



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

FUNCIONALIZACION BINARIA DE
POLITETRAFLUOROETILENO (PTFE) CON ACIDO ACRILICO
(AAc) Y N-ISOPROPILACRILAMIDA (NIPAA_m) MEDIANTE SU
IRRADIACION CON ELECTRONES.

T E S I S
PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
MARCELA GARCIA PEREZ

ASESOR: DRA. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA



MEXICO, D. F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/085/03

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNA: GARCÍA PÉREZ MARCELA
P r e s e n t e .

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	I.Q. Eduardo Loyo Arnaud
Vocal:	Dra. Guillermina Burillo Amezcua
Secretario:	Q.F.B. Enriqueta Castrejón Rodríguez
Suplente:	M. en C. José Nuñez Flores
Suplente:	M. en C. Néstor Noé López Castillo

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”
México, D. F., 13 de Octubre de 2003

EL JEFE DE LA CARRERA

M. en C. ANDRÉS AQUINO CANCHOLA



Esta tesis fue dirigida por la
Dra. Guillermina Burillo Amezcua
en el INSTITUTO DE CIENCIAS
NUCLEARES de la UNAM.
Y bajo la asesoría técnica de la
M. En C. Esbaide Adem Chahin,
en el INSTITUTO DE FÍSICA de
la UNAM. Agradezco las
oportunidades que se
me han dado para realizarla.

AGRADECIMIENTOS.

A MIS PADRES, por su apoyo y cariño, los cuales me ayudaron a alcanzar este logro.

A MIS HERMANOS Y HERMANAS, por su ayuda y apoyo en todos los momentos importantes de mi vida.

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS, con los cuales pase muy bellos momentos, pero sobre todo por su amistad.

A LA DRA. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA, del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, no solo por asesorarme, si no por sus enseñanzas y apoyo recibido a lo largo de este trabajo.

A LA M. En C. ESBAIDE ADEM CHAHIN, del Instituto de Física de la UNAM, por su apoyo y asesoría para la realización de este trabajo.

AL SR. MARGARITO VÁZQUEZ RODRÍGUEZ, del Instituto de Física de la UNAM, por su ayuda en la realización de la dosimetría y en la irradiación de las películas de PTFE.

A LA DRA. SUSANA CASTILLO, del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, por su ayuda en la realización de las pruebas de infrarrojo.

AL SR. ANTONIO RAMÍREZ ARCE, del Instituto de Física de la UNAM, por su ayuda en la irradiación de las películas de PTFE.

A CARMEN VÁZQUEZ, del Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM, por su ayuda en el manejo del equipo de DSC 2010.

A LA M. En C. ELENA BUENFIL BURGOS, del Instituto de Física de la UNAM, por su apoyo y ayuda en la caracterización del haz de electrones.

AL DRA. PILAR CARRIÓN, del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, por su ayuda en la interpretación de los espectros de infrarrojo.

AL DR. EMILIO BUCCIO, del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, por su ayuda en la medición de ángulo de contacto.

AL SR. SAÚL TRUJILLO ARIAS, del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, por su ayuda en el laboratorio de macromoléculas.

AL SR. MARTÍN CRUZ, perteneciente al área de cómputo del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, por su apoyo técnico.

AL SR. SALVADOR HAM LIZARDI, del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, por su ayuda en la realización de las ampolletas.

A MIS MAESTROS, con mi eterno agradecimiento, afecto y respeto, por el cúmulo de enseñanzas y consejos.

AL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES DE LA UNAM, gracias por su apoyo en la realización de este trabajo.

AL INSTITUTO DE FÍSICA DE LA UNAM, por todo el apoyo brindado para la realización de esta tesis.

A LOS MIEMBROS DEL JURADO, con mi admiración y respeto.

A TODAS AQUELLAS PERSONAS, que de alguna manera directa o indirecta; me ayudaron a concluir mis estudios.

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, en especial a la FES ZARAGOZA, por permitirme pertenecer a ella y alcanzar mi preparación profesional.

INDICE

RESUMEN.	1
INTRODUCCIÓN.	2
1. GENERALIDADES.	3
1.1. POLÍMEROS Y COPOLÍMEROS.	4
1.1.1. POLÍMEROS NATURALES.	4
1.1.2. POLÍMEROS SINTÉTICOS.	5
1.1.3. PROPIEDADES ESPECIALES DE LOS POLÍMEROS.	6
1.1.4. TIPOS DE REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN.	8
1.1.5. MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE LA CADENA.	10
1.1.5.1. Reacciones por radicales libres.	
1.1.5.2. Reacciones aniónicas.	
1.1.5.3. Reacciones catiónicas.	
1.1.5.4. Cinética de la polimerización vía radicales libres.	
1.1.6. ESTRUCTURA Y ESTEREOQUÍMICA DE LOS POLÍMEROS.	14
1.1.7. COPOLÍMEROS.	15
1.1.7.1. Copolímeros de injerto.	
1.1.7.2. Copolímeros al azar.	
1.1.7.3. Copolímeros de bloque.	
1.1.8. MODIFICACIÓN DE POLÍMEROS MEDIANTE RADIACIÓN IONIZANTE.	18
1.1.8.1. Modificación de polímeros por copolimerización de injerto.	
1.1.8.2. Métodos de copolimerización de injerto.	

1.2.	INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN IONIZANTE CON LA MATERIA.	20
1.2.1.	IONIZACIÓN ESPECIFICA.	21
1.2.2.	INTERACCIÓN DE LOS ELECTRONES CON LA MATERIA.	22
1.2.2.1.	Penetración del electrón.	
1.2.3.	EFFECTOS DE LA RADIACIÓN EN POLÍMEROS.	25
1.2.4.	FUENTES DE RADIACIÓN.	26
1.2.5.	ACELERADOR DE ELECTRONES VAN DE GRAAFF (2 MeV)	27
1.2.5.1.	Características	
1.2.5.2.	Funcionamiento.	
1.3.	PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS REACTIVOS.	32
1.3.1.	Politetrafluoroetileno (PTFE)	
1.3.2.	Efecto de la radiación en politetrafluoretileno.	
1.3.3.	Poli N – isopropilacrilamida (PNIPAAm).	
1.3.4.	Ácido acrílico (AAc).	
1.4.	DOSIMETRÍA.	37
1.4.1.	CONCEPTOS BÁSICOS.	38
1.4.1.1.	Dosis absorbida.	
1.4.1.2.	Rapidez de dosis absorbida.	
1.4.1.3.	Afluencia.	
1.4.2.	DOSÍMETROS.	40
1.4.2.1.	Dosímetros primarios.	
1.4.2.2.	Dosímetros secundarios.	
1.4.3.	DOSIMETRÍA CON PELÍCULAS.	41
1.4.3.1.	Películas de tinte radiocrómico (PTR).	
1.4.3.2.	Respuesta de las PTR.	
1.4.3.3.	El uso de PTR como dosímetros secundarios.	

1.5.	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.	44
1.5.1.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	44
1.5.1.1.	Espectroscopia de reflexión interna.	
1.5.1.2.	Aplicaciones de la espectroscopia infrarroja en la investigación de polímeros.	
1.5.1.3.	Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FT).	
1.5.2.	ESPECTROSCOPIA VISIBLE – UV.	53
1.5.2.1.	Ley de Lambert – Beer.	
1.5.2.2.	Determinación de grupos carboxilos.	
1.5.2.3.	Equipo.	
1.5.3.	ANÁLISIS TÉRMICO.	58
1.5.3.1.	Métodos de análisis térmico diferencial.	
1.5.3.2.	Calorímetros.	
1.5.3.2.1.	Calorímetro diferencial de barrido (DSC) 2010.	
1.5.3.2.2.	Principios de operación.	
1.5.3.2.3.	Celda de calentamiento.	
1.5.3.2.4.	Termopares.	
1.5.3.2.5.	Técnicas de muestreo para DSC .	
1.5.3.3.	Aplicaciones.	
1.5.3.4.	Temperatura de transición vítrea (Tg).	
1.5.3.4.1.	Determinación de Tg con el método de DSC.	
1.5.3.5.	Punto de fusión.	
1.5.3.5.1.	Implicaciones prácticas de la Tg y la Tf.	
1.5.4.	ANGULO DE CONTACTO.	68
1.5.4.1.	Medidores de ángulo de contacto.	
1.5.4.2.	Método de la gota.	
1.5.4.3.	Modelo CAM – MICRO.	
1.5.4.4.	Aplicaciones.	
1.5.5.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).	74
1.5.5.1.	Equipo de MEB.	
1.5.6.	RESPUESTA A LA TEMPERATURA (HINCHAMIENTO).	77
2.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.	78
2.1.	PURIFICACIÓN DE NIPAAm	79

2.2.	PURIFICACIÓN DE AAc.	79
2.3.	DOSIMETRÍA.	80
2.4.	PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE PTFE.	82
2.5.	PRUEBAS DE HINCHAMIENTO	83
2.6.	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).	83
2.7.	ANGULO DE CONTACTO.	83
2.8.	INFRARROJO.	83
2.9.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).	84
2.10.	DETERMINACIÓN DE CARBOXILOS.	84
3.	RESULTADOS Y SU ANÁLISIS.	85
3.1.	DOSIMETRÍA DEL ACELERADOR DE ELECTRONES VAN DE GRAAFF DE 2 MV.	86
3.2.	% INJERTO.	90
3.3.	INFRARROJO.	91
3.4.	DETERMINACIÓN DE CARBOXILOS.	96
3.5.	RESPUESTA TÉRMICA DEL SISTEMA DE PTFE CON EL INJERTO BINARIO.	99
3.6.	ÁNGULO DE CONTACTO.	102
3.7.	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.	104
3.8.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.	108
4.	CONCLUSIONES.	112
5.	REFERENCIAS.	113

RESUMEN.

El presente trabajo, se enfoca a la obtención de un soporte polimérico de Politetrafluoroetileno (PTFE) injertado con Ácido acrílico (AAc) y N – isopropilacrilamida (NIPAAm). Primero se realizó una dosimetría en el Acelerador de Electrones Van de Graaff, después se irradiaron las películas de PTFE a diferentes razones de dosis (11.22, 50.36 y 96.9 kGy/h) y diferentes dosis (desde 5 hasta 40 kGy). Posteriormente se procedió a realizar el injerto utilizando una solución de AAc y NIPAAm con una concentración de 6M. Finalmente, caracterizamos al sistema formado, mediante diferentes métodos tales como, Microscopía electrónica de barrido, Determinación de carboxilos, Infrarrojo, Calorimetría diferencial de barrido, Pruebas de respuesta a la temperatura y medición de Ángulo de contacto.

Se llegó a la conclusión de que la especie dominante en el injerto es la NIPAAm ya que se injerta desde 62 % mol hasta 97% mol, en relación al AAc.

INTRODUCCIÓN.

La inmovilización de biomoléculas en soportes de polímeros ha llegado a ser importante en medicina y biotecnología para varias aplicaciones *in vitro* e *in vivo*. Este proceso está basado en la interacción de grupos reactivos de macromoléculas poliméricas y biomoléculas. La polimerización de injerto por radiación es usada como un método prometedor para la inmovilización de materiales bioactivos: proteínas, enzimas, etc. En este método, las biomoléculas forman uniones químicas con grupos funcionales de los polímeros injertados.

El injerto de diversos acrilatos sobre polímeros conteniendo flúor fue llevada a cabo de manera temprana, pero la modificación de politetrafluoroetileno vía el ácido acrílico no fue investigada lo suficiente y menos aún el injerto binario de éste y de otro polímero "Inteligente" con respuesta a la temperatura, el cuál es la N - isopropilacrilamida.

El objetivo de nuestro trabajo es la obtención de un soporte polimérico de Politetrafluoroetileno (PTFE) injertado con Ácido acrílico (AAc) y N – isopropilacrilamida (NIPAAm).

Para una mejor comprensión del tema el capítulo 1 se enfoca a los aspectos generales, se inicia con una definición de los polímeros y adentrándonos en el tema de los copolímeros de injerto y las diferentes formas de obtenerlos. Por el hecho de que utilizamos el método de radiación ionizante para la realización de este trabajo, no podía faltar una parte dedicada a las fuentes de irradiación, así como a la dosimetría, posteriormente se explica la interacción de la radiación con la materia y su efecto en los polímeros. Naturalmente se cuenta con un segmento dedicado a las propiedades de nuestros reactivos, y por último contamos con una sección dedicada a los métodos de caracterización y los equipos utilizados con este fin.

En el capítulo 2 se presentan los diferentes métodos para la realización de la parte experimental.

En el capítulo 3 son presentados los resultados, así como, el análisis de resultados para cada método de caracterización utilizado.

