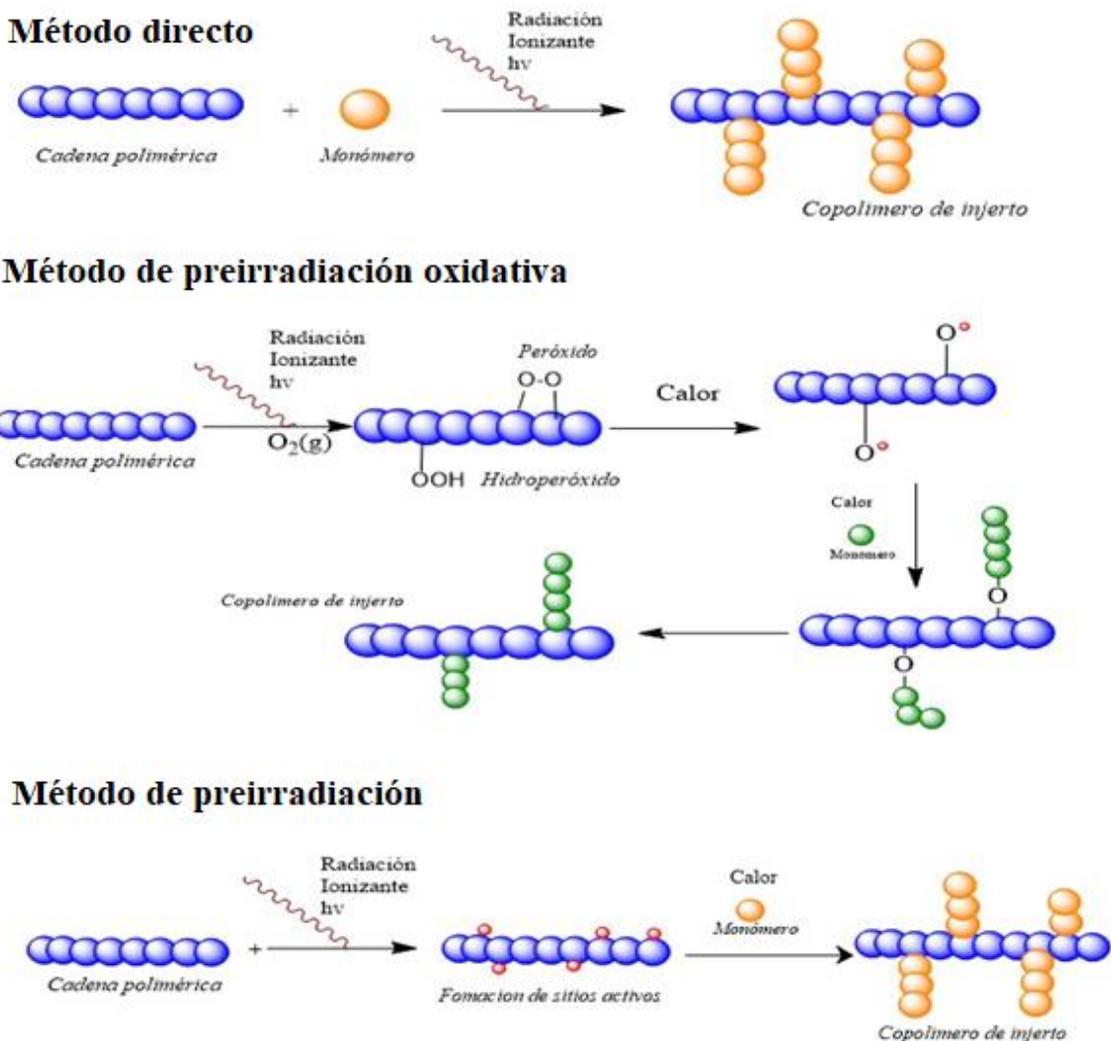


Imagen 24. Representación esquemática de 3 métodos principales de síntesis de copolímeros de injerto mediante radiación ionizante.

Para determinar el rendimiento de la reacción de copolimerización de injerto se usa un parámetro denominado GY (grafting yield):

$$GY = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times 100 \quad (3)$$

Donde  $m_f$ =peso final del injerto y  $m_i$ =peso inicial de la matriz polimérica.

## 7.5. Síntesis de nanopartículas poliméricas mediante Radiación Ionizante

La primera síntesis radioquímica de un hidrogel fue realizada por (Schnabel & Borgward, 1969), en la que una disolución diluida de óxido de polietileno (PEO) fue irradiada por rayos  $\gamma$  y  $^{60}\text{Co}$ , desde entonces, los hidrogeles se han sintetizado en tamaños micro y nanométricos. Un polímero entrecruzado es típicamente insoluble por lo que el análisis de la fracción insoluble del polímero (gel) y la fracción soluble (sol) es un paso importante para determinar qué polímero puede ser o no entrecruzado por radiación ionizante. Típicamente un micro o nanogel es sintetizado a partir de realizar la combinación de las reacciones de polimerización y de entrecruzamiento en una disolución tipo emulsión; las desventajas de este método es que se necesitan métodos de purificación del gel formado para remover especies como: monómero sin reaccionar, agente entrecruzante, iniciadores, catalizadores, etc., especialmente cuando se requieren para usos biomédicos (Gerlach & Arndt, 2010).

En general los procesos de síntesis mediante radiación ionizante pueden iniciarse si parten de: monómeros en disolución que conducen a la polimerización y entrecruzamiento in situ; o de cadenas poliméricas que requieren un agente entrecruzante. Dependiendo de la concentración y de la dosis de irradiación se pueden producir dos tipos reacciones: La irradiación de una disolución polimérica diluida conduce al entrecruzamiento intramolecular y a la formación de partículas de tamaño menor a un micrómetro nanogeles o coloides congelados; mientras que las dosis de irradiación se suelen realizar con un pulso intenso de haz de electrones y tiempos en el rango de segundos; para dosis bajas de radiación el fenómeno de ramificación predomina (Pich & Richtering, 2010).

Al aumentar las tasas de dosis de radiación se producen las reacciones intermoleculares entre las partículas entrecruzadas previamente, sin embargo, a bajas dosis también se puede producir el entrecruzamiento entre las cadenas ramificadas del polímero en

disolución. Consecuentemente, al continuar irradiando la muestra los fenómenos de formación de enlaces intra e intermoleculares se continúan llevando cabo, lo que conduce a la formación de estructuras tipo micelar o inclusive complejos interpoliméricos. Las capsulas y estructuras tipo nucleo-coraza suelen formarse utilizando un primer método de micelización que atrae las cadenas poliméricas a un núcleo líquido o sólido, para posteriormente ser irradiadas, lo que producirá que las cadenas circundantes sufran reacciones de ramificación y/o entrecruzamiento (Krahl & Arndt, 2010).

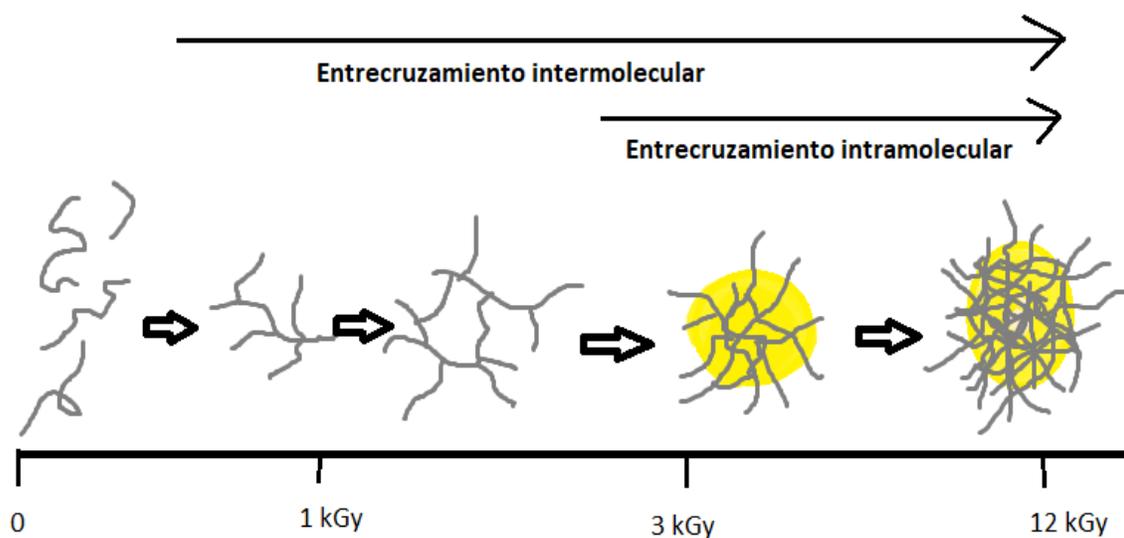


Imagen 25. Representación de la formación de un microgel al variar la dosis de radiación  $\gamma$ . Adaptado de (Krahl & Arndt, 2010)

Uno de los métodos más concurrenciosos en la síntesis de nanogel por radiación ionizante es el uso que utiliza el pulso de irradiación. Esta técnica consiste en irradiar muestras en disolución acuosa, las cuales son puestas en contacto a través de un sistema de bombeo que comunica la disolución con el haz de electrones acelerados lineal. La atmosfera suele saturarse con un gas inerte y la radiación inicia las reacciones que provocan ramificación y entrecruzamiento de las cadenas poliméricas entre y desde las partículas de gel en disolución contenida en un recipiente de cuarzo. Al variar el pulso de irradiación a través del tiempo de exposición, se logra modificar a conveniencia la partícula de gel, según se requiera. Lapsus menores a un segundo favorecen el entrecruzamiento intermolecular, mientras que lapsus mayores a un segundo favorecerán las reacciones inter e intramoleculares. Mediante este método se favorece el entrecruzamiento intramolecular de partículas disueltas de polímeros con alto peso molecular (Kuckling, Arndt, & Richter, 2009).