1. GENERALIDADES

1.1. POLÍMEROS Y COPOLÍMEROS

Los polímeros son grandes moléculas originadas en reacciones repetitivas de pequeñas unidades moleculares más simples⁽²⁸⁾. Los polímeros tienen una gran importancia en la sociedad industrial moderna y se usan para hacer prácticamente cualquier cosa, desde utensilios domésticos hasta prótesis del cuerpo humano. La pequeña unidad que reacciona muchas veces dando un polímero se llama monómero. El proceso por el que un monómero se convierte en polímero se denomina polimerización. En una reacción de polimerización, los primeros productos son los dímeros ("dos partes"), después los trímeros, los tetrámeros, y finalmente, después de una serie de pasos de reacción, los polímeros⁽²⁹⁾. El crecimiento de un polímero puede tener lugar mediante adiciones constantes, unidad a unidad de moléculas de monómero en un proceso de crecimiento de la cadena. De forma alternativa, varias unidades de monómero pueden combinarse para producir fragmentos mayores que reaccionan a su vez dando lugar al polímero. En este caso se dice que el proceso es de crecimiento por etapas. En algunos polímeros todas las unidades de monómero son idénticas.

El tamaño y la estereoquímica de las moléculas de polímeros son factores importantes en las propiedades del material.

1.1.1. POLÍMEROS NATURALES.

Las interacciones que tienen lugar entre diferentes partes de una molécula de gran tamaño son importantes para determinar tanto la forma como la función biológica de la molécula. La estereoselectividad y la especificidad química de las reacciones que tienen lugar en el centro activo de una enzima, por ejemplo, están directamente relacionadas con la forma precisa que la gran molécula de proteína presenta en su estado natural.

Las proteínas son solo uno de los tipos de moléculas de gran tamaño con funciones biológicas. Otro grupo lo constituyen los ácidos nucleicos, el ADN y el ARN. Los materiales estructurales de las plantas, la celulosa y la lignina, también son moléculas gigantes. El caucho es otro compuesto que debe sus útiles propiedades a su tamaño molecular.

Las proteínas, la celulosa, la lignina, el caucho y los ácidos nucleicos son ejemplos de una clase de compuestos naturales de importancia biológica y, más recientemente, industrial. Todos son compuestos que tienen en común su gran tamaño molecular. Por esta razón se conocen como macromoléculas, o moléculas gigantes. Sus estructuras moleculares pueden desconectarse en unidades más pequeñas, por ejemplo, las proteínas están formadas por unidades de aminoácido, la celulosa por unidades de glucosa y el caucho por unidades de isopreno.

En algunas macromoléculas todas las unidades monoméricas son idénticas. El caucho contiene sólo unidades de isopreno. La celulosa está constituida exclusivamente de unidades de glucosa. Pero en las proteínas o en los ácidos nucleicos las unidades monoméricas que se repiten no son todas iguales.

Los polímeros pueden clasificarse también de acuerdo con la estructura de la molécula. Tanto el caucho como la celulosa, las proteínas y los ácidos nucleicos son polímeros lineales. En cada uno de estos casos el esqueleto de la macromolécula es una larga cadena de unidades de monómero unidas por enlaces covalentes. La unión principal entre los monómeros de las proteínas es el enlace amida, también llamado enlace peptídico; en la celulosa, es el enlace glicosídico. Las unidades de isopreno del caucho están unidas por enlaces covalentes entre los átomos de carbono. En un polímero lineal, una vez que se ha formado la cadena, hay otros tipos de interacciones que contribuyen a la disposición tridimensional de la macromolécula. Por ejemplo, los enlaces por puentes de hidrógeno en las proteínas y las interacciones Van der Waals entre las diferentes partes de la cadena hidrocarbonada en el caucho.

Las ligninas son otro tipo de polímeros estructurales en los que hay enlaces covalentes adicionales entre las unidades de monómero. Los monómeros no sólo forman largas cadenas sino que también hay unidades de distintas cadenas que están unidos covalentemente. Estos polímeros se llaman entrecruzados. Estas uniones pueden mantener las cadenas muy próximas, como en el caso de la lignina, o relativamente alejadas como en algunos polímeros sintéticos. Estos enlaces entre cadenas afectan a las propiedades del polímero y a sus usos potenciales.

Los seres humanos han hecho uso de las sustancias macromoleculares naturales desde tiempos muy antiguos. La rigidez estructural de la madera, que deriva de las características de la celulosa y la lignina, la hace útil en la construcción. Muchas macromoléculas con estructura fibrosa pueden hilarse y se utilizan en la industria textil, las fibras de la celulosa del algodón y del lino y las fibras de proteína de la seda y la lana se emplean en prendas de vestir y diversos usos domésticos. Los métodos de transporte moderno no serían posibles sin el caucho. Los seres humanos también descubrieron formas de modificar las macromoléculas naturales para hacerlas más útiles. Por ejemplo, una modificación de la celulosa llevó a la invención del papel, lo que constituyó un importante avance tecnológico. Dado que en las moléculas naturales sólo es posible un número limitado de modificaciones sin que se destruyan sus estructuras esenciales, se empezó a pensar en la creación de nuevos materiales poliméricos a partir de pequeñas moléculas reactivas.

1.1.2. POLÍMEROS SINTÉTICOS.

A mediados del siglo XIX, los químicos orgánicos consideraban que las sustancias de alto peso molecular que a veces aparecían en sus experimentos

eran simplemente resultado de reacciones fallidas. Fue hasta principios del siglo XX que los químicos empezaron a construir polímeros deliberadamente. Para este fin se diseñaron reacciones que permitieron el control del peso molecular medio, y por tanto de las propiedades, de las moléculas que se estaban formando. Hermann Staudinger, en Alemania, fue pionero en este campo, al ser uno de los primeros en darse cuenta de que el control de las condiciones de polimerización era esencial para la síntesis de sustancias útiles. Por su trabajo en este campo de la química recibió el Premio Nobel en 1953.

Al principio, los químicos intentaron imitar a la naturaleza. Por ejemplo, la primera fibra sintética realmente útil fue el nylon, una poliamida desarrollada en los años 30 por el químico americano Wallace Carothers. La estructura del nylon se asemeja a la de una proteína en el hecho de que tiene muchos enlaces amida, pero es mucho más regular en sus unidades repetitivas.

Los nylon con peso molecular (n entre 50 y 120) pueden ser hilados y usarse para hacer tejidos. En una primera aplicación, el nylon sirvió para sustituir la seda en las medias de mujer. Desde entonces se ha empleado en una gran variedad de tejidos, desde alfombras a paracaídas pasando por ropas de todo tipo.

Desde la Segunda Guerra Mundial, al constatarse que podían sintetizarse en el laboratorio compuestos macromoleculares útiles y producirlos a gran escala en fábricas, se ha dedicado un gran esfuerzo investigador en el desarrollo de nuevos polímeros. En química de polímeros trabajan más químicos orgánicos industriales que en cualquier otro campo. Los objetos hechos de polímeros son tan habituales en la vida diaria que el nombre de los polímeros, en especial los nombres registrados, forman ya parte del lenguaje popular. También se toma cada vez más conciencia sobre problemas relacionados con la salud o el medio ambiente provocados por los polímeros o los monómeros que los acompañan como impureza.

Los polímeros pueden presentar una amplia variedad de grupos funcionales. Estas moléculas se obtienen por las mismas reacciones que se aplican a los compuestos de bajo peso molecular.

1.1.3. PROPIEDADES ESPECIALES DE LOS POLÍMEROS.

Las publicaciones científicas en el campo de la química de polímeros reflejan el interés de los investigadores en el peso molecular de las macromoléculas. Los procesos sintéticos se juzgan esencialmente por el intervalo de pesos moleculares de los polímeros formados. La síntesis de un polímero difiere en este aspecto de las de compuestos de bajo peso molecular. En la síntesis de un polímero se obtiene, en cambio, una mezcla de compuestos con un cierto intervalo de pesos moleculares.

* Número de unidades que se repiten en la cadena de polímero.

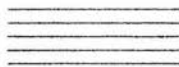
La estructura repetitiva del polímero se indica por el subíndice n fuera de los corchetes que engloban la unidad que se repite. Cuanto mayor es n , mayor es el peso molecular del polímero. Las moléculas de un polímero formado en cualquier mezcla de reacción no presentan un número idéntico de unidades repetitivas y, por tanto, difieren en el peso molecular. El producto es una mezcla de moléculas parecidas que difieren algo en tamaño.

La preocupación por los pesos moleculares está justificada porque las propiedades físicas y en definitiva los usos prácticos de un polímero dependen marcadamente de su peso molecular.

El peso molecular es, por supuesto, un reflejo del tamaño molecular. Las moléculas de un polímero deben tener un tamaño mínimo para que puedan tener lugar las interacciones que determinan las propiedades de estas sustancias. Estas interacciones pueden ser entre partes diferentes de la misma molécula o entre moléculas vecinas. La naturaleza de las unidades repetitivas en un polímero determina los tipos de interacción posibles.

La forma de un polímero y los tipos de interacciones que pueden tener con moléculas vecinas están marcadas por la regularidad con que las unidades repetitivas aparecen en la cadena y por la estereoquímica de los puntos o centros donde hay posibilidad de estereoisomería. Por ejemplo, al igual que los alquenos de bajo peso molecular, un polímero puede contener dobles enlaces *cis* o *trans*. Si las unidades repetitivas de un polímero son quirales, la macromolécula entera presenta quiralidad. Incluso un polímero formado por un monómero aquiral tiene la posibilidad de estereoisomería en los nuevos carbonos tetraédricos creados en el esqueleto carbonado de la cadena. En resumen, los polímeros pueden existir como estereoisómeros, difiriendo en la estereoquímica de los dobles enlaces o de los átomos de carbono tetraédricos.

Una propiedad muy importante para las aplicaciones prácticas de un polímero es su comportamiento a diferentes temperaturas. La interacción entre las grandes moléculas del polímero crea sólidos con alto grado de regularidad estructural. El polietileno lineal es una sustancia altamente cristalina con un punto de fusión de aproximadamente 135 °C. Algunos polímeros como el caucho no se disponen eficientemente en estructuras regulares y sólo pueden existir en forma de sólidos amorfos. Muchos polímeros son parcialmente cristalinos, lo que quiere decir que cuando el polímero líquido se enfría ciertas partes forman regiones con un alto grado de ordenación y otras partes solidifican antes de que esta disposición tenga lugar. Estos distintos tipos de interacciones entre cadenas de polímeros se representan en la figura 1.1.1.



Sólido altamente cristalino



Sólido amorfo.



Sólido con regiones cristalinas y amorfas.

FIG. 1.1.1. Representaciones esquemáticas de polímeros cristalinos, amorfos y semicristalinos.

El hecho de que un polímero presente o no regiones cristalinas determina propiedades como su flexibilidad y resistencia mecánica. Por ejemplo, la estructura amorfa del caucho es la responsable de su elasticidad. Los polímeros con características elásticas se conocen como elastómeros. Los polímeros semicristalinos son bastante duros y pueden empaquetarse en fuertes fibras. El proceso de empaquetamiento aumenta la disposición alineada del polímero y por tanto su cristalinidad. A menos que un polímero tenga algunas regiones cristalinas no puede formar fibras; así pues, un polímero amorfo no puede producir buenas fibras. No todos los polímeros amorfos tienen elasticidad; los que no la poseen se llaman plásticos y requieren un moldeamiento por efecto del calor y la presión para transformarse en objetos tales como juguetes y utensilios domésticos. En resumen, los polímeros se clasifican como elastómeros, fibras o plásticos según sus propiedades y sus usos. Un polímero puede existir en diferentes formas físicas a distintas temperaturas. A baja temperatura, se encuentra como sólido. En el estado sólido puede ser parcial o altamente cristalino o bien ser amorfo.

Cuando se calienta a una temperatura determinada, el polímero se reblandece a un estado más flexible aunque en realidad no ha fundido. Esta temperatura, la **temperatura de transición vítrea, T_g** , varía un poco según el método de determinación, pero es un valor característico para cada compuesto. A una temperatura aún más alta, el polímero funde y se convierte en líquido. Esta temperatura, es la temperatura de fusión del polímero, comparable a las temperaturas de fusión de los compuestos orgánicos de bajo peso molecular. El conocimiento de las propiedades del polímero es de una importancia evidente.

1.1.4. TIPOS DE REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN.

Los polímeros que se forman debido a la adición de un monómero a otro sin pérdida de átomos o grupos reciben el nombre de **polímeros de adición**.

Otro tipo son los **polímeros de condensación** llamados así, porque en su formación se unen dos tipos de diferentes de grupos funcionales con eliminación de una pequeña molécula estable, como el agua. El agua formada se elimina a altas temperaturas en forma de vapor permitiendo que la reacción continúe hasta que se consuman los reactivos.

Una forma mucho más útil de clasificar las reacciones de polimerización es según su mecanismo. El tipo de grupo funcional presente y su reactividad en diferentes condiciones determina la extensión de la polimerización y, por tanto, el peso molecular de los productos. Las reacciones de polimerización, como el resto de las reacciones orgánicas, pueden tener intermediarios del tipo catiónico, aniónico o radical libre. Los polímeros formados en las reacciones que transcurren a través de diferentes intermediarios a menudo también poseen distintas propiedades.

La forma en que crece la cadena de polímero es de gran importancia en la longitud final y el peso molecular que alcanzará dicha cadena. Las reacciones que producen polímeros se han clasificado en dos tipos principales. Uno de los tipos se llama **polimerización por crecimiento de la cadena**. En este tipo de polimerización se forma un intermediario que reacciona rápidamente con una molécula de monómero dando un nuevo intermediario que a su vez reacciona con una nueva molécula de monómero. El monómero se consume rápidamente y siempre se adiciona a la cadena que se hace así más y más larga. Al crearse un nuevo centro reactivo en el extremo de la cadena de polímero, la reacción continúa por sí misma hasta la consumición de las moléculas de monómero o bien hasta la destrucción del intermediario por alguna reacción de finalización. Es fácil reconocer esta descripción como la correspondiente a las etapas de una reacción en cadena, por medio de radical libre. Hay una etapa de iniciación, varias etapas en las que cada intermediario reactivo genera un nuevo intermediario reactivo y, finalmente, una etapa de terminación. Las reacciones de este tipo a menudo transcurren a través de radicales, pero en ciertas condiciones también es posible que se den reacciones en cadena con intermediarios catiónicos o aniónicos. El aspecto más importante de estas reacciones es la presencia de intermediarios que dirigen el proceso, haciendo más probable la reacción de un centro o punto de cada molécula o especie, que en otros. De hecho, en tales reacciones las unidades de monómero son normalmente incapaces de reaccionar entre sí hasta que se añade algún reactivo iniciador que crea el intermediario.

El otro tipo de polimerización se llama **reacción de crecimiento por etapas**. En este tipo de reacciones, las unidades de monómero contienen los grupos funcionales que son capaces de reaccionar entre sí sin la formación de un intermediario reactivo. En general, las reacciones son más lentas que las polimerizaciones de crecimiento de cadena y los centros reactivos están distribuidos aleatoriamente.

El proceso de polimerización tiene lugar a saltos en vez de por adiciones progresivas unidad a unidad, como ocurría en los procesos de polimerización por crecimiento de la cadena.

1.1.5. MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE LA CADENA.

1.1.5.1. Reacciones por radicales libres.

Una forma usual de polimerización de alquenos es mediante un mecanismo de radicales libres. La polimerización comienza por acción de un catalizador o un iniciador tal como un peróxido o por radiación ionizante. El polímero resultante se forma por un proceso de propagación en cadena.

Teóricamente, el crecimiento de la cadena podría continuar indefinidamente, lo cual por supuesto no sucede. Los pasos de terminación de la polimerización son los pasos típicos de la terminación de reacciones por radicales libres. Dos radicales pueden encontrarse y unirse, o dos radicales pueden experimentar desproporción.

Hay dos formas por las cuales el monómero podría unirse consigo mismo para formar el polímero: (1) cabeza – cola, ó (2) cabeza – cabeza y cola – cola.

La orientación en los monómeros es debido a que un radical libre intermediario más estable significa un estado de transición de menor energía y una velocidad de reacción mayor. De las dos posibles formas de ataque de un radical libre, una conduce al radical libre primario menos estable, mientras que la otra conduce al radical libre secundario más estable. La formación repetitiva de radicales libres secundarios conduce a la unión cabeza – cola de los monómeros.

Hay que destacar que al escribir la estructura de un polímero no se suelen especificar los extremos de la molécula. Los grupos de los extremos son una parte insignificante del total de la cadena y no son necesariamente idénticos para cada molécula de la muestra. Las propiedades del polímero están determinadas fundamentalmente por la parte principal de la cadena.

En la producción de un polímero no se debe limitar el uso de un monómero único, se pueden usar una mezcla de dos, tres, o aún más monómeros. Una mezcla de dos monómeros diferentes da como resultado un copolímero.

1.1.5.2. Reacciones aniónicas.

Algunas reacciones de polimerización están catalizadas por metales alcalinos o por compuestos organometálicos en estos casos, las especies reactivas que participan en el crecimiento de la cadena son carbaniones.

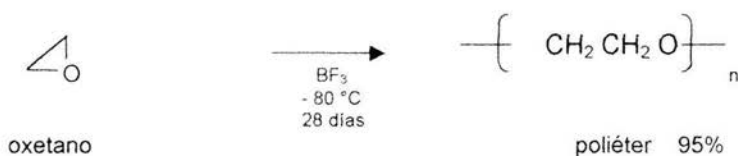
Este tipo de reacción de polimerización fue extensamente investigado por Michael Szwarc en la State University of New York de Syracuse. Él llamó a estos sistemas **polímeros vivientes** debido a que las cadenas permanecían reactivas hasta que se añade algún compuesto con la intención de detener la reacción. Por supuesto, los dos centros aniónicos no tienen tendencia a reaccionar entre sí. Así pues, las reacciones de terminación en las que se combinan dos cadenas en crecimiento, un proceso importante en radicales libres, no se producen en las polimerizaciones aniónicas. Si los reactivos son puros y la mezcla de reacción se protege de la humedad, la cadena de polímero permanece reactiva. Una polimerización aniónica difiere de una reacción por radicales en otro aspecto. Dado que todas las cadenas empiezan a crecer al mismo tiempo, en el momento en que se añade a la mezcla de reacción el iniciador aniónico, y que los intermediarios reaccionan con el monómero a velocidades parecidas, los polímeros formados presentan una notable uniformidad tanto en la longitud de la cadena como en el peso molecular. En comparación, el intervalo de variación de pesos moleculares en una muestra de polímero preparada por radicales es mucho mayor.

Un método importante de polimerización aniónica es la apertura nucleófila de un anillo que dé un intermediario que propague la reacción en cadena.

1.1.5.3. Reacciones catiónicas.

Como en las polimerizaciones aniónicas, en una polimerización catiónica no son posibles las reacciones de terminación de cadena que implican la combinación de dos intermediarios reactivos. Puede usarse un ácido como H_2SO_4 ó $AlCl_3$, para formar el carbocatión inicial. Sin embargo, los carbocationes intermediarios, son mucho más propensos que los aniónicos a otros tipos de reacciones de terminación. Las reacciones que acaban la cadena en las polimerizaciones catiónicas son las reacciones habituales en carbocationes. Entre ellas están la reacción con un nucleófilo, la pérdida de un protón para dar un alqueno y la ruptura o sustracción de un ión hidruro de otra molécula. Los éteres también sufren reacciones de polimerización que siguen mecanismos catiónicos.

Las más interesantes son aquellas en las que intervienen el oxetano y el tetrahydrofurano:

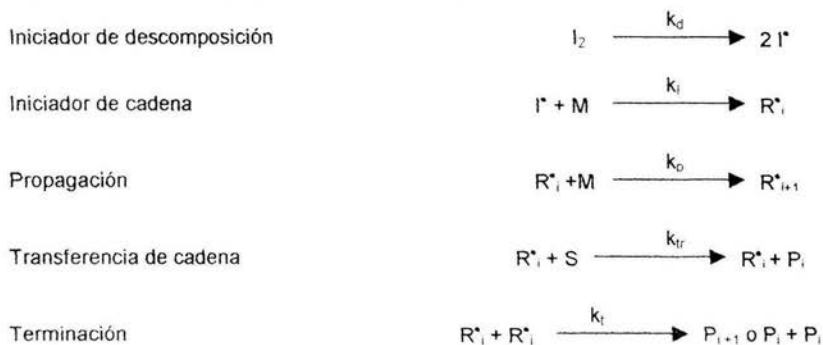


En ambos casos el átomo de oxígeno del éter cíclico se convierte en un buen grupo saliente por protonación o por reacción con un carbocatión. Los átomos de oxígeno de otras moléculas de éter actúan como nucleófilos en reacciones SN2 y se convierten a su vez en intermediarios reactivos que propagan la cadena.

La terminación de la reacción ocurre cuando la cadena en crecimiento reacciona con algún nucleófilo, como el agua.

1.1.5.4. Cinética de la polimerización vía radicales libres.

El entendimiento de la cinética de la polimerización vía radicales libres es de fundamental importancia para la generación de productos poliméricos en toda la variedad de aplicaciones. El estudio de los principios de la cinética ha sido el principal tema de investigación desde la formulación de la hipótesis molecular de Hermann Staudinger en 1920⁽²⁰⁾. La evaluación y el análisis de las velocidades de reacción y la distribución del peso molecular resultante de una polimerización por radicales libres tan simple, debido a la naturaleza de los reactivos. El proceso puede ser descrito como se muestra a continuación:



Donde R_i^* es un radical de la cadena i , I_2 es el iniciador, M es el monómero, S es el agente de transferencia y P es el polímero.

Iniciación. Es la creación de un centro activo tal como, un radical libre o un ión de carbono⁽²¹⁾.

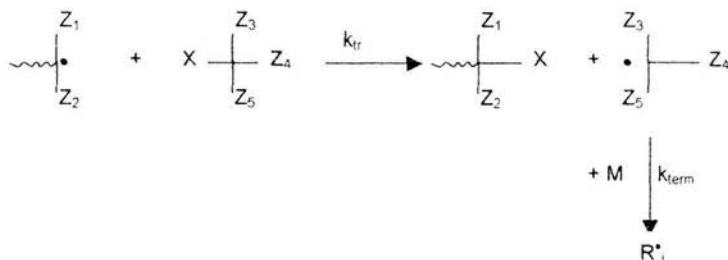
Existen varios métodos para iniciar una polimerización vía radical libre. Estas técnicas incluyen (1) radiación ionizante, (2) iniciación por plasma, (3) electroiniciación, (4) iniciación redox y (5) iniciación por ultrasonido.

Radiación ionizante.

Las fuentes radioactivas y las partículas ionizadas se usan como un iniciador en el proceso de polimerización vía radicales libres, para ello se puede utilizar la radiación gamma, haz de electrones, neutrones o partículas α . Las interacciones de estas radiaciones con la materia son mucho más complejas comparadas con las interacciones de radiaciones menos energéticas (UV o luz visible). La radiación de alta energía aplicada a monómeros vinílicos usualmente resulta en la formación de aniones, cationes y radicales libres primarios. Dichas especies pueden iniciar el crecimiento de la cadena. Si este crecimiento es del tipo de radicales libres entonces depende de las condiciones de la reacción. Una iniciación de cadena iónica es predominante en reacciones a bajas temperaturas. Una radiación de alta energía como iniciador de las polimerizaciones vía radicales libres es menos utilizada para aplicaciones científicas y comerciales, esto se debe principalmente al mecanismo de iniciación el cual es complejo y a la cuestión de seguridad asociada con el uso de este tipo de radiación⁽²⁰⁾.

Propagación. Es la adición de más monómero para el crecimiento de la cadena, usualmente se lleva a cabo de manera muy rápida (por ejemplo 10^7 mol en 0.1 seg.) para obtener un peso molecular final.

Transferencia. La medida de los pesos moleculares promedio, tal como se obtienen de la distribución de los pesos moleculares de las macromoléculas generadas por polimerización vía radicales libres, son generalmente menores que las informadas por los procesos de iniciación, propagación y terminación. Esta observación experimental puede ser atribuida a la obstrucción de la cadena vía una reacción de transferencia de cadena. La reacción de transferencia puede ser descrita como:



Terminación. La reacción de terminación es la reacción más compleja de los procesos de polimerización. Su coeficiente de velocidad de terminación, k_t , es influenciado por una multitud de diferentes factores, los cuales no son fácilmente separados.

Se acepta, que los coeficientes de velocidad dependen de los siguientes factores y parámetros experimentales: viscosidad del sistema, la longitud de la cadena de los macro radicales libres de terminación, temperatura, presión y conversión del monómero.

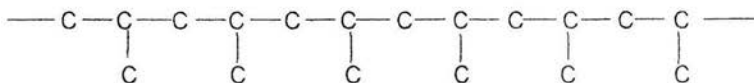
1.1.6. ESTRUCTURA Y ESTEREOQUÍMICA DE LOS POLÍMEROS.

Los polímeros, como cualquier otro compuesto orgánico, pueden tener grupos funcionales y carbonos quirales. Pueden formar puentes de hidrógeno y experimentar interacciones dipolo – dipolo. A la composición química de una cadena polimérica, se le denomina estructura primaria. La disposición de la cadena con relación a sí misma y a otras cadenas, se denomina estructura secundaria. Esta estructura secundaria puede ser tan importante para determinar las propiedades de un polímero, como su composición química.

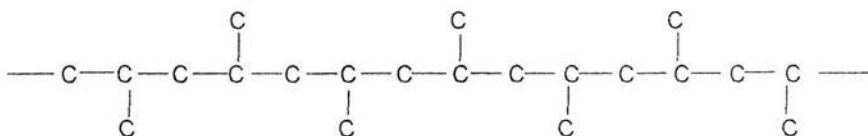
Un polímero puede ser una masa de cadenas continuas o cadenas ramificadas enredadas. El resultado es un sólido suave y amorfo tal como el hule blando. Por otra parte, un polímero puede estar compuesto por cadenas continuas mantenidas juntas por enlaces de hidrógeno o por otras atracciones dipolo – dipolo. Este tipo de estructura polimérica se presta para formar fibras o plásticos duros moldeables. Se dice que un polímero más ordenado tiene un grado de cristalinidad mayor que un polímero amorfo o no cristalino.

La naturaleza repetitiva de la estructura de una cadena de polímero, permite tres posibles tipos de relación estereoquímica en los constituyentes de la cadena.