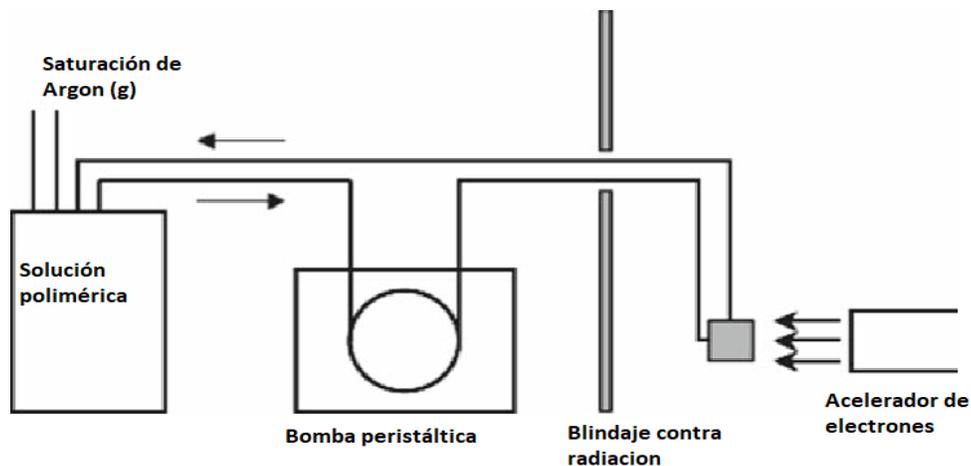


Imagen 26. Esquema representativo de la configuración del sistema de irradiación por pulso de haz de electrones a muestras líquidas poliméricas. Adaptado de (Kuckling, Arndt, & Richter, 2009)

Un estudio de (Schmidt, Querner, & K.F, 2003) es útil para representar una tendencia general en la síntesis de partículas de gel poliméricas estímulo-sensibles. Los autores encontraron que en la síntesis de poli vinil metil éter (PVME) que a bajas concentraciones y al aumentar la temperatura de irradiación, las partículas estaban más disueltas en la disolución y se favorecía la formación de las partículas de micro o nanogel. Mientras que a altas concentraciones y temperaturas de irradiación se favorecía la formación de un gel altamente poroso y entrelazado. Mientras que a altas concentraciones de polímero y baja temperatura de irradiación se favorece la formación de la red homogénea.

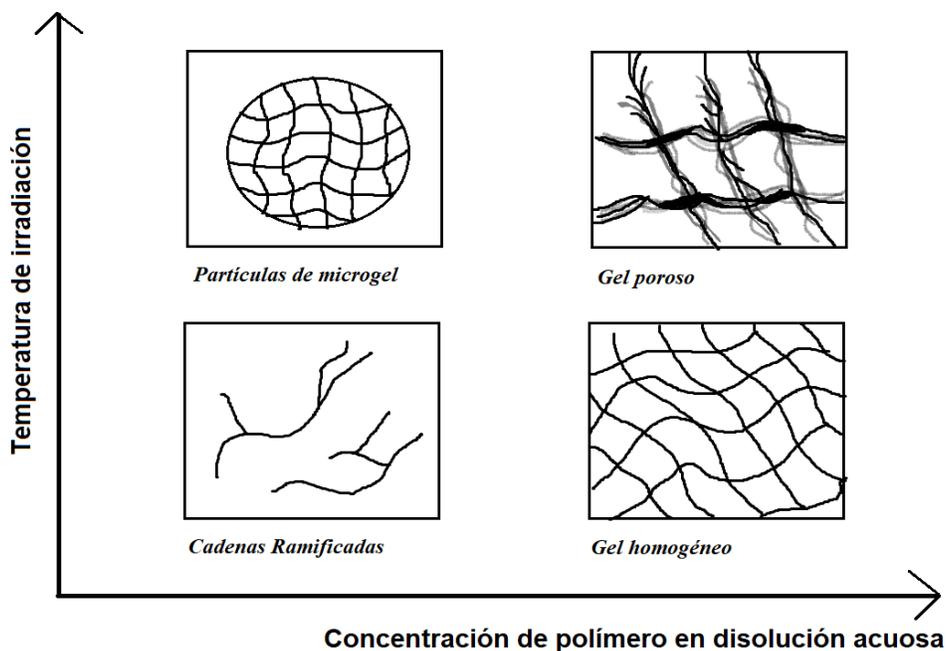


Imagen 27. Esquema representativo de las tendencias generales según los parámetros de concentración y temperatura de irradiación en la síntesis de hidrogeles. Adaptado de (Schmidt, Querner, & K.F, 2003)

## 7.6. Polímeros termosensibles sintetizados mediante Radiación Ionizante

Los investigadores (Mohamad, Aguié-Béghin, Kurek, & Coqueret, 2022) realizaron la copolimerización de injerto del monómero termosensible PNIPAAm sobre celulosa microcristalina (MMC) mediante radiación ionizante proveniente de un acelerador de electrones lineal; además realizaron la síntesis mediante los métodos: directo, preirradiación y preirradiación oxidativa. Para lograrlo, prepararon disoluciones en agua desionizada de PNIPAAm (0.1 M, 0.5 y 1.0 M), estas fueron purgadas con  $N_2$  (g) durante 15 min. En el método directo, colocaron 0.5 g de MMC junto con 25 mL de la disolución de monómero y se impregno el tubo con Ar (g) durante 30 min antes de ser sellado, el tubo fue irradiado a dosis de 10 y 25 kGy durante 6 s. En el método de preirradiación, la muestra de MMC fue irradiada previamente dentro de un tubo sellado, las dosis de radiación fueron de 10, 25 y 50 kGy durante 6 s, posteriormente al sistema se le agregó la disolución de monómero mediante una jeringa aislada de la atmosfera. En el método de preirradiación oxidativa la muestra de MMC fue colocada dentro de una bolsa y se irradió en presencia de aire a las mismas dosis, posteriormente se trasladó a un tubo que contenía la disolución con el monómero para iniciar las reacciones de descomposición redox y se agitó a  $10^4$  rpm durante 15 min. Los autores concluyen que el grado de injerto del polímero puede controlarse mediante la dosis de irradiación (máximo valor a 50 kGy), la concentración de monómero (1.0 M), la temperatura de reacción ( $27\text{ }^\circ\text{C}$ ) y el tiempo de reacción.

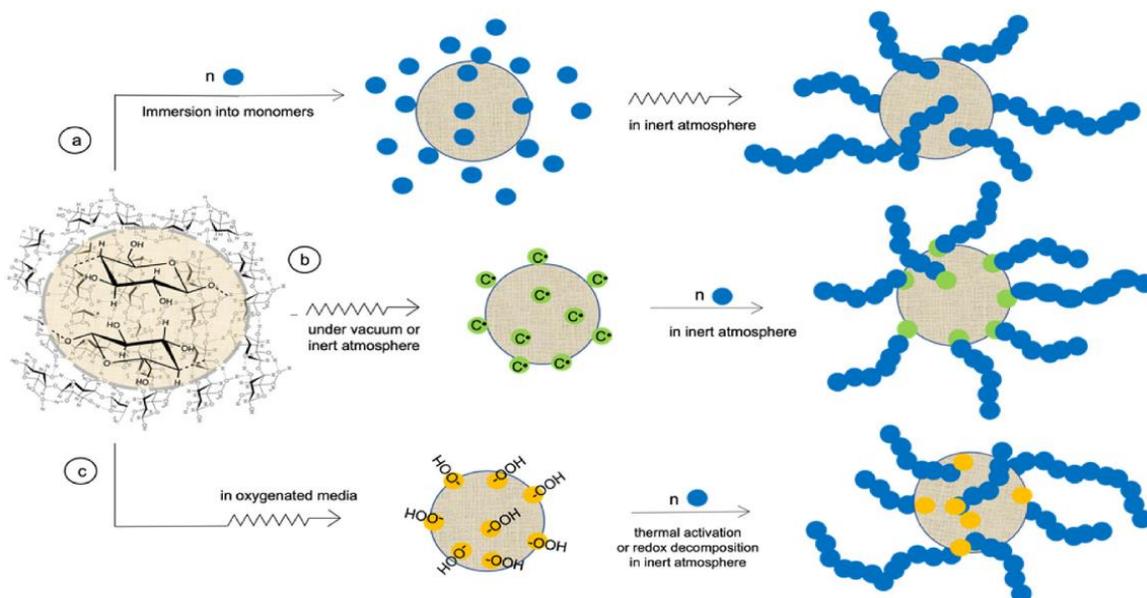


Imagen 28. Esquemas de la copolimerización de injerto del sistema MMC-g-PNIPAAm mediante 3 métodos de síntesis. Tomada de (Mohamad, Aguié-Béghin, Kurek, & Coqueret, 2022)

Un grupo de investigadores japoneses (Yamahara, Nagasawa, Taguchi, Oshima, & Washio, 2018) realizaron la síntesis de copolimerización de injerto el monómero termosensible PNIPAAm sobre plantillas de poli(tetrafluoroetileno-co-etileno) (ETFE) mediante radiación ionizante, el sistema polimérico presentaba respuesta a la temperatura. Para lograrlo utilizaron el método de preirradiación oxidativa, en el cual, primeramente se irradió ETFE a una dosis de 150 kGy utilizando un haz de electrones acelerados, en atmósfera de N<sub>2</sub> y a temperatura ambiente. El ETFE irradiado se expuso al aire durante 30 minutos y posteriormente se le agregó una disolución de PNIPAAm al 40% m/m en 2-propanol y se calentó la muestra a 80 °C durante 2, 4, 6, 18 y 24 h respectivamente, para finalmente obtener el sistema injertado PNIPAAm- g –ETFE. Se encontró que se obtuvo un máximo de GY de 16.6% para el ensayo a 24 h, sin embargo, desde el ensayo a 4 h en adelante se observaba el sistema ya comenzaba a saturarse de injerto ya que el GY a ese tiempo fue de 13.3%. Para determinar el grado de respuesta a la temperatura, se realizaron mediciones del ángulo de contacto y se determinó que el sistema injertado comienza a tener respuesta alrededor de los 30°C.

### 7.7. Polímeros termo y pH sensibles sintetizados mediante Radiación Ionizante

Los investigadores (Krstic, Rogic, Barudzija, Mladenovic, & Suljovrujic, 2022) realizaron la síntesis de un hidrogel a base de dimetacrilato de oligo(etilenglicol) (OEGDMA), el gel presentó respuesta dual a pH y temperatura. Para lograrlo, disolvieron en agua/etanol los monómeros de OEGDMA y de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), junto con ácido itacónico (IA) a temperatura ambiente, como agente reticulante utilizaron dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), la mezcla de OEGDMA/HEMA/IA fue preparada a diferentes composiciones %mol de monómeros, y se eliminó el oxígeno burbujeando N<sub>2</sub>. El procedimiento para la reacción de reticulación utilizó una fuente de rayos  $\gamma$  <sup>60</sup>Co en condiciones ambientales, a una razón de dosis de 0,5 kGy/h y a diferentes dosis de 6, 12, 25 y 50 kGy. Además, observaron que el efecto de la dosis de radiación sobre promueve un alto grado de reticulación del sistema, esto se observa en la composición de la fracción de gel a diferentes composiciones de hidrogel. Incluso para la dosis de irradiación más baja (6 kGy), el contenido de gel se acerca o supera el 90%.