Polímero isotáctico es aquel en el que los grupos metilo están al mismo lado de la cadena cuando ésta se representa extendida y dispuesta en zigzag. La configuración en cada carbono de la cadena es la misma⁽⁸⁾.

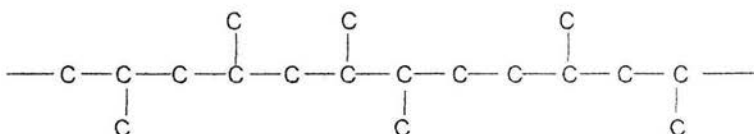


Polímero sindiotáctico en estos, hay una alternancia regular en la configuración de los átomos de carbono tetraédricos que sustentan los constituyentes, es decir, los grupos metilo podrían alternar de un lado de la cadena al otro.



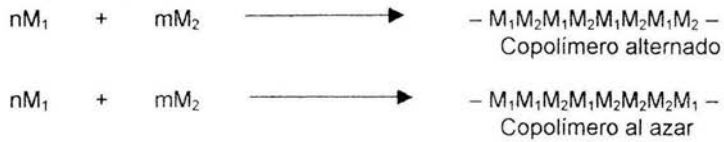
Polímero atáctico es un polímero, en el que no hay regularidad estereoquímica; la disposición de los grupos metilo es completamente al azar.

El hecho de que un polímero sea atáctico, isotáctico o sindotáctico es importante en relación con sus propiedades. Para muchas aplicaciones se requieren propiedades físicas que impliquen una buena cristalinidad del polímero y ésta sólo es posible, dentro de los hidrocarburos poliméricos, en aquellos que poseen la regularidad de estructura necesaria (los del tipo isotáctico y sindotáctico).



1.1.7. COPOLÍMEROS.

Si dos o más monómeros de estructura diferente forman un polímero, éste se llama copolímero y la reacción de polimerización, copolimerización. Un copolímero, puede estar formado por polimerización de condensación o de adición. Los monómeros distintos se alternan regularmente en el copolímero o se unen al azar sobre el esqueleto del copolímero⁽³⁰⁾.



Los copolímeros alternados se forman en polimerizaciones por condensación cuando se hacen reaccionar monómeros que contienen diferentes grupos funcionales. Cada monómero posee un tipo de grupo funcional reactivo y también en cada monómero están presentes dos o más grupos funcionales del mismo tipo. En ciertos casos, ninguno de los monómeros puede formar un polímero; es necesaria la combinación de los dos monómeros para que se realice la polimerización.

En contraste a la copolimerización por condensación, los dos o más monómeros de la copolimerización por adición tienen el mismo grupo funcional reactivo. La polimerización de cualquier monómero puede efectuarse por separado o ambos monómeros pueden incluirse en la estructura polimérica. La adición de un monómero o una cadena polimérica depende de la disponibilidad del monómero (concentración). Para un polímero que termina con M_1 (Polímero $\sim M_1$), la adición de M_1 o M_2 dependerá de las velocidades relativas para la reacción del polímero con M_1 y M_2 :



$$\text{Velocidad}_{12} = k_{12} \left[\text{Polímero } \sim M_1 \right] \left[M_2 \right]$$



$$\text{Velocidad}_{11} = k_{11} \left[\text{Polímero } \sim M_1 \right] \left[M_1 \right]$$

$$\frac{\text{velocidad}_{12}}{\text{velocidad}_{11}} = \frac{k_{12} [M_2]}{k_{11} [M_1]}$$

A $\left[\frac{M_2}{M_1} \right] = \left[\frac{k_{11}}{k_{12}} \right]$, cual monómero depende de la relación k_{12} / k_{11} . si k_{12} es mucho mayor que k_{11} , se agrega M_2 ; si k_{11} es mucho mayor que k_{12} , se añade M_1 . para la adición de M_1 o M_2 al polímero $\sim M_2$ puede hacerse un razonamiento semejante.

En muchas reacciones de copolimerización por adición, $k_{12} \gg k_{11}$ y $k_{21} \gg k_{22}$ de suerte que se forman copolímeros alternados.

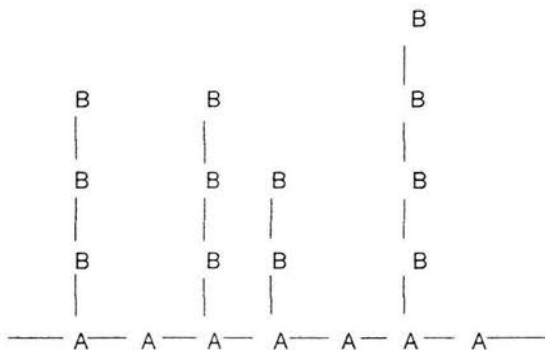
Si las constantes de velocidad k_{12} , k_{11} , k_{21} y k_{22} no son muy diferentes, la estructura del copolímero es al azar. Sin embargo, el control de la variación estructural puede lograrse alternando la concentración de M_1 o de M_2 .

Si k_{11} o k_{22} , es mucho mayor que k_{12} o k_{21} , no hay copolimerización. Cada monómero forma su propio polímero de estructura homogénea.

Los copolímeros de alto peso molecular se forman por unión de dos cadenas poliméricas de estructura distinta. Un copolímero en bloque es un polímero lineal formado por bloques relativamente largos de dos polímeros diferentes. En los copolímeros ramificados, las unidades poliméricas de una estructura están insertadas en el esqueleto del otro polímero.

1.1.7.1. Copolímeros de injerto.

Un copolímero de injerto es usualmente preparado por la reacción de dos diferentes polímeros o por un monómero y un polímero. Para ejemplo, un homopolímero derivado de un monómero A puede ser inducido para reaccionar con un homopolímero derivado de un monómero B para producir el copolímero de injerto que se muestra en la figura 2. los polímeros de injerto de este tipo frecuentemente pueden ser preparados por irradiación con rayos gamma, rayos X o electrones acelerados de la mezcla de un homopolímero y un monómero, o también en la mezcla de los dos homopolímeros.



Copolímero de injerto.

1.1.7.2. Copolímeros al azar.

Son copolímeros en los cuales las cadenas de los monómeros cumplen con las leyes de distribución estadística y por lo tanto no exceden unas pocas unidades como máximo. En efecto, la unidad de repetición ha perdido su identidad.

Cuando ambas reactividades son mucho menores a la unidad, puede resultar una pronunciada alternación en el arreglo del monómero. En otras palabras, la secuencia de la cadena rara vez difiere de la unidad.

ABBBAABABAAB

Copolímero al azar en una molécula lineal.

1.1.7.3. Copolímeros de bloque.

Medidas especiales deben ser empleadas para producir copolímeros en los cuales la secuencia de cada uno de los monómeros es larga. Un método típico involucra el uso de un radical de vida larga, el cual continuará la propagación si éste es transferido a otro monómero. Alternativamente, diferentes moléculas del polímero pueden estar unidas al final por medios químicos. Tales copolímeros son conocidos como copolímeros de bloque, el término bloque significa un largo bloque o secuencia de unidades de un monómero de un tipo dado. Generalmente, el término es conferido a polímeros lineales conteniendo largas secuencias de cada uno de los monómeros.

AAAAABBBBB

Copolímero de bloque.

1.1.8. MODIFICACIÓN DE POLÍMEROS MEDIANTE RADIACIÓN IONIZANTE.

La modificación de polímeros se utiliza para obtener el cambio deseado en las propiedades del polímero, por ejemplo, la introducción de nuevas propiedades o la eliminación de cualidades indeseables con la retención de propiedades útiles del polímero inicial. Podemos tener modificaciones estructurales o modificaciones químicas. La modificación estructural consiste en la transformación de una estructura súper molecular con la retención de la estructura química de las macro cadenas. La modificación química es la formación de sistemas con enlaces covalentes entre las macro cadenas o la introducción de fragmentos de otros enlaces con diferente naturaleza química por medio de enlaces químicos⁽²³⁾.

Entre las ventajas que resultan de usar radiación gamma o electrones para polimerizar o injertar respecto a otros métodos químicos tradicionales podemos mencionar a los siguientes:

1. Determina la densidad de reticulado variando la dosis y la velocidad de dosis.
2. Produce reticulados y/o injertos a temperaturas por debajo de 25 °C.
3. Formación de productos con alta pureza

4. Esterilización de productos requeridos para aplicaciones biomédicas.
5. Modificación de propiedades de polímeros por injertos con respuesta térmica.
6. El costo comparado con los métodos convencionales es competitivo.

1.1.8.1. Modificación de polímeros por copolimerización de injerto.

La copolimerización de injerto es una modificación química de polímeros involucrando en estos polímeros la formación de cadenas ramificadas o monómeros de otro tipo, como resultado de esto se forma un copolímero de injerto. El polímero inicial (o material) usado para modificación por injerto es llamado sustrato o soporte⁽²³⁾.

La copolimerización de injerto combina las propiedades características de los homopolímeros, mientras que los copolímeros al azar revelan usualmente un promedio de las propiedades de ambos homopolímeros.

La polimerización de injerto puede llevarse a cabo no solamente con un monómero sino también con dos o más monómeros. La copolimerización de injerto es uno de los métodos más prometedores para la modificación de polímeros y de materiales poliméricos. En la práctica, el método por radiación como iniciador es el método más fácil para preparar copolímeros de injerto y su costo es comparable al del método químico.

El porcentaje de injerto es determinado por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Injerto} = \left(\frac{W_f - W_i}{W_f} \right) \times 100$$

1.1.8.2. Métodos de copolimerización de injerto.

Existen tres métodos para la obtención de injertos.

1. Método directo.
2. Método de pre – irradiación.
3. Método de pre – irradiación oxidativa.

Método directo. El método directo es la irradiación simultánea de un polímero y un monómero o de un polímero hinchado en un monómero. Un injerto por método directo da un alto porcentaje. Sin embargo, la formación simultánea de

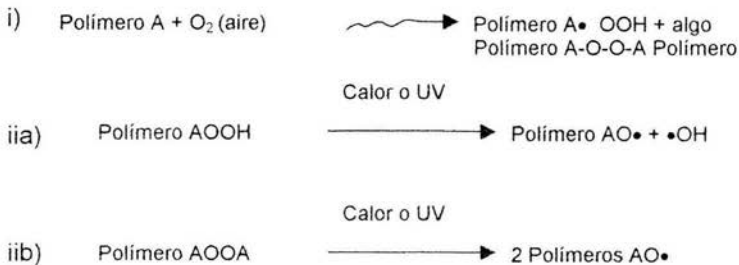
homopolímero baja considerablemente el consumo del monómero y complica el aislamiento del copolímero de injerto puro.

Cada método de injerto involucra procesos característicos para los diferentes estados del sistema polímero – monómero.: (1) el polímero y el monómero son disueltos en un solvente común.; (2) el monómero es disuelto en el polímero; (3) el polímero es sumergido en una solución de monómero; y (4) el polímero es colocado en un medio en el cual el monómero se encuentre en estado gaseoso.

Método de pre – irradiación. En este método el sustrato polimérico es irradiado en ausencia de aire, subsecuentemente el monómero libre de aire es introducido dentro del recipiente que contiene el polímero irradiado. Los radicales libres atrapados en el polímero reaccionan con el monómero formando el copolímero de injerto. Una desventaja de este método es que el sustrato polimérico no obtiene protección del monómero y puede ocurrir degradación en este caso el producto será una mezcla de copolímeros de bloque y de injerto. El método está limitado para polímeros cristalinos y semicristalinos ⁽²⁴⁾.

Método de pre – irradiación oxidativa. En este método de injerto, el tratamiento por radiación está limitado a la peroxidación del polímero previo a la reacción de injerto. Por lo tanto la eficiencia del injerto dependerá directamente de la cinética del proceso radiación – peroxidación ⁽²⁾.

Este método puede ser ilustrado esquemáticamente de la siguiente manera ⁽²⁴⁾:



1.2. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN IONIZANTE CON LA MATERIA.

El término de radiación de alta energía es aplicado a partículas que se mueven a alta velocidad como electrones acelerados o partículas β, protones acelerados, neutrones y partículas α y para la radiación electromagnética de longitud de onda corta rayos X y rayos γ. Los procesos por los cuales estas diferentes formas de radiación, reaccionan con los átomos de un espécimen a través del cual pasaban pueden ser muy diferentes, siendo la característica común la alta energía llevada por cada partícula o fotón, siendo esta energía mucho mayor que la del electrón en el orbital vinculando a un núcleo atómico ⁽³¹⁾.

Pasando a través de la materia, todas estas formas de radiación de alta energía pueden perder ésta por la reacción con los electrones y núcleo del medio, y puede ocasionar el desplazamiento del núcleo, electrones libres, átomos o moléculas ionizados (los cuales han perdido estos electrones) y átomos o moléculas excitados (en los cuales un átomo es llevado a un nivel más alto de energía). Los cambios en la estructura nuclear solamente ocurrirán con partículas suficientemente energéticas. Las entidades producidas pueden subsecuentemente reaccionar unas con otras, y con otros átomos o moléculas para ocasionar nuevas estructuras químicas.