El grupo de (Wach, y otros, 2022) utilizó radiación ionizante de un haz de electrones a una dosis de 1 kGy durante una hora para realizar la reticulación de polisacáridos modificados con grupos funcionales de hidroxipropilcelulosa (HPC) y carboximetilcelulosa (CMC), con ello, obtuvieron hidrogeles que responden a estímulos binarios de temperatura y pH. Los geles se caracterizaron en términos de hinchamiento y fracción gel, parámetros que dependen principalmente de las composiciones de HPC-CMC y de la dosis absorbida. Se encontró que el hinchamiento de los hidrogeles está controlado tanto por la temperatura, debido al carácter anfifílico del HPC, como por el pH, debido a los grupos funcionales aniónicos de la CMC. Los autores concluyen que los hidrogeles con propiedades de respuesta duales, dependen de la relación HPC/CMC en el gel. También descubrieron que el grado de sustitución en HPC y CMC, provoca que los geles con el mismo contenido de ambos derivados de celulosa son significativamente más sensibles a los cambios de pH que a los cambios de temperatura. La repulsión electrostática provoca que la CMC ionizada se hinche significativamente; sin embargo, con la neutralización de los grupos carboxilato, el retroceso elástico de las cadenas ya no se contrarresta y la red se contrae.

## 7.8. Polímeros pH-sensibles sintetizados mediante Radiación Ionizante

Los investigadores (Santillán, Duarte, & Bucio, 2023) crearon un sistema de dos injertos binarios de ácido acrílico (AAc) y vinil pirrolidona (VP), los cuales fueron copolimerizados en dos pasos sobre una matriz de polidimetilsiloxano (PDMS), ambos a través del método directo; la fuente de radiación ionizante para iniciar la copolimerización fueron rayos  $\gamma$  y  $^{60}\text{Co}$ . El copolímero de injerto (PDMS-g-AAc)-g-VP sintetizado presentó características pH-sensibles y la superficie polimérica de siloxano fue enriquecida confiriéndole hidrofiliidad y biocompatibilidad; esas características le permitieron ser utilizadas en un sistema de liberación controlada de ciprofloxacino, un antibiótico de amplio espectro.

(Piroonpan, Rimdusit, Taechutrakul, & Pasanphan, 2023) realizaron la síntesis “verde” de nanopartículas tipo núcleo-coraza anfifílicas de quitosano. El proceso de creación de las nanopartículas solubles en agua de quitosano (WSC) consistió en irradiar una disolución de quitosano bajo una fuente de  $^{60}\text{Co}$  a una dosis de 80 kGy a temperatura ambiente. Posteriormente se disolvió ácido desoxicólico (DC) en etanol, se le agregó un compuesto

de tipo etil carbodiimida (EDC) y N-hidroxisuccinimida (NHS), a continuación se le agregaron las nanopartículas WSC a la mezcla DC/EDC/NHS; la mezcla resultante se dializó y liofilizó para crear el sistema funcionalizado de DC-WSC. Posteriormente para fabricar películas injertadas tipo peine, los investigadores disolvieron polietilenglicol monometacrilato (PEGMA) y lo mezclaron con la disolución tipo coloidal de DC-WSC; este sistema fue irradiado con rayos  $\gamma$  con dosis de 2, 10, 20 y 30 kGy, posteriormente la muestra se dializó y liofilizó para obtener el sistema de nanogeles de PEGMA-g-DC-WSC. El % de injerto alcanzó un valor máximo de 250% para dosis de 30 kGy. El sistema PEGMA-g-DC-WSC consistía en bloques de construcción que en disolución se comportaban como estructuras de autoensamblaje núcleo-coraza. Se realizaron pruebas de liberación controlada según el pH, y se observó que a pH de 6.5 el sistema polimérico se mantenía agregado en torno al núcleo, y a pH de 7.4 el sistema se desagregaba o liberaba.

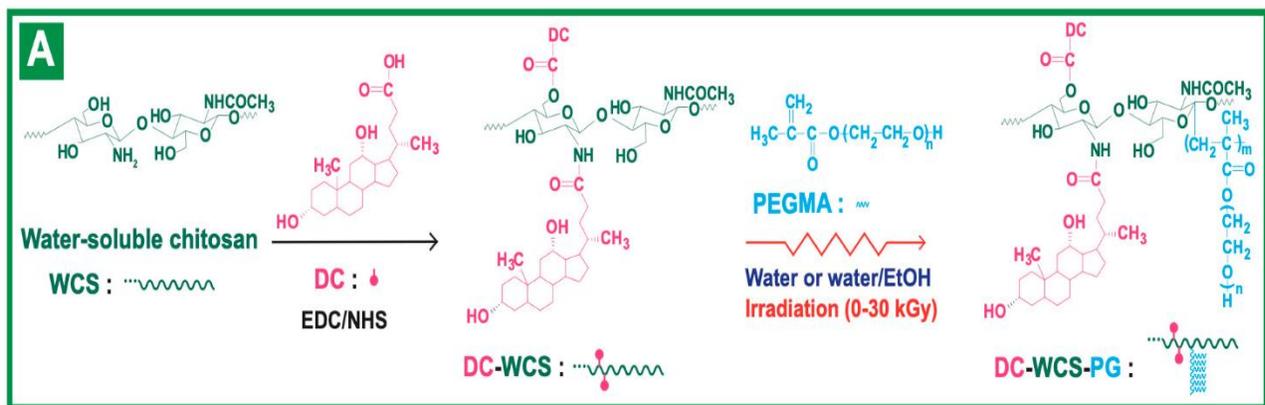


Imagen 29. Esquema de las reacciones de síntesis del sistema polimérico pH sensible DC-WSC-PEGMA. Tomada de (Piroonpan, Rimdusit, Taechutrakul, & Pasanphan, 2023)

Un grupo de investigadores: (Chaiyasata, Kamlangmaka, Rattanawongwiboonc, & Chaiyasat, 2023) sintetizaron partículas híbridas a base de metacrilato de metilo (MMA) acrilato de metilo (AM) y divinilbenceno (DVB) mediante el método de polimerización en suspensión inducida por irradiación. Primero, se mezclaron homogéneamente los monómeros MMA, MA y DVB como una fase oleosa y se le agregó una disolución de tensoactivos; posteriormente la suspensión de monómeros en gotas se mezcló a 5000 rpm durante 5 minutos, después se colocó la suspensión dentro de la cámara de irradiación y se procedió a irradiar con rayos  $\gamma$   $^{60}\text{Co}$  a temperatura ambiente a una dosis de radiación óptima de 5 kGy. Para aumentar su hidrofilia y su propiedad de respuesta al pH, las partículas

híbridas obtenidas se hidrolizaron posteriormente para obtener P(MMA-AA-DVB), como lo confirma la presencia de potencial zeta negativo.

Los investigadores (Mahmoud, Ali, & Radwan, 2022) realizaron la síntesis de un sistema de nanogel sensible a pH de poli(etilenglicol)/ácido poliacrílico (PEG/PAAc) utilizando la técnica de irradiación con rayos  $\gamma$   $^{60}\text{Co}$  a dosis de 30,40 y 50 kGy y una razón de dosis de 2.4 kGy/h para lograr el entrecruzamiento del polímero. Observaron que el tamaño de partícula disminuyó aumentando el contenido de AAc y la dosis de radiación. El gel sintetizado fue utilizado en la liberación controlada del medicamento antitumoral pirogalol, el cual fue probado sobre el cáncer tumoral en ratones; esta aplicación se logró gracias a que el hidrogel fue sumergido en una disolución buffer y presentaba respuesta al pH entre 6.8 y 7.4, al hincharse el gel por encima de pH 6.8, el gel liberaba el medicamento.

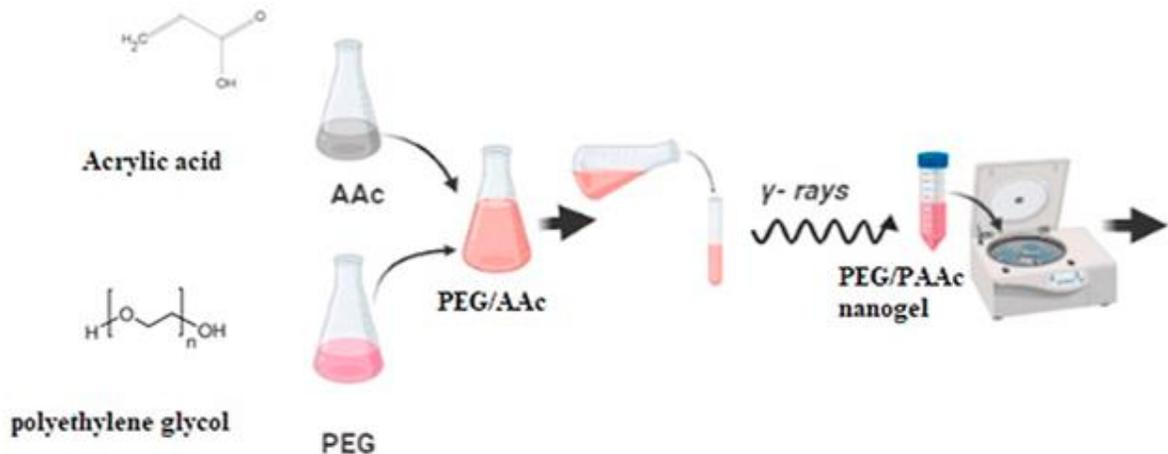


Imagen 30. Esquema del procedimiento de la síntesis del hidrogel pH sensible PEG/PAAc por radiación  $\gamma$ . Tomada de (Mahmoud, Ali, & Radwan, 2022)

## 7.9. Polímeros redox-sensibles sintetizados mediante Radiación Ionizante

Un grupo de investigadores encabezado por (Sohn, y otros, 2023) sintetizaron una serie de electrolitos poliméricos en gel a base de polivinilpirrolidona (PVP). Para lograrlo, llevaron a cabo una reacción de gelación a temperatura ambiente, en atmósfera de argón, libre de iniciadores y a una dosis de irradiación de 2 kGy durante 6 segundos, la fuente de radiación fue un acelerador de electrones lineal. La disolución de precursores sensibles a radiación del sistema gel fueron: 1-vinil-2-pirrolidona (VP), diacrilato de polietilenglicol (PED) y un

electrolito líquido  $\text{LiClO}_4$  (LE), después de ser irradiados, estos se convirtieron en el sistema de gel polielectrolítico reticulado. Además, se identificó que el sistema sintetizado generaba un voltaje de una buena ventana de voltaje electroquímicamente estable 2.0–4.7 V y una conductividad iónica de  $2.03 \times 10^{-3}$  S/cm. Los autores concluyen que su método de síntesis es una propuesta limpia y de bajo coste energético que puede escalar a la producción en masa de este tipo de baterías.