Desde el punto de vista de los efectos químicos, la diferencia más importante entre estas formas de radiación de alta energía, depende de la velocidad de energía perdida por unidad de trayectoria. Esto determina la penetración de la radiación incidente, y la densidad y distribución de los iones y moléculas excitadas sobre la trayectoria de cada partícula incidente. Donde la densidad de iones es baja, como en la irradiación con electrones o rayos γ , las reacciones serán principalmente entre una molécula ionizada o excitada y las moléculas neutrales circundantes. Donde las densidades de los iones son altas, como en el bombardeo con partículas α las reacciones entre dos iones adyacentes pueden complicar el cuadro.

1.2.1 Ionización específica.

Cuando la radiación incide sobre un electrón de los átomos que atraviesa, una cantidad de energía es transferida al electrón el cual es disparado del átomo en forma de un ión negativo ⁽²⁾. El átomo permanece como un ión positivo y por lo tanto, se forma un par iónico. La ionización específica para cualquier radiación, es definida como el número de pares iónicos producidos por cada milímetro de trayectoria en un medio dado.

Las radiaciones pueden incidir sobre el núcleo también, y de hecho este tipo de eventos produce las reacciones nucleares. No obstante, si consideramos que el diámetro de un átomo puede ser del orden de 10^{-8} cm, mientras que el diámetro de su núcleo es aproximadamente igual a 10^{-12} cm, o sea 10 mil veces menor en términos aproximados, podremos explicar porqué resulta mucho menos probable que un haz de radiaciones incida sobre el núcleo que sobre los electrones girando en órbitas alrededor de él. La probabilidad de que un tipo de radiación determinado choque con un núcleo de propiedades definidas para producir una reacción nuclear característica, se establece usando los términos de una superficie transversal efectiva a la radiación, llamada sección eficaz y representada por la letra griega σ . Sin embargo aún cuando las unidades de la sección eficaz sean de superficie, las cifras que la representan no tienen ninguna significación como medidas de área, sino que establecen la probabilidad de que ocurra una reacción nuclear determinada por el tipo y energía de la radiación incidente y las características del núcleo en cuestión.

Debido a que el presente trabajo se utiliza la radiación con electrones, sólo se explicará en este capítulo la interacción de los electrones con la materia.

1.2.2. INTERACCIÓN DE LOS ELECTRONES CON LA MATERIA.

Los electrones son partículas elementales con carga eléctrica unitaria igual en magnitud a la del protón, pero de signo contrario. Su masa en reposo es 1836 veces más ligero que un protón.

Un electrón acelerado al pasar por el material irradiado interactúa con algunos electrones orbitales provocando ionizaciones y excitaciones que le restan energía, lo dispersan y lo van frenando.

Los electrones energéticos tienen carga eléctrica y su masa es la misma que la de los electrones atómicos que se encuentran a su paso. Al pasar pueden chocar con otros electrones o verse afectados por la fuerza de los núcleos y cambian su trayectoria, por lo cual su alcance no está tan definido como en el caso, por ejemplo, de las partículas alfa. Su penetración depende de la energía de los electrones, en el caso de electrones de MeV de energía, su penetración es de sólo unos milímetros en sólidos.

Los electrones son frenados al pasar por el material porque van perdiendo energía. Por esta razón la interacción con materia se lleva a cabo mediante la pérdida de la energía del electrón mediante choques y dispersión.

Al ser frenados totalmente, los electrones se incorporan al material como cargas negativas extras confundándose con los demás electrones.

Así pues, la penetración es muy importante, ya que define la región donde se llevaron a cabo la mayoría de las reacciones y cambios energéticos. Además de que a mayor profundidad, el electrón tendrá menor energía por lo que los efectos serán menores.

No todas las reacciones que se llevan a cabo en el material son causadas directamente por el electrón energético, pues tanto, los iones formados como los electrones libres y el efecto de desviación de los núcleos, dan lugar a otras reacciones dentro del material.

Así pues, los procesos más importantes mediante los cuales los electrones interactúan con la materia son la emisión de radiación electromagnética (al ionizar) lo cual depende de la energía de los electrones incidentes y, en una menor medida de la naturaleza del material absorbente. Es decir, a energías muy altas, la energía se pierde principalmente por la emisión de radiación mientras que a bajas energías ésta se dispersa a través de colisiones inelásticas y elásticas.

Los electrones al atravesar un medio sufren tres tipos de interacciones:

- a) Colisiones elásticas.
- b) Colisiones inelásticas con electrones atómicos.
- c) Colisiones inelásticas con un núcleo.

Colisiones inelásticas. Este proceso se lleva a cabo entre partículas cargadas del mismo signo, debido al campo coulombiano propio de cada partícula. Esto es particularmente importante en el caso de los electrones, ya que lo experimentan con más frecuencia debido a su pequeña masa. Las colisiones elásticas son más grandes para electrones de bajas energías y para materiales de alto número atómico⁽⁵⁾.

La máxima energía que puede ser transferida a un núcleo de masa M por un electrón de energía E (en MeV) es aproximadamente:

$$E_{\max} = 2200 E (1 + E) / M$$

Donde E_{\max} es expresado en eV.

Así, sólo los electrones de alta energía son capaces de causar un cambio químico por desplazamiento del núcleo atómico, o por la subsecuente ionización o excitación resultante del movimiento de expulsión del núcleo a través del espécimen.

Bethe obtuvo una expresión para la pérdida de energía de los electrones por excitación y ionización:

$$-\left(\frac{dE}{dl}\right)_{col} = \frac{2\pi N e^4 Z}{m_e v^2} \left[\ln \frac{m_e v^2 E}{2I^2 (1-\beta^2)} - \left(2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2\right) n 2 + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} \left(1 - \sqrt{1-\beta^2}\right)^2 \right] \text{ ergscm}^{-1}$$

donde:

v = velocidad del electrón en cm seg⁻¹.

$\beta = v / c$.

I = potencial de ionización promedio para los átomos del material frenador en ergs.

N = número de átomos por centímetro cúbico.

e = carga del electrón en unidades electrostáticas.

m_e = masa en reposo de un electrón, en gramos.

c = velocidad de la luz en cm seg⁻¹.

Z = número atómico del material frenador.

Colisiones elásticas con electrones atómicos. Otra forma en que las partículas cargadas pueden perder energía en la materia es a través de interacciones de Coulomb con los electrones del material frenador. Este es el proceso dominante al desacelerarse los electrones a energías menores a aquellas en las que la emisión de radiación de frenamiento o Bremsstrahlung tiene lugar.

Colisiones inelásticas con un núcleo. A energías muy altas, el electrón pierde gran parte de la energía por desaceleración causada por el campo nuclear, originando así rayos X o Bremsstrahlung que a su vez induce otras reacciones en el material.

Las partículas cargadas, pasan a una velocidad muy alta cerca del núcleo de un átomo, son desaceleradas y de acuerdo con la física clásica irradiarán energía electromagnética llamada Bremsstrahlung a una razón de $-\frac{dE}{dt}$, proporcional a $\frac{z^2Z^2}{m^2}$, donde z y Z son la carga en la partícula y el núcleo respectivamente, y m es la masa de la partícula. De esta afirmación podemos deducir que la pérdida de la energía por radiación será mayor para partículas más ligeras y para materiales que los frenen que tengan un mayor número atómico.

El espectro de energía Bremsstrahlung se extiende desde cero hasta la energía de los electrones incidentes y corresponde al espectro de rayos X.

En el caso de electrones, la emisión de energía Bremsstrahlung es despreciable debajo de los 100 keV pero crece rápidamente al incrementar la energía del electrón entre 10 y 100 MeV, pues la energía exacta depende del material que la frene.

1.2.2.1. Penetración del electrón.

Con un haz paralelo de electrones de alta energía, el efecto de dispersión total de los electrones primarios, la disminución de su energía, y la producción de rayos δ es causa de una ionización no-uniforme arriba de la máxima penetración de los electrones primarios. Para electrones de 1 MeV de energía o mayores, la máxima penetración en agua es de aproximadamente 0.5 – 0.6 cm por MeV. Para materiales de diferente densidad la penetración puede ser expresada en g / cm², para la mayoría de los átomos el número de electrones (los cuales determinan la ionización) es aproximadamente proporcional al peso atómico (más preciso al número atómico).

La siguiente fórmula da la penetración R (en g / cm²) en aluminio de rayos β de energía máxima E (en MeV) entre 0.7 y 15 MeV:

$$R = 0.543E - 0.160$$

1.2.3. EFECTOS DE LA RADIACIÓN EN POLÍMEROS.

Algunos polímeros son susceptibles a la degradación o reticulación bajo la exposición a la radiación ionizante de alta energía tal como radiación γ , haz de electrones, y rayos X⁽²²⁾.

Algunas veces, estos efectos pueden ser usados como una ventaja. Por ejemplo, circuitos integrados pueden ser polímeros resistentes al agua preparados a partir de un chip de silicón utilizando un haz de electrones. El silicón expuesto puede ser entonces modificado. La radiación, particularmente con rayos γ y haz de electrones pueden ser utilizadas para preparar copolímeros de injerto. La radiación también puede ser utilizada para polimerizar un monómero en estado sólido y para modificar superficies adicionando cadenas. En otros casos, como el uso de plásticos en vehículos espaciales, plantas de poder nuclear, y dispositivos médicos esterilizados por rayos γ , los polímeros o compuestos seleccionados para estas aplicaciones deben tener buena resistencia a la radiación.

Por ejemplo, ha sido estimado que el total de la dosis de radiación para un objeto que esté 30 años en la órbita espacial es del orden de 10 mrad⁽²²⁾. Los dispositivos médicos esterilizados (jeringas, batas quirúrgicas y equipo de laboratorio) por radiación γ han aumentado su importancia debido a las limitaciones de las técnicas alternativas, tales como la ineficiente esterilización por vapor y la posible carcinogenesis de óxido etileno usando esterilización en frío. Algunos polímeros tales como el poliestireno el cual es muy resistente a la radiación, pero otros tales como el polipropileno sufren degradación cuando son irradiados.

El evento primario por daños de irradiación es la expulsión de un electrón de alta energía.



Este electrón primario puede ionizar moléculas adicionales con la liberación de electrones adicionales en la cadena de reacción. Un estado excitado electrónicamente tendrá lugar cuando una molécula cargada positivamente sea recombinada con un electrón libre:



Un estado excitado también resultará cuando la transferencia de energía asociada con la interacción de la radiación con el material es insuficiente para causar ionización. Los estados excitados en polímeros pueden deteriorarse por reacciones químicas produciendo especies iónicas, resultando en la formación de radicales. El tiempo de vida de los radicales puede ser de horas o incluso semanas manteniéndolos a temperaturas bajas. Esto proporciona que los radicales inicien un entrecruzamiento o reacciones con el oxígeno de la atmósfera. El hecho de que la cadena se rompa o exista entrecruzamiento dependerá de la

estructura química de la cadena del polímero. En general, los polímeros que contienen átomos de carbonos cuaternarios sufrirán de rupturas en su cadena en una atmósfera inerte, mientras que el entrecruzamiento es más probable para polímeros sin átomos de carbono cuaternario. En presencia de oxígeno, el cual puede reaccionar con los radicales libres que son generados cuando son irradiados, la ruptura de la cadena llega a ser el mecanismo predominante. Los antioxidantes, que actúan como proveedores de radicales, son estabilizadores efectivos para la degradación por radiación oxidativa.

En general, los polímeros con anillos aromáticos son extremadamente resistentes a la radiación. Entre las fibras que tienen buena resistencia a la radiación se incluyen el polietilentereftalato y las poliamidas aromáticas. Los poliuretanos también tienen una buena resistencia a la radiación.

1.2.4. FUENTES DE RADIACIÓN.

Las fuentes de radiación de alta energía pueden dividirse en dos tipos (ver tabla 1.2.1)⁽³¹⁾:

- ▲ Fuentes nucleares o naturales.
- ▲ Fuentes eléctricas o artificiales.

El primer grupo hace uso de las radiaciones emitidas cuando se desintegra un núcleo atómico inestable (α , β , γ , etc.).

El segundo grupo está directamente relacionado con la aceleración de partículas de forma eléctrica (neutrones emitidos desde Be sujeto a un bombardeo de protones)

FUENTES NUCLEARES	FUENTES ELÉCTRICAS
<ul style="list-style-type: none"> * Reactor nuclear (interior). * Reactor nuclear (blindaje) * Circulando fluidos reactivos (Na, K) * Productos gaseosos de fisión (Kr, Xe) * Reactor de combustible líquido * Productos de fisión * Soluciones (Cs¹³⁷, Sr⁹⁰) Separado * Elementos radioactivos naturales (Ra, Rn) * Isótopos radioactivos (Co⁶⁰) 	<ul style="list-style-type: none"> * Transformador de alto voltaje. * Circuito de doble voltaje * Impulso generador (capacitron) * Van de Graaff * Acelerador lineal * Betatrón * Ciclotrón, etc.

Tabla 1.2.1. Fuentes de radiación.

Dado que la fuente utilizada en la realización de este trabajo fue del tipo artificial, nos enfocaremos a este tipo y más particularmente a las características y funcionamiento del Acelerador de Electrones Van de Graaff.

1.2.5. ACELERADOR DE ELECTRONES VAN DE GRAAFF (2 MeV)

1.2.5.1. Características⁽³³⁾.

a) Acelerador electrostático Van de Graaff.