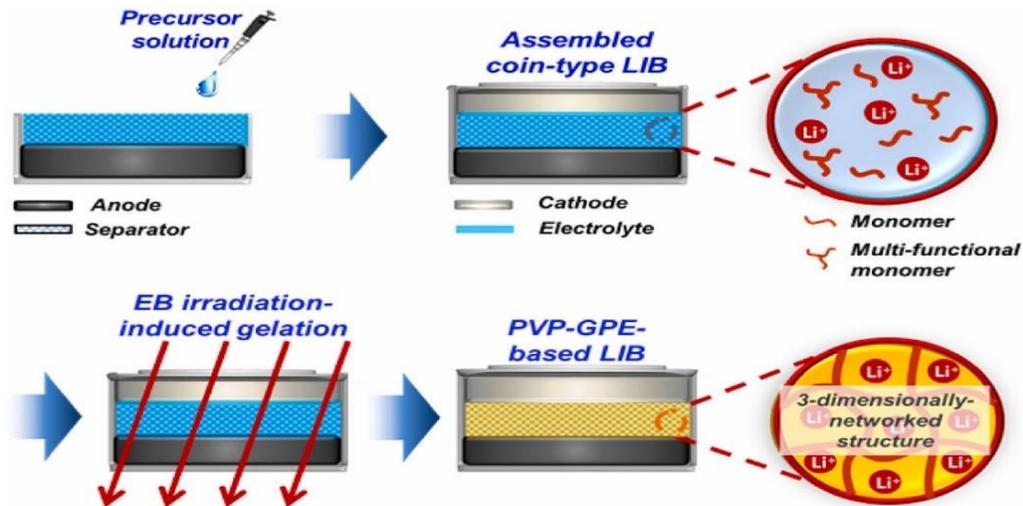


Imagen 31. Síntesis de gel PVP sensible a redox mediante radiación ionizante de un acelerador de electrones. Tomada de (Sohn, y otros, 2023)

## 7.10. Polímeros magneto-sensibles sintetizados mediante Radiación Ionizante

(Deuffhard, y otros, 2019) lograron capturar nanopartículas de óxido de hierro entre las redes poliméricas 3D de gelatina porcina. La síntesis del gel utilizó radiación de electrones acelerados a una dosis de 5 kGy durante un pulso de 8  $\mu\text{s}$ , lo que formó enlaces covalentes entrecruzados entre las nanopartículas superparamagnéticas y la red de colágeno. La respuesta a campo magnético se puede representar con la curva de histéresis cuyas unidades de intensidad de campo magnético son [A/m]; se pudo observar que por efecto del campo magnético externo el sistema de partículas respondió alineando sus spines y con ello se modificó la conformación estructural del gel; la propiedad de expansión se conservó después de retirar el campo externo. Para los sistemas con transición de fase, la expansión en volumen de este tipo de geles se detectó al observar la extensión en altura del gel. Se

encontró que a menores exposiciones a campo magnético el gel podía recuperar su volumen original aplicando fuerza mecánica con un pistón. Los valores máximos en las deformaciones dependían del tiempo de la dosis de radiación, obteniendo el mayor valor a dosis de 30 kGy, también dependía del tiempo de hinchamiento y la concentración del polímero gelatina.

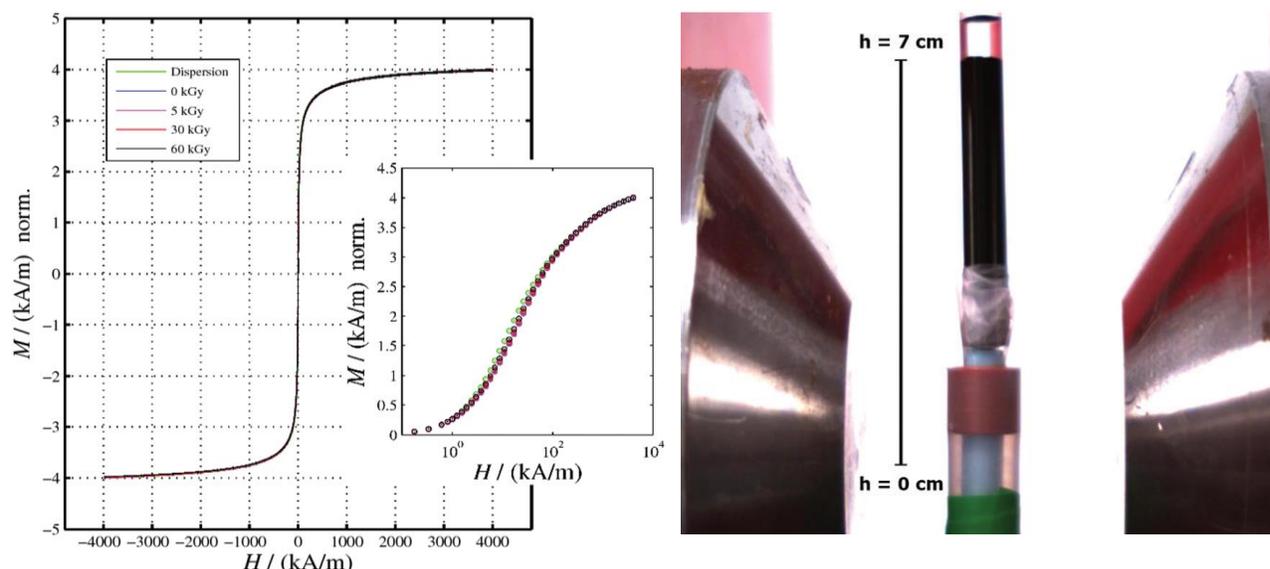


Imagen 32. A) Curva de histéresis del sistema gelatina-FeO a distintas dosis de radiación. B) Fotografía del magneto generador de campo y el sistema de gel polimérico. Tomadas de (Deuflhard, y otros, 2019)

## 7.11. Métodos de caracterización de Polímeros Estímulo-sensibles

En general, para caracterizar un polímero se recurre a medir y cuantificar las propiedades de interés, estas pueden ser: la distribución del peso molecular, la estructura molecular, la morfología, además de diversas propiedades térmicas y mecánicas. En el caso de los polímeros estímulo-sensibles, se debe recurrir a otras técnicas que permitan monitorear las condiciones de respuesta óptimo del sistema. Cuando un sistema polimérico presenta condiciones de ser utilizado en aplicaciones biomédicas se debe además integrar estudios bacteriológicos y pruebas in vivo o in vitro del objetivo fisiológico.

**Microscopia electronica de barrido (SEM):** Es una técnica muy popular que utiliza un haz de electrones para formar una imagen a escala incluso por debajo de nanómetros de la morfología del sistema polimérico. Tiene una gran profundidad de campo, lo cual permite

que una gran parte de la muestra sea enfocada simultáneamente. Produce imágenes de alta resolución que posibilitan que características espacialmente cercanas en la muestra puedan ser examinadas a una alta magnificación. En muchos sistemas de polímero estímulo-sensibles, es posible apreciar la morfología o arquitectura de coloides, redes tridimensionales, membranas, nanopartículas, polímeros hiperramificados, y muchos otros sistemas que confirman las agrupaciones, segmentos e interacciones que presentan todos esos tipos de sistemas.

**Espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR):** La espectroscopia infrarroja es uno de los métodos más utilizados para caracterizar compuestos; permite identificar las vibraciones de los enlaces más representativos en los grupos moleculares que componen al polímero. Los métodos por transformada de Fourier permiten obtener el espectro infrarrojo de absorción o emisión de un polímero en estado sólido o líquido. La FTIR por ATR, tiene incorporados accesorios de reflectancia atenuada que permiten obtener espectros sin ninguna preparación previa del material, por lo que es utilizada para estudiar películas poliméricas, revestimientos, polvos, interfaces y disoluciones poliméricas (Carragher, 2013).

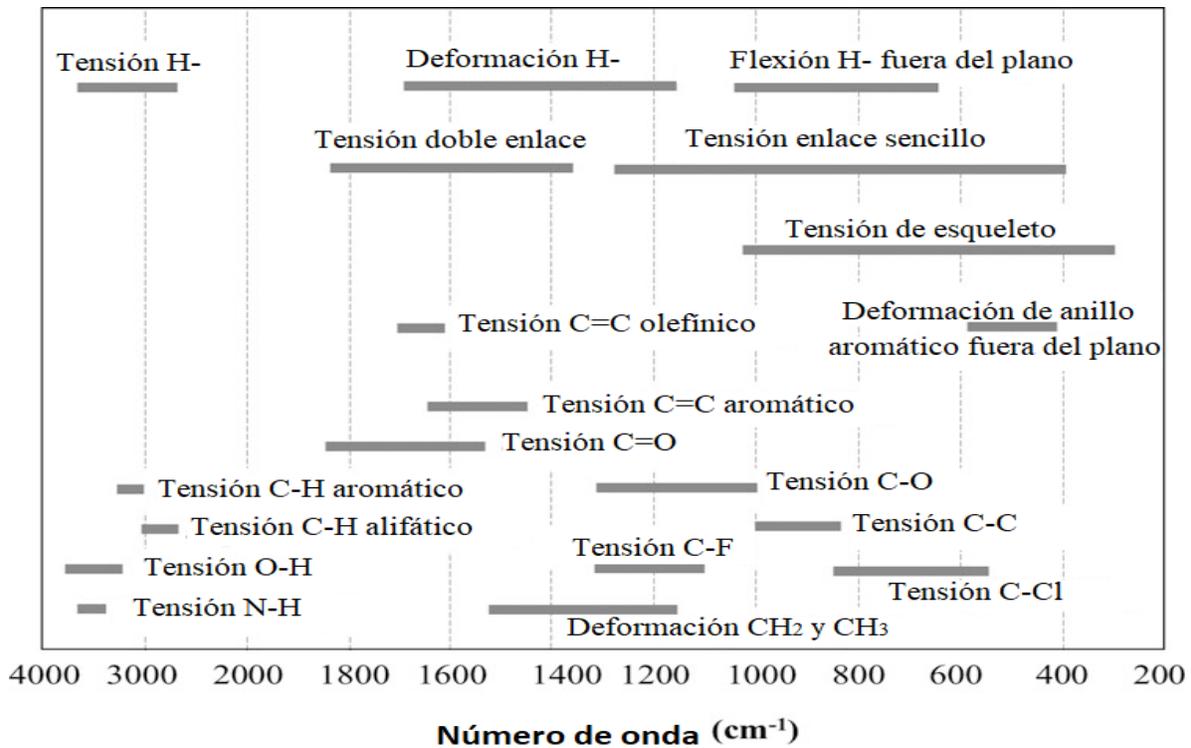


Imagen 33. Rangos de frecuencias de grupos moleculares representativos en polímeros. Tomada de (Gedde, Hedenqvist, Hakkarainen, Nilsson, & Das, 2021)

**Resonancia magnética nuclear (NMR):** se basa en las propiedades paramagnéticas de las moléculas con spin nuclear, en particular  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ; el influjo externo de un campo magnético estimula los espines dividen su energía en dos niveles. En el caso de los polímeros permite estudiar sus configuraciones en cadena y su estructura, así como identificar los diferentes grupos funcionales, es posible determinar la composición molar de un copolímero, la tacticidad de un polímero, y la presencia de aditivos (Miyoshi, 2021).

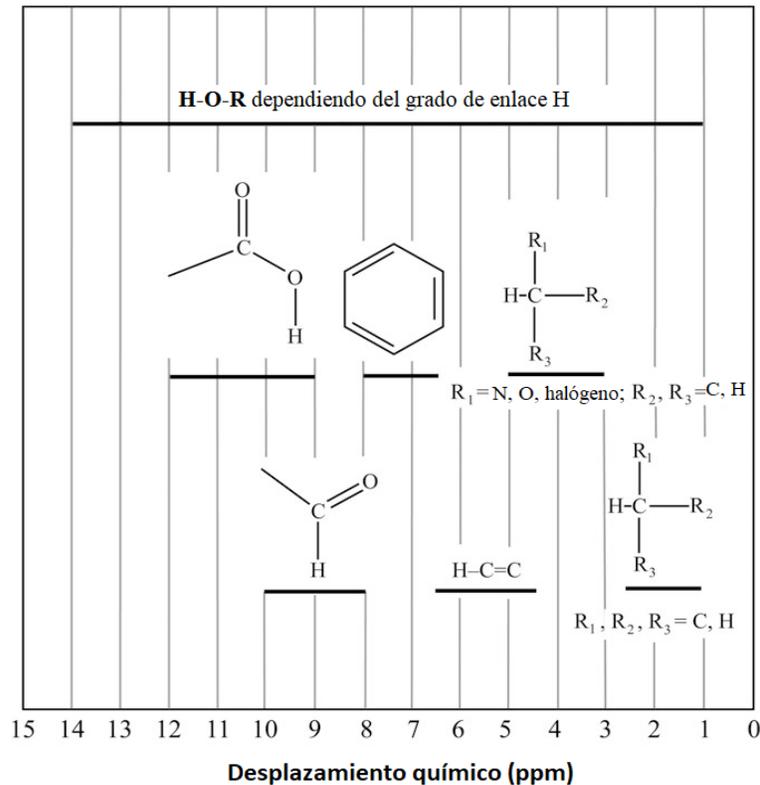


Imagen 34. Esquema del espectro de RMN  $^1\text{H}$  representativo en polímeros. Tomado de (Gedde, Hedenqvist, Hakkarainen, Nilsson, & Das, 2021)

**Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC):** Es una técnica analítica que mide la cantidad de calor absorbida o liberada (endotérmica o exotérmica) durante el incremento de temperatura del sistema. Al finalizar el rango de calentamiento se puede determinar la cantidad de energía necesaria o liberada a la cual la muestra de polímero sufrió alguno de estos cambios físicos: transición vítrea, fusión, entrecruzamiento y degradación. Una gráfica general de un proceso de absorción calorífica en relación con la temperatura se puede observar de la siguiente manera para un polímero cristalino, donde los puntos de inflexión muestran cambio de fase o cambio estructural (en un polímero amorfo, no se observan muchas fluctuaciones):

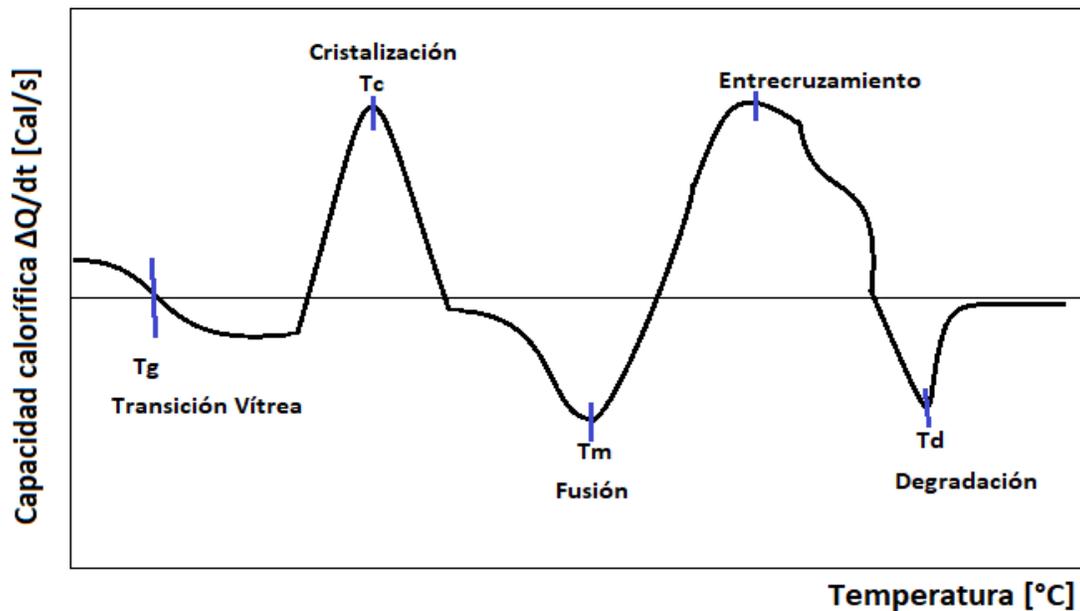


Imagen 35. Gráfica de un proceso de análisis por DSC de un polímero semicristalino

**Respuesta Térmica mediante LCST y UCST:** Los polímeros de alto peso molecular pueden ser miscibles en disolución gracias a las interacciones intermoleculares polímero-disolvente; estas interacciones provocan la disminución en la LCST. Mientras que la miscibilidad de las mezclas de polímeros que presentan UCST ocurre sólo en los sistemas de fuerza de dispersión dominantes en la que las interacciones de intercambio al son muy pequeñas. e ha observado miscibilidad de tipo UCST para algunas mezclas de copolímeros aleatorios, así como de homopolímeros similares entre sí en estructuras químicas. Se puede determinar la LCST de películas injertadas al agregarles agua, hasta su máximo punto de hinchamiento en el equilibrio a diferentes temperaturas y se traza el porcentaje de hinchamiento en función de la temperatura. La inflexión en el punto de la curva determina la temperatura LCST.

Para los sistemas tipo coloidal se puede determinar la LCST a través del análisis por métodos de IR, ya sea para polímeros lineales o entrecruzados. A través de las modificaciones en los espectros IR se puede determinar las transiciones de tipo autoensamblaje como en los arreglos tipo bicapa lipídica y en los surfactantes acuosos, así como también muestra cambios en los enlaces hidrógeno del polímero; por ejemplo, el espectro FTIR-ATR del PNIPAAm cambia dramáticamente en su transición glóbulo-espiral por efecto de la temperatura (Bucio, Meléndez-O., Isoshima, & Macossay, 2011).

**Medición del Ángulo de Contacto:** Esta técnica tiene el objetivo principal de determinar la hidrofiliidad o hidrofocidad del sistema polimérico, antes y después de realizar la incorporación de la fracción de copolímero que presentará la respuesta; ya sea en forma coloidal o en forma de película. El método consiste en colocar una gota de agua sobre una superficie polimérica encima de un platillo sin tensión superficial; posteriormente con un ayuda de luz y una cámara de alta resolución, se logra medir el avance y el retroceso del ángulo de contacto de la gota de agua sobre muestra del polímero estímulo-sensible, lo que permite inferir las propiedades de hidrofiliidad e hidrofocidad del sistema (Faibish, Yoshida, & Cohen, 2002).