Construido por la Compañía High Voltaje Engineering Corp; Burlington, Mass. U.S.A. e instalado en los Laboratorios Van de Graaff del Instituto de Física de la UNAM en 1952, como Acelerador de iones positivos. En 1962 se transforma en Acelerador de electrones y en los últimos 10 años han sido renovados la mayor parte de sus componentes.

b) Energía.

Intervalo entre 0.5 y 1.5 MeV con un circuito estabilizador que se instaló, se alcanza un voltaje muy estable.

c) Tubo acelerador.

Construido con electrodos rectos de aluminio, separados por anillos de acrílico kovar con un orificio de 2.5 cm y 1.3 m de largo.

d) Filamento.

Es de tungsteno en forma de V. El enfoque se logra mediante la diferencia de potencial entre el electrodo envolvente del filamento y el primer plato equipotencial del tubo.

El circuito de alimentación por corriente alterna se controla por medio de un sistema de motores "selsyn," alcanzando los valores máximos de 7.5 V y 8.0 A. La corriente de alimentación usual está en el intervalo de 1 a 3 A.

e) Aislamiento del alto voltaje.

El gas, en relación 4:1 de nitrógeno y bióxido de carbono es inyectado mediante un sistema presurizador y deshidratador y se contiene en el tanque del acelerador entre 200 y 350 psi. La válvula de seguridad de presión se abre a 400 psi.

f) Vacío.

El tubo acelerador y la extensión con volumen total de 120 litros se opera entre 10^{-5} y 10^{-6} Torr, mediante un sistema de 2 bombas: una mecánica y otra turbomolecular con las siguientes características:

- ⇒ Bomba mecánica con motor de 0.73 HP, trabaja a 37.7 litros por segundo. Estabiliza a 10^{-3} Torr.
- ⇒ Bomba turbomolecular 140 litros por segundo. Estabiliza a 10^{-6} Torr.

g) Sistema barredor.

Consiste en dos bobinas deflectoras (construidas por la Compañía Radiation Dynamics Inc. N.Y. U.S.A.) alimentadas por corriente alterna que permite a máxima corriente dar una mayor intensidad de campo magnético B y por la tanto máxima deflexión, mediante una señal triangular que hace girar al haz ángulos iguales en tiempos iguales.

Tiene un circuito oscilador especial que proporciona las características de barrido indicadas a continuación. La frecuencia de barrido está en el intervalo de 1 a 200 c/s. Las amplitudes de barrido quedan comprendidas entre 2 y 70 cm.

h) Extracción del haz a la atmósfera.

La ventana de salida es de titanio, de un espesor de 60 μm que permite aislar la zona necesaria al vacío en la máquina para la aceleración de electrones. Está localizada en la extensión del acelerador, y es ahí donde atraviesan los electrones para salir a la atmósfera. La ventana está refrigerada por un sistema de tres ventiladores que la protegen del calentamiento excesivo.

1.2.5.2. Funcionamiento.

Con referencia a las figuras 1.2.1 y 1.2.2, donde se presentan los esquemas del acelerador, a continuación se explicará su funcionamiento.

1) La carga eléctrica depositada por medio de la fuente de alimentación a la banda a través de un peine que forma un campo electrostático contra la polea del motor (1).

2) La banda mecánica acarrea las cargas (2) a la terminal de alto voltaje (3).

3) En la parte alta, la carga es transferida de la banda a la terminal por medio de una escobilla (4), la que por repulsión se desplaza a la superficie, estableciéndose así un alto potencial o una diferencia de potencial con respecto a la base del acelerador.

4) La terminal de alto voltaje está sostenida por una columna de platos equipotenciales y acrílico kovar, se aísla del tanque (5) por una atmósfera de nitrógeno y bióxido de carbono (6) comprimidos que evitan el arqueo de la terminal al tanque.

5) Un tubo acelerador de acrílico kovar y platos de aluminio mantenido a un "alto vacío" (7) provee una salida orientada de los electrones que se producen en un filamento incandescente dentro de la terminal (8).

6) Los electrones acelerados (9) a velocidades altas en un campo electrostático creado por la diferencia de potencial entre la terminal y la base (10) del acelerador, formando un haz de alta energía.

7) Este haz es extraído del acelerador a través de una ventana, cubierta de metal muy delgado, colocada en el punto marcado con (11) y que aísla al vacío de la atmósfera.

8) Cuando se desea que el haz sea barrido para determinados usos, se emplea un sistema de bobinas (12) que lo hace oscilar mediante la acción de un campo magnético variable (13).

9) El haz barriéndose a diversas frecuencias y amplitudes variables a voluntad mediante un sistema electrónico que controla dicho barrido es obtenido a la salida del acelerador.

10) El "alto vacío" en el tubo acelerador y en la extensión se logra mediante un sistema de bombeo mecánico y turbomolecular (14) con válvulas de protección adjuntas.

11) Desde la consola de control ubicada en un cuarto aparte y mediante los circuitos electrónicos se logra la operación del acelerador. La zona de extracción del haz es sumamente peligrosa, por la radiación de rayos X y de electrones difusos producidos durante la irradiación. Por esto debe cancelarse el acceso a personas en este lapso.

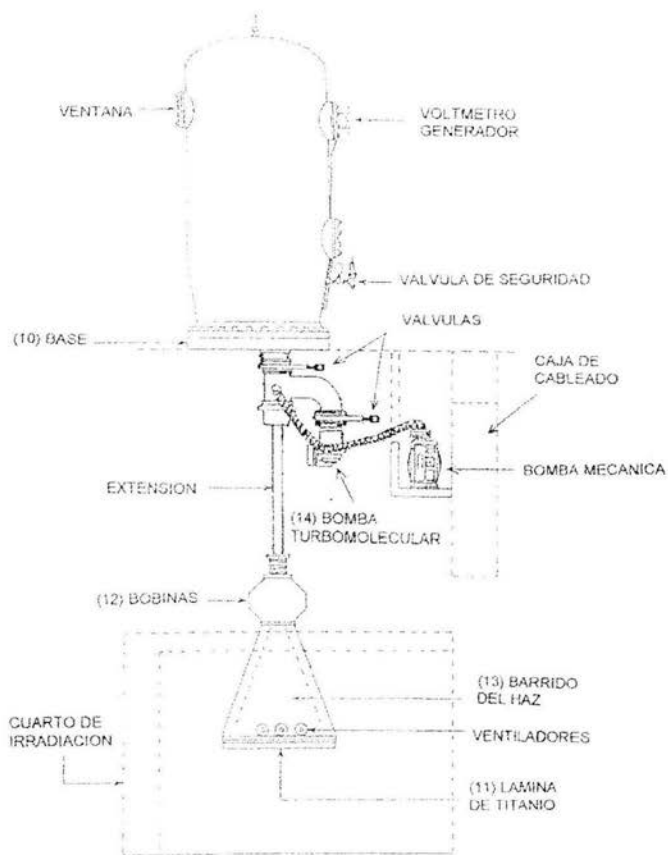


FIG.1. 2.1 Esquema del acelerador Van de Graaff para electrones (2 MeV). Se puede apreciar detalladamente el interior del tanque.

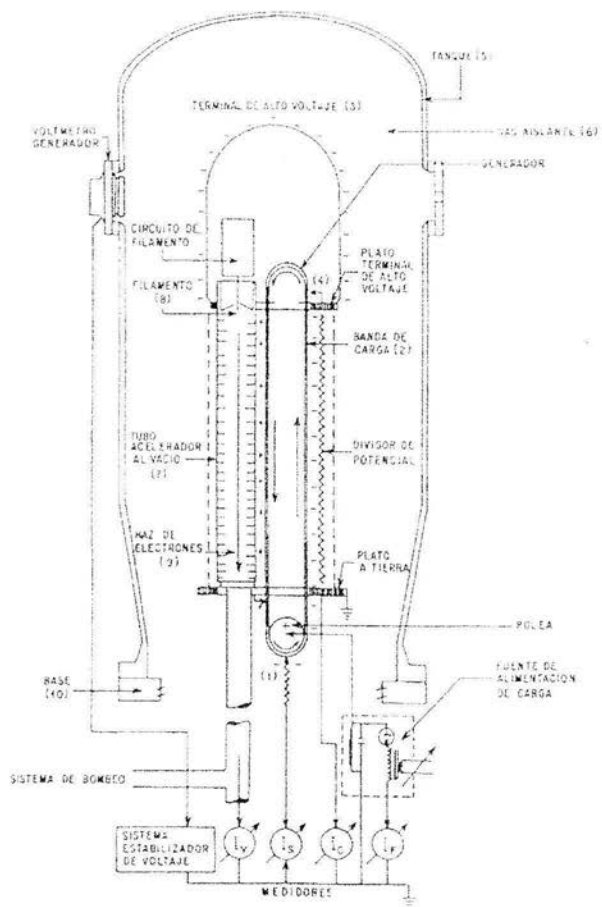


FIG. 1.2.2. Esquema del acelerador Van de Graaff para electrones (2 MeV). Se aprecia el corte transversal del acelerador y sus instalaciones a distintos niveles.

1.3. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS REACTIVOS.

1.3.1. POLITETRAFLUOROETILENO (PTFE).

Fórmula.



Un polímero de politetrafluoroetileno es esencialmente una cadena recta de la unidad que se repite: $\text{—[CF}_2\text{—CF}_2\text{]}_n\text{—}$. Es una sustancia blanda, de un color blanco lechoso. Puede moldearse por técnicas de metalurgia de polvos que incluyen la mezcla con un diluyente que es eliminado al sintetizar a 370 °C.

Propiedades.

Muy resistente a la oxidación y a la acción de los productos químicos, incluidos los ácidos, álcalis y agentes oxidantes fuertes; resistentes a los rayos ultravioleta, al ozono y a las inclemencias del tiempo. Los disolventes halogenados a elevadas temperaturas y presiones tienen un efecto algo adverso.

Mantiene sus propiedades útiles entre los 270 °C y los 290 °C y es resistente y compacto. Bajo coeficiente de fricción (0.05) y propiedades antiadherentes; excelente resistencia a la electricidad. Coeficiente de expansión térmica mayor que el de otros plásticos y metales. No inflamable.

Formas.

Polvos de extrusión y de moldeo, dispersión acuosa, película, fibra multifilamentosa.

Aplicaciones.

Puede utilizarse en juntas elásticas, revestimientos interiores, obturadores y manguera flexible; revestimientos ablativos para cohetes y naves espaciales, equipos para procesos químicos y revestimientos de cables y alambres y cintas de uso en electricidad y electrónica; aros para pistones y artículos de uso en mecánica; revestimientos antiadherentes para recipientes de cocina; materiales insonorizantes y embalaje.

1.3.2. EFECTO DE LA RADIACIÓN EN POLITETRAFLUORETILENO.

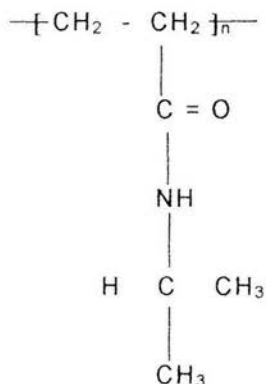
La radiación de alta energía tales como rayos X o gamma y haz de electrones acelerados, degrada al carbón de la cadena a través de la ionización, emisión de radicales y corte de la cadena. Con dosis de 10 Mrad en presencia de nitrógeno reducirá el esfuerzo a la tensión a la mitad. En aire sólo es requerido un Mrad para obtener lo anterior. Se utilizan dosis más altas para producir micro polvos. La radiación puede actualmente incrementar el peso molecular si se lleva a cabo a temperaturas por arriba de la transición cristalina donde la movilidad de las cadenas deja preferentemente parejas de radicales para el corte⁽²⁵⁾.

El politetrafluoretileno (PTFE) ha sido clasificado durante muchos años como un polímero que experimenta rompimiento en su cadena principal cuando es irradiado. Las propiedades mecánicas son deterioradas con una pequeña dosis de irradiación a temperatura constante como un resultado de la reducción de su peso molecular. La poca estabilidad a la radiación a sido explotada por un reciclaje significativo de desechos de PTFE en micro polvos de bajo peso molecular. En estudios recientes el PTFE fue descrito como un polímero que se retícula mediante radiación ionizante en una atmósfera libre de oxígeno y una temperatura arriba de su punto de fusión. Es asumido que la radiación puede influenciar principalmente la parte amorfa del PTFE. Por lo tanto, el efecto de la irradiación en PTFE altamente cristalino (a temperatura constante) tiene que ser más pequeño que en el PTFE amorfo (en la temperatura de fusión). Adicionalmente más cambios cualitativos serán esperados por la irradiación de PTFE fundido⁽²⁶⁾.

En estudios previos de los efectos de la temperatura de irradiación en materiales poliméricos fluorinados fue encontrado que el PTFE reticulado puede ser obtenido por irradiación de éste en su estado fundido en una atmósfera libre de oxígeno. A pesar del hecho de que el PTFE es extremadamente sensible a la radiación de ionización y es degradado muy rápidamente a través de cortes en su cadena principal a bajas temperaturas. El PTFE reticulado muestra extraordinarias mejoras en su resistencia a la radiación a temperatura constante, y en sus propiedades mecánicas tales como en su rendimiento al esfuerzo y su modulo de Young en comparación con las propiedades del PTFE no reticulado. La transparencia en la región de luz visible a sido también mejorado debido a la disminución de los componentes cristalinos⁽²⁷⁾.