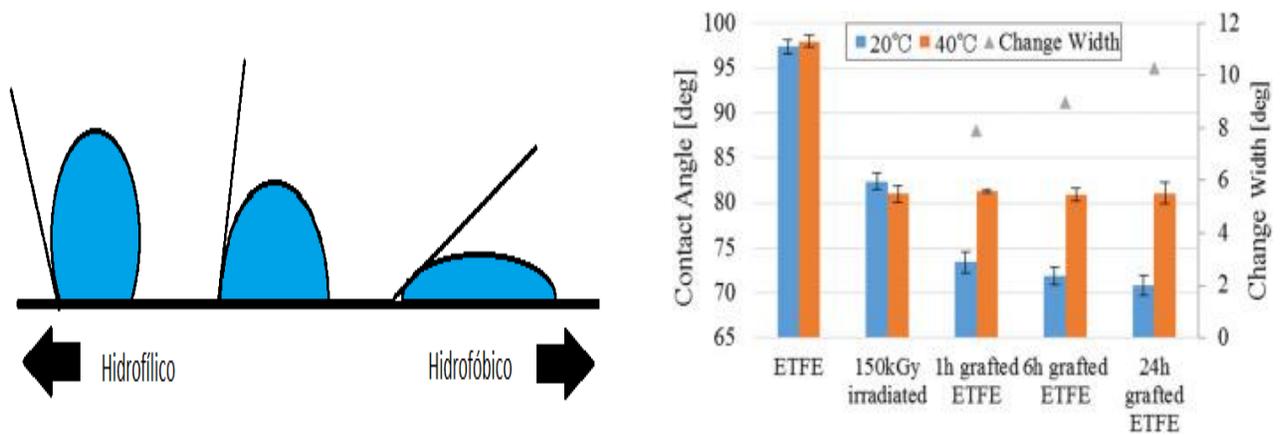


Imagen 36. A) Representación de la medición del ángulo de contacto de la microgota de un sistema polimérico. B) Determinación de la respuesta térmica a través de la medición del ángulo de contacto del sistema injertado PNIPAAm-g-ETFE. Tomada (Yamahara, Nagasawa, Taguchi, Oshima, & Washio, 2018)

**Medición del Hinchamiento:** Algunos sistemas poliméricos de tipo injerto o gel presentan la característica de hincharse en contacto con agua. Medir qué tanto se hincha un polímero antes y después de la irradiación permite inferir qué tanto se logró modificar la red polimérica. La determinación del porcentaje de hinchamiento (swelling, %S) se consigue sumergiendo la muestra seca en agua a diferentes escalas de tiempo hasta conseguir un peso máximo y constante que indica el límite de hinchamiento o hinchamiento en el equilibrio:

$$\%S = \frac{S_f - S_i}{S_f} \times 100 \quad (4)$$

Donde  $S_f$  = es el peso de hinchamiento final y  $S_i$  = es el peso de la muestra seca.

## 7.12. Perspectivas a futuro de Polímeros Estímulo-Sensibles

Los autores (Wei, Gao, Lia, & Serpe, 2017) señalan que una de las áreas a desarrollar a futuro consiste en combinar los polímeros estímulo-sensibles con sistemas biológicos como proteínas y enzimas para ampliar la utilidad de este tipo de materiales como biosensores dentro del cuerpo humano para controlar diversas enfermedades como la diabetes y el cáncer. También mencionan que la respuesta debe mejorarse a tal grado que sean sistemas predecibles, durables y confiables para poder aplicarse a nivel fisiológico. En cuanto a las nanopartículas de gel estímulo-sensibles, (Preman, Jain, & Johnson, 2021) señalan que a pesar de que se han producido varios avances en el área de liberación controlada de fármacos dentro del cuerpo humano y algunos de estos ya se encuentran en fases avanzadas de desarrollo, aún existen desafíos por resolver en la liberación y administración controlada de genes, ácido nucleico y proteínas, debido a que estas moléculas tienden a degradarse fácilmente.

Otra de las perspectivas que puede implementarse en la síntesis de polímeros estímulo-sensibles es la adhesión a la matriz polimérica de los materiales cristalinos como grupo respuesta al estímulo. Los investigadores (Yan, Wang, & Zhang, 2022) proponen que las estructuras organometálicas (MOF), las estructuras orgánicas covalentes (COF) y los cristales moleculares orgánicos y las jaulas moleculares, permiten nuevas oportunidades de desarrollo para los materiales inteligentes, ya que estos se pueden beneficiar de sus características bien definidas y diseñadas, de su estructura molecular, de sus propiedades físico-químicas enriquecidas y de su porosidad. En comparación con los materiales amorfos tradicionales, los materiales inteligentes cristalinos (CSM) tienen enormes ventajas como una nueva generación de materiales inteligentes que responden a estímulos: Abundantes grupos de respuesta a estímulos que se pueden insertar uniformemente en los materiales cristalinos para formar matrices ordenadas, lo que puede garantizar la transferencia entre señales de estímulo externo y sitios de respuesta de manera mucho más rápida y eficiente. También señalan que las estructuras bien definidas ayudan a comprender el mecanismo de respuesta y la relación estructura-propiedad a nivel molecular, haciendo uso de sistemas de simulación molecular.

Desde el área de la separación de compuestos (Musarurwa & Tawanda, 2022) proponen que las propiedades de los polímeros estímulo-sensibles (en particular: sensibles a pH, temperatura, redox y luz) puede ser mejorada por la incorporación de polímeros molecularmente impresos (molecularly imprinted polymers, MIPs) a sus matrices y estructuras; estos les confieren mayor selectividad a muy diversos solutos, en comparación con los polímeros estímulo-sensibles prístinos. Además, se ha observado que se mejora la capacidad de absorción de solutos por la formación de compuestos altamente porosos.

(Siyang & Urban, 2023) en su artículo “Redefiniendo la ciencia de los polímeros mediante la capacidad de respuesta a múltiples estímulos” mencionan que en el futuro se buscará desarrollar con mayor relevancia y sofisticación los denominados polímeros que responden a múltiples estímulos (MSR), además proponen que estos sistemas serán utilizados en la señalización inteligente, en las comunicaciones, en la codificación de propiedades fenotípicas, en el montaje/desmontaje programado, en funciones de reconocimiento, en la manufacturación aditiva y en la inteligencia artificial.

En México, la síntesis de nuevos polímeros estímulo-sensibles mediante radiación ionizante, así como el desarrollo de nuevas aplicaciones son impulsadas dentro del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. Un estudio de 2022 realizado por (Yusefi, y otros, 2022), encontró a través de análisis estadísticos en bases de datos, que los investigadores Bucio, E., y Burillo, G. se ubican dentro del top 10 de investigadores más influyentes a nivel mundial en la preparación de copolímeros de injerto estímulo-sensibles mediante radiación ionizante; por lo que el área de oportunidades y crecimiento es factible en este país.

## 8. Conclusiones

El interés y desarrollo de los polímeros estímulo-sensibles se ha incrementado a lo largo del tiempo desde su creación hace más de 4 décadas. En los últimos 20 años, se han suscitado los mayores avances en la investigación e implementación de nuevas aplicaciones, así como en mejorar la resistencia de las estructuras, también en aumentar la capacidad y el rango respuestas a uno o más estímulos ambientales.

Hoy en día, hablar de polímeros estímulo-sensibles es un tema extenso y complejo que implica tomar en cuenta varios factores, por ejemplo, las diversas conformaciones estructurales y tamaños en los que se han reportado, en términos simples, se podría decir que un polímero estímulo-sensible está básicamente conformado por cadenas, bloques, injertos o redes de naturaleza polimérica y cuya estructura se modifica por influjo de un estímulo externo. En cuanto al tamaño, no sólo existen las películas y geles de algunos centímetros de longitud, también se han incluido a las nanopartículas poliméricas en suspensión coloidal, las cuales también presentan una gran variedad de asociaciones. En cuanto a la respuesta a estímulo, se pudo observar que esta depende de muchos factores, los cuales no siempre están relacionados directamente con los grupos moleculares pertenecientes a los polímeros, algunos de estos fragmentos responsivos son de otro tipo de material y no siempre están enlazados covalentemente al sistema polimérico. Otro aspecto para mencionar es que existe una gran cantidad de estímulos que modifican la estructura conformacional del sistema polimérico, los más investigados son los que responden a pH y a temperatura.

En lo referente a los métodos de síntesis, la compilación de investigaciones de los últimos 5 años (2018-2023) pone en evidencia que la síntesis de polímeros estímulo-sensibles mediante radiación ionizante es un método poco habitual en comparación con los métodos de síntesis química, la cual es muy concurrida en la creación de cualquier tipo de polímero inteligente. Se encontraron pocos artículos de investigación actuales en bases de datos y revistas electrónicas que reporten la utilización de fuentes de radiación ionizante, ya sean rayos  $\gamma$ , rayos X o haz de electrones acelerados para la generación de radicales en la matriz polimérica que conducirían a los fenómenos de entrecruzamiento y copolimerización.

A mediados del siglo XX se produjeron las primeras aproximaciones en dos áreas del conocimiento como son la ciencia de polímeros y la química de radiaciones que buscaban desarrollar procesos de síntesis que compitieran con los métodos convencionales de la síntesis química. Se lograron crear métodos, condiciones y procesos industriales bien definidos en la irradiación de polímeros, gracias a ello, se ha podido aplicar esta tecnología en muchos procesos de síntesis y modificaciones estructurales que han mejorado notablemente las propiedades térmicas y mecánicas de varios polímeros de uso común. A pesar de lo anterior, no se explica fácilmente que no se recurra a los métodos de irradiación para la síntesis de polímeros estímulo-sensibles con radiación ionizante con una mayor concurrencia, ya que como hemos visto, poseen numerosas ventajas como generador de radicales libres en las reacciones de polimerización y reticulación, ya que son procedimientos controlados, rápidos y ambientalmente amigables con muchas perspectivas a desarrollar para el diseño de nuevas superficies, redes y nanopartículas estímulo-sensibles que soporten la incorporación de monómeros, copolímeros, redes, moléculas orgánicas e inorgánicas de mayor complejidad a través de un mayor crecimiento monomérico de cadena o extensiones de bloque. Hoy en día se busca optimizar los procesos de irradiación combinando las tecnologías de aceleración de electrones con la generación de rayos X, para lograr mayor control de los procedimientos, además mejorar la capacidad de penetración en el material y con ello se busca sustituir los irradiadores con fuentes de elementos radiactivos.

Otro aspecto por destacar es el uso de la radiación ionizante en la síntesis de estructuras poliméricas tipo gel que presentan propiedades estímulo-sensibles ya que se ha descubierto que su biocompatibilidad las convierte en estructuras muy llamativas para la liberación controlada de fármacos; también como biosensores; y en la ingeniería de tejidos. El uso de radiación posee dos ventajas importantes en este campo, ya que elimina posibles riesgos de toxicidad al eliminar muchos de los precursores químicos y en otra parte ofrece esterilización in situ del material.