1.3.3. POLI N – ISOPROPILACRILAMIDA (PNIPAAm).

Fórmula.



Propiedades.

El PNIPAAm es de los polímeros más estudiados a partir del año de 1955, debido a su respuesta termo reversible LCST (por sus siglas en inglés que significan Lower Critical Solution Temperature) que ocurre dentro de los límites de la temperatura ambiente. El LCST puede ser modelado para la aplicación deseada por variar parámetros tales como:

1. Concentración de las sales.
2. copolimerización y relación porcentual de la misma, así como los monómeros involucrados.
3. pH del medio.

Tiene temperatura de transición vítrea (Tg) entre 85 y 130 °C.

El grupo amida es hidrofílico, mientras el grupo isopropil es hidrofóbico. En general la incorporación de comonómeros hidrofóbicos tiende a bajar el punto de LCST, mientras que la incorporación de hidrofílicos o comonómeros ionizables lo incrementa.

La teoría de mayor aceptación para explicar la respuesta arriba mencionada nos dice que: " la transición es debida al reordenamiento del enlace hidrógeno de la red debido al calentamiento, así como de las interacciones hidrofóbicas cuando aumenta la temperatura ". Pero

de hecho este mecanismo no está del todo comprendido, no obstante un buen número de experimentos y teorías desarrolladas.

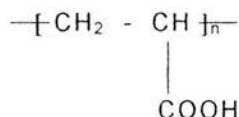
Debido a estas propiedades tenemos que nuestro polímero es soluble en agua fría, pero no en agua caliente, así como en otros solventes orgánicos como el alcohol metílico, el tetrahidrofurano (THF) y dimetilsulfóxido (DMSO).

Aplicaciones.

Los geles de NIPAAm se han utilizado para la liberación de medicamentos y bioseparaciones. El copolímero obtenido por radiación de NIPAAm con N – acrilosuccinamida se ha usado para inmovilización de proteínas, enzimas y anticuerpos. El injerto de NIPAAm (por método directo) sobre películas de goma de silicón fue utilizado para anclar células epiteliales debajo de 32 °C. El sistema ternario polimerizado por radiación de NIPAAm, poli dimetilsiloxano y ácido acrílico se utilizó para liberar medicamentos en enfermedades intestinales⁽³⁹⁾.

1.3.4. ÁCIDO ACRÍLICO (AAc).

Fórmula.



Propiedades.

El ácido acrílico es un compuesto hidrosoluble, que contiene tanto un doble enlace carbono – carbono, como una unión doble carbono – oxígeno, por lo general, tiene propiedades que son características de ambas funciones; por lo que puede haber hidrogenación, hidroxilación y degradación en el grupo carbonilo, mientras que en el doble enlace carbono – carbono puede haber adición electrofílica de ácidos y halógenos. Esta característica de hecho, es la que nos permitirá posteriormente anclar biomateriales o biomoléculas especialmente en el grupo carbonilo, ya que la doble ligadura carbono – carbono es la que inicia la polimerización.

El PAAc es amorfo y tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) reportada en 106 °C⁽³⁸⁾, es frágil y quebradizo, por este motivo resulta bastante conveniente injertarlo sobre una base polimérica debido a que por si solo es muy frágil y poco predecible.

Aplicaciones.

La aplicación más importante la constituyen los injertos sobre otros polímeros, es decir, las modificaciones superficiales de bases poliméricas.

En la polimerización del monómero para dar PAAc, el pH ejerce un marcado efecto en la velocidad de polimerización⁽⁴⁰⁾, presentando una tendencia sinusoidal horizontal, mientras que la copolimerización del ácido acrílico tiende a disminuir a medida que el pH aumenta. Por otro lado, el AAc es altamente sensible al medio de polimerización, siendo altamente reactivo en soluciones con enlaces de hidrógeno como el agua y disminuyendo notablemente en compuestos no polares.

1.4. DOSIMETRÍA.

Existe una cantidad de literatura dedicada a el diseño y calibración de equipo para la medición de la dosis de irradiación. Las aplicaciones en los campos de la física médica, la radiología, la química de radiaciones y la tecnología de reactores, cubre un inmenso rango de dosis, desde una fracción muy pequeña de un roentgen en investigación, hasta varios millones cuando el daño por radiación a materiales es considerado. Algunos factores considerados incluyen el tipo o calidad de radiación (tal como, rayos X y partículas α de baja energía o electrones de alta energía) y la intensidad de radiación. Un gran número de métodos de dosimetría han sido desarrollados, dependiendo de mediciones directas de la energía de absorción o de ionización, o de algunos cambios físicos o químicos, los cuales después de la calibración con dosis conocidas pueden ser mejor utilizados bajo circunstancias dadas. Para una aplicación específica la técnica más conveniente depende, no sólo del tipo de radiación, el rango de dosis y la intensidad de radiación, sino también de la exactitud, sencillez y velocidad de la medición requerida.

Algunos de los métodos desarrollados para uso en radiobiología no son adecuados para la química de radiaciones en los trabajos con polímeros cuando las dosis e intensidades usadas sean mayores en al menos varios ordenes de magnitud. Además la respuesta de algunos dosímetros, particularmente de aquellos basados en cambios químicos, depende de la densidad de ionización tanto como del número total de iones producidos; siendo la densidad del ion determinada por la calidad de la radiación y por su energía. El dosímetro de sulfato ferroso por ejemplo, muestra diferente cambios químicos para la misma energía de entrada cuando se usa partículas α o electrones acelerados. Sin embargo, en el caso de una fuente casi monocromática tal como, el cobalto radioactivo o un haz de electrones de alto voltaje, la radiación a la cual un espécimen está sujeto, cubrirá un rango de energías con su correspondiente variación en la densidad del ion. Algunos de los efectos observados en el tratamiento de polímeros dependen principalmente de la dosis total absorbida, y un poco, sino en todo, de la intensidad o calidad de radiación.

Así pues, podemos decir que la dosimetría se relaciona con la medición de la dosis absorbida o tasa de dosis que resulta de la interacción de la radiación ionizante con la materia. De manera más amplia, la dosimetría se refiere a la determinación de dichas cantidades, que pueden ser a través de una medida o de un cálculo, así como de otras cantidades radiológicas importantes tales como exposición, kerma, fluencia, equivalente de dosis, etc. Desde luego, existen muchos métodos diferentes, así como dispositivos para medir dichas cantidades. Los dispositivos que se utilizan para determinar o medir directamente las cantidades radiológicas importantes son denominados **dosímetros**.

1.4.1. CONCEPTOS BÁSICOS.

1.4.1.1. Dosis absorbida.

La cantidad llamada Dosis absorbida puede ser definida en términos de otra cantidad llamada energía impartida (ϵ). La energía impartida es la energía que se queda dentro de un volumen dado de materia con masa (m) después de que sobre ésta incide radiación ionizante, es decir, aquella radiación con la energía suficiente para ionizar átomos en el material absorbedor.

Así, la energía impartida por radiación ionizante a un volumen (V) de materia con masa (m) está definida como:

$$\epsilon = (R_{in})_u - (R_{out})_u + (R_{in})_c - (R_{out})_c + \Sigma Q$$

Donde $(R_{in})_u$ es la energía radiante de las partículas no cargadas que entran a V , $(R_{out})_u$ es la energía radiante de las partículas no cargadas que salen de V , $(R_{in})_c$ es la energía radiante de las partículas cargadas que entran a V , $(R_{out})_c$ es la energía radiante de las partículas cargadas que salen de V , y ΣQ es la energía neta que deriva de las conversiones de masa en energía en V y viceversa ($m \rightarrow E$ positivo, $E \rightarrow m$ negativo). De este modo, podemos definir a la dosis absorbida D en cualquier punto P dentro de V como:

$$D = \frac{d\epsilon}{dm}$$

Donde ϵ es ahora el valor esperado de la energía impartida en el volumen finito V durante un intervalo de tiempo, siendo $d\epsilon$ lo mismo para un volumen infinitesimal dV en un punto P , y dm la masa contenida en dV (ver figura 1.4.1).

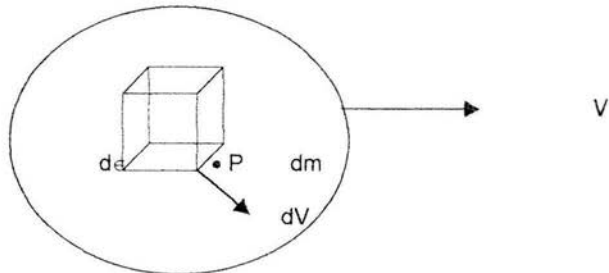


FIG. 1.4.1. Volumen dV con masa dm contenida en un volumen V

Así, la dosis absorbida D es el valor esperado de la energía impartida a la materia por unidad de masa en un punto dado, y se expresa en unidades de Gray (Gy) ($1\text{Gy} = 1 \text{ Joule} / \text{kg}$) y en unidades de rad ($1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy}$). El valor promedio D de la dosis absorbida a través de un volumen que contiene una masa m es $(\epsilon)_e / m$, donde $(\epsilon)_e = Dm$ también llamado la dosis integral, y es expresada en unidades de $\text{g} \cdot \text{rad}$ o joules.

Es importante notar que D representa la energía por unidad de masa que permanece en la materia en un punto P para producir efecto atribuible a la radiación. Algunos tipos de efectos son proporcionales a D , mientras que otro tipo de efectos dependen de D en una manera más complicada. No obstante, si $D = 0$ no puede haber efectos debidos a la radiación. Consecuentemente, la dosis absorbida es una cantidad muy importante en la física radiológica.

1.4.1.2. Rapidez de dosis absorbida.

La rapidez de dosis absorbida en un punto P y en un intervalo de tiempo dt está dada por:

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{d\epsilon}{dm} \right)$$

La expresión anterior relaciona la cantidad de dosis que recibe una cierta masa m con el intervalo de tiempo que transcurrió para que la masa m recibiera dicha cantidad de dosis.

1.4.1.3. Afluencia.

Consideremos un punto P dentro de un volumen esférico V de masa dm , como se muestra en la figura 1.4.2. dicho volumen es irradiado con un haz de partículas conocido, durante un cierto intervalo de tiempo. El haz atraviesa por una zona de área (da) contenido en la esfera.

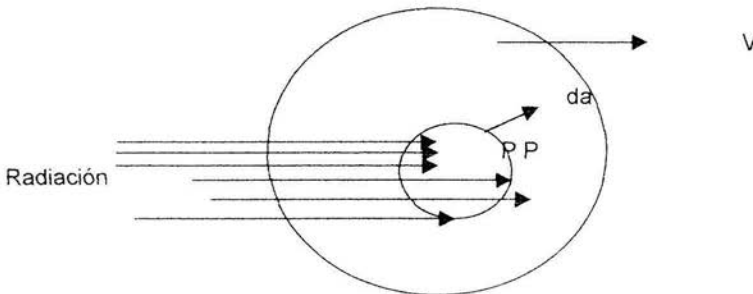


FIG. 1.4.2. Un haz de radiación atraviesa un volumen V y cruza la zona da .

Supongamos que N_e es el valor esperado del número de rayos que inciden sobre la esfera finita que rodea al punto P durante un intervalo de tiempo que va de t_0 a t . Si la esfera es reducida a un punto infinitesimal P con un círculo de área da , podemos definir la cantidad llamada *afluencia*, denotada por ϕ , como el cociente del diferencial de N_e por (da) :

$$\phi = \frac{dN_e}{da}$$

que usualmente se expresa en unidades de m^{-2} o cm^{-2} .

La *afluencia* es una cantidad que expresa el número de partículas que atraviesan una superficie dada, sin importar en cuanto tiempo la atravesaron.

1.4.2. Dosímetros.

En general, los dosímetros se utilizan para determinar la dosis absorbida en un cierto medio que ha sido irradiado con una fuente de radiación ionizante, ya sea natural o artificial. Un dosímetro puede ser definido como aquel dispositivo capaz de proveer una lectura o medida de la dosis absorbida en un volumen sensible. Sin embargo, no cualquier dispositivo que sea sensible a la radiación ionizante puede ser utilizado como dosímetro. Para que un material pueda ser utilizado como dosímetro, es necesario que cumpla con las siguientes características:

- Que sea estable bajo condiciones ambientales normales.
- Simple de manejar.
- Fácil de preparar a partir de reactivos y disolvente comunes.

Y que su respuesta a la radiación sea:

- Proporcional a la dosis en un amplio intervalo de dosis.
- Independiente de la tasa de dosis.
- Independiente de la energía de la radiación.
- Independiente de factores ambientales.
- Reproducible (con una precisión entre un 2 y un 5%)

Desafortunadamente, ningún material conocido hasta ahora cumple con todas las características mencionadas, pero los dosímetros utilizados actualmente cumplen con la mayor parte de ellas.