## 9. Referencias

- Adliené, D. (2017). BASIC RADIATION PHYSICS AND SOURCES. En Y. Sun, & G. Andrzej, *Applications of ionizing radiation in materials processing* (pág. 8). Warszawa, Poland: Erasmus+.
- Aguilar, M., & San Román, J. (2019). Introduction to smart polymers and their applications. En M. Aguilar, & J. San Román, *Smart Polymers and their Applications* (Vol. 2, págs. 1-10). Madrid, España: Woodhead Publishing.
- Ahn, S., Kasi, R., Kim, S., Sharma, N., & Zhou, Y. (2008). Stimuli-responsive polymer gels. *Soft Matter*, 1151–1157.
- Ashfaq, A, Clochard, M., Coqueret, X., Dispenza, C., Driscoll, M. U., & Al-Sheikhly, M. (2020). Ashfaq A, Clochard MC, Coqueret X, Dispenza C, Driscoll MS, Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation. *Polymers (Basel)*, 12(12), 1-67.
- Barui, A. (2017). *Synthetic polymeric gel*. Londres: Woodhead .
- Bogue, R. (2014). Smart materials: a review of capabilities and applications. *Assembly Automation*, 16-22.
- Bucio, E., Meléndez-O., H., Isoshima, T., & Macossay, J. (2011). Synthesis of Novel Stimuli Responsive Nanocomposites for Biomedical Applications. En A. Tiwari, *Recent Developments in Bio-Nanocomposites for Biomedical Applications* (págs. 208-230). New York: Nova Science.
- Carraher, C. J. (2013). *Introduction to Polymer Chemistry*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group.
- Chaiyasata, A., Kamlangmaka, N., Rattanawongwiboonc, T., & Chaiyasat, P. (2023). Gamma irradiation-induced pH-responsive poly(methyl methacrylate- acrylic acid-divinyl benzene) hybrid polymer particles for dye treatment. *Polymer-Plastics Technology and Materials* , 389-401.
- Charlesby, A. (1960). *Atomic Radiation and Polymers*. New York, EU.: Pergamon Students.
- Cleland, M. (2006). Industrial applications of electron accelerators. *CERN Accelerating science*, 383-416.
- Cleland, M., & Pageau, G. (1987). COMPARISONS OF X-RAY AND GAMMA-RAY SOURCES. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 967-972.

- Cleland, M., Parks, L., & Cheng, S. (2003). Applications for radiation processing of materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 66-73.
- Cohen, S., Huck, W., Genzer, J., Müller, M., Stamm, O., Sukhorukov, G., . . . Minko, S. (2010). Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nature Materials*, 101-113.
- Contreras-Garcia, A., Burillo, G., & Bucio, B. (2012). Polymeric Nano-, Micellar and Core-shell Materials. En A. Tiwari, A. Mishra, H. Kobayashi, & A. Turne, *Intelligent Nanomaterials* (págs. 319-346). Beverly: Scrivener Publishing LLC.
- Criado-Gonzalez, M., Mijangos, C., & Hernández, R. (2021). Polyelectrolyte Multilayer Films Based on Natural Polymers: From Fundamentals to Bio-Applications. *Polymers*, 1-30.
- Croonenborghs, B., Smith, M., & Strain, P. (2007). X-ray versus gamma irradiation effects on polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 1676-1678.
- Cui, J., & Del Campo, A. (2014). Photo-responsive polymers: properties, synthesis and applications. En M. Aguilar, & J. San Román, *Smart Polymers and their Applications* (págs. 93-133). Cambridge: Woodhead .
- Deuffhard, M., Eberbeck, D., Hietschold, P., Wilharm, N., Mühlberger, M., Friedrich, R., . . . Mayr, S. (2019). Magnetically responsive composites: electron beam assisted magnetic nanoparticle arrest in gelatin hydrogels for bioactuation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14654-12562.
- Elder, F., Gurewitsch, A., Langmuir, R., & Pollock, H. (1947). Radiation from Electrons in a Synchrotron. *American Physical Society*, 71, 829.
- Faibish, R., Yoshida, W., & Cohen, Y. (2002). Contact Angle Study on Polymer-Grafted Silicon Wafers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341-350.
- Feldman, D. (2008). Polymer History. *Designed Monomers and Polymers*, 11(1), 1-15.
- Fintzou, A., Kontominas, M., Badeka, A., Stahl, M., & Riganakos, K. (2007). Effect of electron-beam and gamma-irradiation on physicochemical and mechanical properties of polypropylene syringes as a function of irradiation dose: Study under vacuum. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(7), 1147-1155.
- Fried, J. R. (2014). *Polymer Science & technology*. Chelmsford, Mass.: PRENTICE HALL.
- Fukuda, N., Takiya, T., & Han, M. (2018). Properties of Quantum Beams and Their Applications . *Applied Physics Research*, 30-38.

- Gedde, U., Hedenqvist, M., Hakkarainen, N., Nilsson, F., & Das, O. (2021). Spectroscopy and Scattering of Radiation by Polymers. En M. S. Ulf W. Gedde, *Applied Polymer Science* (págs. 105-169). Berlin: Springer .
- Gerlach, G., & Arndt, K. (2010). *Hydrogel sensors and actuators: engineering and technology*. Berlin: Springer.
- Gillies, E. (2019). Reflections on the Evolution of Smart Polymers. *Israel Journal of Chemistry*, 75-85.
- Girard-Perier, N., Dorey, S., Marque, S., & Dupuy, N. (2021). Mapping the scientific research on the ionizing radiation impacts on polymers. *e-Polymers*, 21(1), 770-778.
- Girard-Perier, N., Marque, S., Dupuy, N., Claeys-Bruno, M., Gaston, F., Dorey, S., . . . Nichols, L. (2022). Effects of X-Rays, Electron Beam, and Gamma Irradiation on Chemical and Physical Properties of EVA Multilayer Films. *Frontiers in Chemistry*, 10, 2296-2646.
- Glogowska, K., Klepka, T., & Dulebová, L. (2020). Characteristics of Polymer Materials with Smart Utilities. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 96-103.
- Gooch, J. (. (2007). *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. New York: Springer.
- Hajebi, S., Rabiee, N., Bagherzadeh, M., Ahmadi, S., Rabiee, M., Roghani, H., . . . Hamblin, M. (2019). Stimulus-responsive polymeric nanogels as smart drug delivery systems. *Acta Biomaterialia*, 1-18.
- Hashidzume, A., & Harad, A. (2013). Stimuli-Responsive Polymers. En S. Kobayashi, & K. Müllen, *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (págs. 1-6). Berlin: Springer.
- Hassan, M., El-kelesh, N., & Dessouki, A. (2008). The effect of gamma and electron beam irradiation on the thermal and mechanical properties of injection-moulded high. *Polymer Composites*, 29(8), 883-889.
- Ishihara, R., Asai, S., & Saito, K. (2020). Recent Progress in Charged Polymer Chains Grafted by Radiation-Induced Graft Polymerization. *Quantum Beam*, 1-13.
- Ivanov, V. (2021). *Radiation chemistry of polymers*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis.
- Jamalzadeh, M., & Sobkowicz, M. (2022). Review of the effects of irradiation treatments on poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 206, 1-11.
- Joglekar, M., & Trewyn, B. (2013). Polymer-based stimuli-responsive nanosystems for biomedical applications. *Biotechnology Journal*, 931-945.
- Kabanov, V., Feldman, V., & Ershov, B. (2009). Radiation chemistry of polymers. *High Energy Chem*, 1–18.

- Katsumura, Y., & Kudo, H. (2018). Radiation: Types and Sources. En H. Kudo, *Radiation Applications* (págs. 1-6). Berlin: Springer.
- Kocak, G., Tuncer, A., & Bütün, V. (2016). pH-Responsive polymers. *Polymer Chemistry*, 144-176.
- Kopecek, J. (2009). Hydrogels: From soft contact lenses and implants to self-assembled nanomaterials. *Journal of Polymer Science*, 5929–5946.
- Krahl, F., & Arndt, K.-F. (2010). Synthesis of Microgels by Radiation Methods. En A. Pich, & W. Richtering, *Chemical Design of Responsive Microgels* (págs. 97-126). Berlin: Springer.
- Krstic, M., Rogic, Z., Barudzija, T., Mladenovic, A., & Suljovrujic, E. (2022). Stimuli-responsive copolymeric hydrogels based on oligo(ethylene glycol) dimethacrylate for biomedical applications: An optimisation study of pH and thermoresponsive behaviour. *Reactive and Functional Polymers*, 1-12.
- Ku, K. (2021). Responsive Nanostructured Polymer Particles. *Polymers*, 1-13.
- Kuckling, D., Arndt, K.-F., & Richter, S. (2009). Synthesis of Hydrogels. En G. Gerlach, & K.-F. Arndt, *Hydrogel Sensors and Actuators* (págs. 15-69). Berlin: Springer.
- Kuo, C.-F. J., Mei, C.-J., Huang, C.-C., Lin, X.-T., Wu, T.-Y., Darge, H., . . . Tsai, H.-C. (2023). Preparation of thermosensitive PNIPAm- based copolymers with tertiary amino and hydroxyl monomer for cell attachment and detachment study. *European Polymer Journal*, 1-11.
- Mahmoud, G., Ali, H., & Radwan, R. (2022). Design of pH-responsive polymeric nanocarrier for targeted delivery of pyrogallol with enhanced antitumor potential in colon cancer. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1-12.
- Mehta, K. (2017). *TECHNICAL SPECIFICATION FOR AN X-RAY SYSTEM FOR THE IRRADIATION OF INSECTS FOR THE STERILE INSECT TECHNIQUE AND OTHER RELATED TECHNOLOGIES*. Viena, Austria: Organismo Internacional de Energía Atómica.
- Miyoshi, T. (2021). Characterization of polymers by NMR. En M. Malik, J. Mays, & M. Shah, *Molecular Characterization of Polymers* (págs. 409-440). Amsterdam: Elsevier.
- Mohamad, S., Aguié-Béghin, V., Kurek, V., & Coqueret, X. (2022). Radiation-induced graft polymerization of N-isopropyl acrylamide onto microcrystalline cellulose: Assessing the efficiency of the peroxidation method. *Radiation Physics and Chemistry*, 1-10.

- Mohamed, M. N., Amgad, A. A., & Saidi, H. A. (2014). Modeling and optimization aspects of radiation induced grafting of 4-vinylpyridene onto partially fluorinated films. *Radiation Physics and Chemistry*, 123-128.
- Mostafa, A. S. (2017). Gamma ray shielding properties of PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped with WO<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 294-300.
- Mukherji, D., Marques, C., & Kremer, K. (2022). Smart Responsive Polymers: Fundamentals and Design Principles. *Annual Review of Condensed Matter Physic*, 271-299.
- Murphy, M., & Kamen, J. (2019). Deciding between an X-Ray and <sup>137</sup>Cs Irradiator – It's not just about Energy Spectra. *Radiation Research*, 493-506.
- Musarurwa, H., & Tawanda, T. N. (2022). Stimuli-responsive polymers and their applications in separation science. *Reactive and Functional Polymers*, 1-15.
- Naikwadi, A., Sharma, B., & Bhatt, K. (2023). Gamma Radiation Processed Polymeric Radiation Processed Polymeric Applications: A Review. *Frontiers in Chemistry*, 1-15.
- Negrin, M., Macerata, E., Consolati, G., Di Landro, L., & Mariani, M. (2018). Ionizing radiation effects on polymer. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 841-850.
- NORDION. (10 de 09 de 2023). *Gamma Irradiation Systems*. Obtenido de GammaBeam™-127: <https://www.nordion.com/products/irradiation-systems/>
- Obodovskiy, I. (2019). Nuclei and Nuclear Radiations. En I. Obodovskiy, *Radiation. Fundamentals, Applications, Risks, and Safety* (Vol. I, págs. 41-62). Ámsterdam: Elsevier.
- O'Donnell, J. H. (1991). Chemistry of Radiation Degradation. En Clough, & Shalaby, *Radiation Effects on Polymers* (págs. 402-413). Washington: American Chemical Society.
- Organismo Internacional de Energía Atómica. (2022). *APLICACIONES DE LOS ACELERADORES Y OTRAS FUENTES DE RADIACIÓN IONIZANTE*. Viena, Austria: Boletín de la OIEA.
- Pang, X. J., Xiao, Q., Leung, A., Hua, H., & Xu, C. (2016). pH-responsive polymer–drug conjugates: Design and progress. *Journal of Controlled Release*, 116-129.
- Pérez, V., Burillo, G., & Navarro, R. M. (2023). Effect of gamma irradiation on the physical properties of poly(butylene succinate) (PBS) and poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA). *Polymer*, 1-13.

- Pich, A., & Richtering, W. (2010). Microgels by Precipitation Polymerization: Synthesis, Characterization, and Functionalization. En A. Pich, & W. Richtering, *Chemical Design of Responsive Microgels* (págs. 1-35). Berlin: Springer-Verlag.
- Pino-Ramos, V., Ramos-Ballesteros, A., López-Saucedo, F., López-Barriguete, J., Varca, G., & Bucio, E. (2016). Radiation Grafting for the Functionalization and Development of Smart Polymeric Materials. *Topics in Current Chemistry*, 1-28.
- Piroonpan, T., Rimdusit, P., Taechutrakul, S., & Pasanphan, W. (2023). pH-Responsive Water-Soluble Chitosan Amphiphilic Core–Shell Nanoparticles: Radiation-Assisted Green Synthesis and Drug-Controlled Release Studies. *Pharmaceutics*, 1-16.
- Preman, N., Jain, S., & Johnson, R. (2021). “Smart” Polymer Nanogels as Pharmaceutical Carriers: A Versatile Platform for Programmed Delivery and Diagnostics. *ASC Omega*, 1-17.
- Przybytniak, G. (2017). Crosslinking of polymers in radiation processing. En Y. Sun, & A. Chmielewsk, *Applications of ionizing radiation in materials processing* (págs. 259-250). Warszawa, Poland: Erasmus+.
- Przybytniak, G. K. (2008). Functionalization of polymer surfaces. *Nukleonika*, 89-95.
- Ravotti, F. (2018). Dosimetry Techniques and Radiation Test Facilities for Total Ionizing Dose Testing. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 65, 1440-1464.
- Reddy, M. P. (2021). A comparative review of natural and synthetic biopolymer composite. *Polymers*, 1105.
- Rinoldi, C., Lanzi, M., Fiorelli, R., Nakielski, P., & Pierini, F. (2021). Three-dimensional printable conductive semi-interpenetrating polymer. *Biomacromolecules*, 3084–3098.
- Sadler, G., Chappas, W., & Pierce, D. (2001). Evaluation of e-beam,  $\gamma$ - and X-ray treatment on the chemistry and safety of polymers used with pre-packaged irradiated foods: a review. *Food Additives & Contaminants*, 475-501.
- Saleh, T., Fadillah, G., & Ciptawati, E. (2021). Smart advanced responsive materials, synthesis methods. *Journal of Polymer Research*, 1-15.
- Santillán, G., Duarte, P., & Bucio, E. (2023). Binary Graft of Poly(acrylic acid) and Poly(vinyl pyrrolidone) onto PDMS Films for Load and Release of Ciprofloxacin. *Polymers*, 1-16.
- Schmidt, T., Querner, C., & K.F, A. (2003). Characterization methods for radiation crosslinked poly(vinyl methyl ether) hydrogels. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, 331-335.

- Schnabel, W., & Borgward, U. (1969). Crosslinking of poly(ethylene oxide) in solution by  $^{60}\text{Co}$  gamma-rays. *Makromol Chem*, 73-79.
- Seymour, R., & Carraher, C. E. (1995). *Introducción a la Química de los Polímeros*. Barcelona: Reverté.
- Sharma, B. K., Krishnanand, K., Mahanwar, P. A., Sarma, K. S., & Chowdhury, S. R. (2018). Gamma Radiation Aging of EVA/EPDM Blends: Effect of Vinyl Acetate (VA) Content and Radiation Dose on the Alteration in Mechanical, thermal, and Morphological Behavior. *Journal of applied polymer science*, 1-10.
- Sharma, H., Jha, A., Agarwal, R. C., & Sinha, R. (2023). Development of Multi-component Polymeric Systems by High Energy Radiation. En R. Chowdhury, *Applications of High Energy Radiations* (págs. 317-360). Berlin: Springer.
- Shikhani, A., Atassi, Y., & Tally, M. (2023). Preparation of a controlled drug release system from semi-interpenetrating polymeric network hydrogel of NaAlg-g-poly(NaA)/PVP. *Journal of Polymer Research*, 1-14.
- Singh, P., & Kumar, R. (2019). Radiation Physics and Chemistry of Polymeric Materials. En V. Kumar, B. Chaudhary, V. Sharma, & K. Verma, *Radiation Effects in Polymeric Materials* (págs. 35-68). Berlin: Springer.
- Siyang, W., & Urban, M. (2023). Redefining polymer science via multi-stimulus responsiveness. *Chem*, 1362-1377.
- Smith, M. L. (2005). Effects of X-ray irradiation on material properties. *Medical Device Technology*, 16-18.
- Sohn, J., Choi, J., Kim, P., Hwang, I., Shin, J., Jung, C., & Lee, Y. (2023). In-situ preparation of chemically-crosslinked polyvinylpyrrolidone gel polymer electrolyte for lithium ion battery via room-temperature electron beam-induced gelation. *Radiation Physics and Chemistry*, 1-7.
- Sponchioni, M., Palmiero, U., & Moscatelli, D. (s.f.).
- Srilakshmi, P., Bubbly, S., & Shivappa, B. G. (2023). X-Ray and  $\gamma$ -Ray Shielding Efficiency of Polymer Composites: Choice of Fillers, Effect of Loading and Filler Size, Photon Energy and Multifunctionality. *Polymer Reviews*, 246-288.
- Tuan, A., & Phuong, H. (2023). Characterization and swelling behavior of hydrogels from N-isopropylacrylamide, N,N'-diethylacrylamide, acrylic acid, and its use for drug release. *Canadian Journal of Chemistry*, 1-14.

- Wach, R., Palmeri, G., Adamus-Wlodarczyk, A., Rokita, B., Olejnik, A., Dispenza, C., & Ulanski, P. (2022). Dual Stimuli-Responsive Polysaccharide Hydrogels Manufactured by Radiation Technique. *Applied Science*, 1-19.
- Wang, S., Liu, Q., Li, L., & Urban, W. (2021). Recent Advances in Stimuli-Responsive Commodity Polymers. *Macromolecular Rapid communications*, 1-20.
- Ware, T., Voit, W., & Gall, K. (2010). Effects of sensitizer length on radiation crosslinked shape-memory polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 446–453.
- Was, G. S. (2007). *Fundamentals of Radiation Materials Science*. Berlin: Springer.
- Wei, M., Gao, Y., Lia, X., & Serpe, J. (2017). Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polymer Chemistry*, 128-143.
- Weir, M., & Parnell, A. (2011). Water Soluble Responsive Polymer Brushes. *Polymers*, 2107-2132.
- Wojtczak, M. P. (2020). Radiation standards review concerning non-ionizing radiation. *Radioelectronic Systems Conference 2019*, 11442.
- Xu, Z., Wan, L., & Huang, X. (2009). Surface Modification by Graft Polymerization. En Z. Xu, L. Wan, & X. Huang, *Surface Engineering of Polymer Membranes* (págs. 80-149). Berlin: Springer.
- Yamahara, Y., Nagasawa, N., Taguchi, M., Oshima, A., & Washio, M. (2018). Fabrication of thermo-responsive PNIPAAm-g-ETFE for cell culture dishes by pre-irradiation grafting. *Radiation Physics and Chemistry*, 88-93.
- Yan, D., Wang, Z., & Zhang, Z. (2022). Stimuli-Responsive Crystalline Smart Materials: From Rational Design and Fabrication to Applications. *Accounts of chemical research*, 1047–1058.
- Yang, J., Rao, L., Wang, Y., Zhao, Y., Liu, D., Wang, Z., . . . Li, Y. (2022). Recent Advances in Smart Hydrogels Prepared by Ionizing Radiation Technology for Biomedical Applications. *Polymers*, 1-18.
- Young, R., & Lovell, P. (2011). *Introduction to polymers*. Boca Raton, FL.: Taylor & Francis.
- Yusefi, M., Nasef, M., Tareq, M., Gupta, B., Shamel, K., Ali, R., . . . El Enshasy, H. (2022). Bibliometrics of Functional Polymeric Biomaterials with Bioactive Properties Prepared by Radiation-Induced Graft Copolymerisation: A Review. *Polymers*, 1-30.
- Zhang, Y., Wang, Y., Wen, Y., Zhong, Q., & Zhao, Y. (2020). Self-healable magnetic structural color hydrogels. *ACS Applied Mater Interfaces*, 7486–7493.