En general, podemos clasificar a los dosímetros en dos grupos: dosímetro primarios y dosímetros secundarios.

1.4.2.1. Dosímetros primarios.

Los dosímetros primarios o absolutos tienen como característica principal que están diseñados para medir directamente la dosis depositada en su volumen sensible por la radiación ionizante en una muestra de tamaño y composición conocidas. Es decir, los dosímetros primarios nos dan una lectura de la dosis absorbida por un cierto material sin necesidad de calibrarlos radiológicamente o compararlos con otra muestra. Entre los dosímetros absolutos se pueden mencionar los calorímetros y las cámaras de ionización.

1.4.2.2. Dosímetros secundarios.

Este tipo de dosímetros requieren ser calibrados radiológicamente comparándolos con un dosímetro absoluto, aunque su ventaja es que son más fáciles de manejar que los primeros. Como ejemplos de dosímetros secundarios pueden mencionarse a los dosímetros químicos, las películas fotográficas, las películas de tinte radiocrómico, cristales termoluminiscentes, etc.

1.4.3. DOSIMETRÍA CON PELÍCULAS.

Nos enfocaremos a las películas de tinte radiocrómico, dado que fueron el dosímetro utilizado en la dosimetría realizada en el presente trabajo.

1.4.3.1. Películas de tinte radiocrómico.

Las películas de tinte radiocrómico (PTR) tienen la propiedad, como lo indica su nombre, de adquirir una cierta coloración cuando incide radiación ionizante sobre ellas. La manera de cuantificar la dosis absorbida, es midiendo directamente su densidad óptica (DO). La densidad óptica está relacionada con el desarrollo de centro de color que es generado cuando la radiación ionizante rompe un enlace de una cierta molécula dentro de la película, dando como resultado un rearrreglo de cargas que provoca la coloración. Dentro de un intervalo de dosis, la intensidad del color adquirido desarrollado por la película es proporcional a la dosis absorbida.

Las PTR se fabrican básicamente con un precursor de tinte, que es la sustancia que reacciona cuando la película es irradiada, y una matriz polimérica (plástico) que solo sirve para dar cuerpo a la película. Existen desde luego, diversas sustancias que sirven como precursor de tinte así como diversos polímeros que se utilizan de acuerdo con las características deseadas. Las diferentes formulaciones incluyen, además del precursor y el plástico, diferentes

disolventes, ácidos y plastificantes que mejoran las propiedades ópticas y mecánicas de la película.

En el caso de las PTR tipo F – 3, el plástico es el polivinil – butiral, mientras que el precursor del tinte es el cianuro de pararosnilina. El cianuro de pararosnilina está compuesto por moléculas que son enlaces de C – CN. Como resultado de la irradiación, se rompe dicho enlace creando un ion CN negativo y un ion de carbono positivo, lo que ocasiona un rearrreglo de cargas, que da a la película un color rosado característico. Evidentemente, mientras mayor sea la cantidad de radiación que recibe la película, mayor será el número de centros de color creados y por lo tanto la coloración de la película será más intensa.

Respecto a las PTR tipo FWT – 60, son fabricadas comercialmente (Far West Technology, Inc. 330 South Kellogg, Goleta, California 93117) y desarrollan un color azul característico cuando son irradiadas, debido a que la matriz polimérica y el precursor son diferentes.

1.4.3.2. Respuesta de las PTR.

La respuesta a la radiación de las PTR puede definirse en términos de su densidad óptica. Si la densidad óptica de las PTR es medida con un espectrofotómetro, la respuesta está definida como:

$$Respuesta = \frac{DO_f - DO_i}{espesor} = \frac{\Delta DO}{mm}$$

Donde DO_f es la densidad óptica de la película después de ser irradiada, DO_i es la densidad óptica antes de ser irradiada, y la diferencia entre ambas se normaliza por el espesor de la película dado en milímetros.

Si lo que se mide es el tono de gris de las películas utilizando un scanner, la respuesta está definida por:

$$Respuesta = \frac{\log \left[\frac{TG_f}{TG} \right]}{espesor(mm)}$$

Donde TG_i es el valor del tono de gris de la película sin irradiar, TG es el tono de gris de la película irradiada, y la diferencia entre los logaritmos base 10 de ambas se normaliza por el espesor de la película dado en milímetros.

1.4.3.3. El uso de PTR como dosímetros secundarios.

Las PTR son dosímetros secundarios, debido a que se requiere de una calibración previa a su uso. Desde luego, este tipo de dosímetros ofrece tanto ventajas como desventajas respecto a otro tipo de dosímetros.

Sus principales ventajas son:

- ⇒ Su resolución espacial, lo que permite medir niveles de dosis absorbida en áreas grandes y pequeñas.
- ⇒ Su relativamente fácil manejo y lectura.
- ⇒ Su costo de fabricación relativamente bajo.
- ⇒ Presentan una respuesta lineal a la radiación en un intervalo muy amplio de dosis.
- ⇒ Su respuesta no depende de la tasa de dosis.
- ⇒ Están fabricadas con materiales de número atómico bajo, por lo que interaccionan con la radiación en una forma muy similar a como lo hace el tejido humano.
- ⇒ La información se mantiene por largo tiempo.

Las principales desventajas que presenta el uso de este tipo de dosímetros son:

- ⇒ Sensibilidad a la luz ultravioleta.
- ⇒ Cambios en su respuesta debidos a condiciones ambientales.
- ⇒ Cambios en su respuesta debido al tiempo de almacenamiento.
- ⇒ Que no son reusables.

A pesar de las desventajas que pudieran presentar, las PTR son actualmente uno de los dosímetros más utilizados tanto a nivel industrial como en hospitales y centros de investigación.

1.5. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.

La caracterización de las muestras de películas de PTFE, antes y después de injertar se hace con los siguientes métodos: espectroscopia infrarroja, determinación de grupos COOH, calorimetría diferencial de barrido, ángulo de contacto, microscopía electrónica de barrido y medición de respuesta a la temperatura (hinchamiento). Dichos métodos se explican a continuación.

1.5.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Cuando la luz infrarroja pasa a través de una muestra de polímero, algunas de las frecuencias son absorbidas mientras que otras son transmitidas. Las transiciones involucradas en la absorción infrarroja son asociadas con cambios vibracionales dentro de la molécula. Las diferentes bandas presentes en los polímeros (C – C, C = C, C – O, C = O, O – H, N – H, etc.) tienen diferentes frecuencias de vibración. La presencia de estas bandas en los polímeros pueden ser detectadas identificando las frecuencias características de las bandas de absorción en el espectro de infrarrojo⁽¹⁰⁾.

Las aplicaciones de la espectroscopia infrarroja en polímeros se encuentran en el rango de $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ($15.4 - 2.5 \mu\text{m}$). La región de $650 - 10 \text{ cm}^{-1}$ es llamada infrarrojo lejano, y la región de $4000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$ es llamada infrarrojo cercano.

Hay dos tipos generales de vibración molecular:

1. Vibración extendida. Es un movimiento rítmico a lo largo del eje del enlace por lo tanto, la distancia entre los átomos aumenta o disminuye.
2. Vibración doblada. Puede ser a) un cambio del ángulo entre los enlaces y un átomo común, o b) el movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula sin movimiento de los átomos en el grupo.

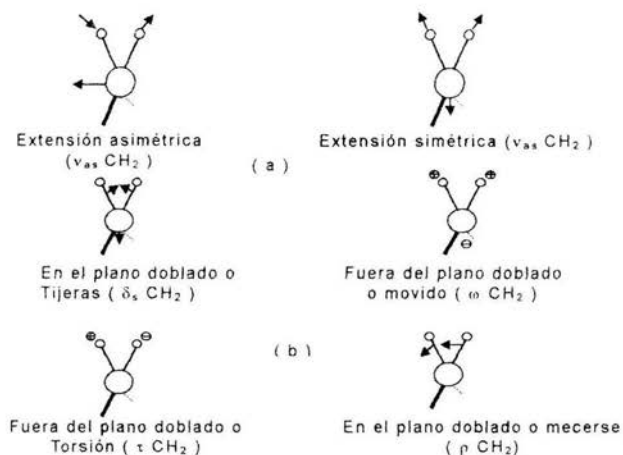


FIG. 1.5.1. modos de vibración para un grupo CH_2 . (a) vibraciones extendidas; (b) vibraciones dobladas, + y - indican movimiento perpendicular al plano de la página.

Una molécula de n átomos tiene $3n$ grados de vibración libre: tres de estos grados describen la rotación y los otros tres describen la traslación; los grados de libertad restantes $3n - 6$ son grados de vibración libre de vibraciones fundamentales. La regla $3n - 6$ no aplica para el grupo CH_2 , porque éste sólo representa una porción de la molécula.

El número teórico de las vibraciones fundamentales es raramente observado a causa de:

- ⇒ Sobre tonos múltiples en una misma frecuencia y
- ⇒ Combinación de tonos que son la suma de dos vibraciones,

Mientras que otro fenómeno aumenta el número de bandas. Este otro fenómeno incluye:

- Frecuencias fundamentales que caen fuera de la región de $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ($15.4 - 2.5 \text{ }\mu\text{m}$),
- Bandas fundamentales que son demasiado débiles para ser observadas,
- Vibraciones fundamentales que están demasiado cercanas y se unen,

- El acontecimiento de una banda degenerada de varias absorciones de una misma frecuencia en moléculas altamente simétricas,
- La falta de ciertas vibraciones fundamentales para aparecer en el infrarrojo debido a la falta del cambio requerido en el carácter del dipolo de la molécula.

1.5.1.1. Espectroscopia de reflexión interna.

La Espectroscopia de Reflexión Interna (también llamada Espectroscopia de Reflectancia Total Atenuada ATR) es una técnica la cual está basada en la reflexión interna. La radiación incidente es directa primero para un material con alto índice de refracción (η_1) en un ángulo (θ) mayor que el ángulo crítico (θ_c) y después tiene poca penetración más allá de la superficie de la muestra que es reflectada y la cual tiene un índice de refracción más bajo (η_2). (Ver fig. 1.5.2).⁽¹⁰⁾

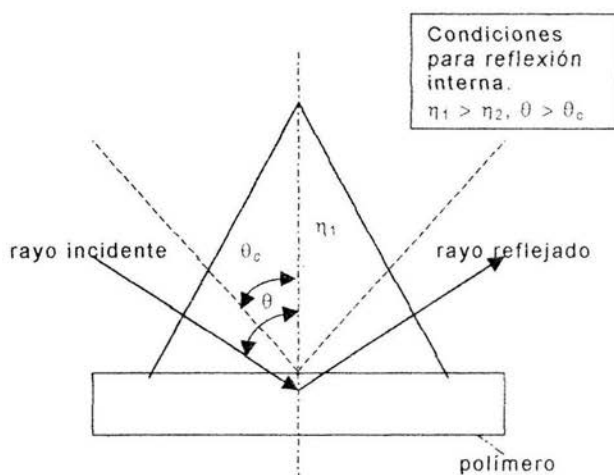


FIG. 1.5.2 Condiciones para una reflexión interna simple.

Cuando un polímero el cual absorbe radiación de manera selectiva es puesto en contacto con una superficie reflectante, algunas frecuencias del rayo incidente serán absorbidas mientras que otras frecuencias serán transmitidas y reflejadas. Esta radiación atenuada es medida y trazada como una función de la longitud de onda en el

espectrómetro, y dará un espectro de absorción de la muestra, llamado espectro de reflexión interna.

Es posible multiplicar la cantidad de absorción, multiplicando el número de reflexiones (fig. 1.5.3). Un reflector interno tiene aproximadamente las siguientes medidas 50 mm x 50mm x 2mm, con un ángulo de 45° de incidencia (θ), el cual nos da aproximadamente 25 reflexiones.

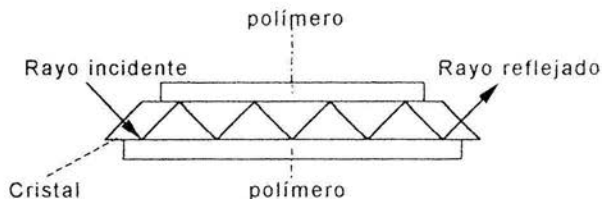


FIG. 1.5.3 Reflexiones múltiples internas.

La mayoría de los espectrofotómetros de infrarrojo pueden usar un accesorio de reflexión interna (también llamado unidad de ATR) el cual es puesto en el compartimento de la muestra. Existen diferentes tipos de sistemas ópticos usados en los accesorios de ATR:

- ☞ El sistema de dos espejos (ver fig. 1.5.4 (a)): tiene nueve reflexiones con un cristal estándar; y un ángulo de incidencia de 45°. El resto de los cristales se encuentran en la misma posición relativa a la trayectoria óptica sin tener en cuenta el espesor de la muestra.
Su diseño simple hace que esta unidad sea la mejor opción para el trabajo de laboratorio.
- ☞ El sistema óptico de cuatro espejos (ver fig. 1.5.4 (b)): tiene 25 reflexiones con un cristal estándar; ángulos de incidencia de 30°, 45° y 60°. Este sistema ofrece tres profundidades alteradas sencillamente por la penetración e intensifica el espectro de las muestras de baja absorción.

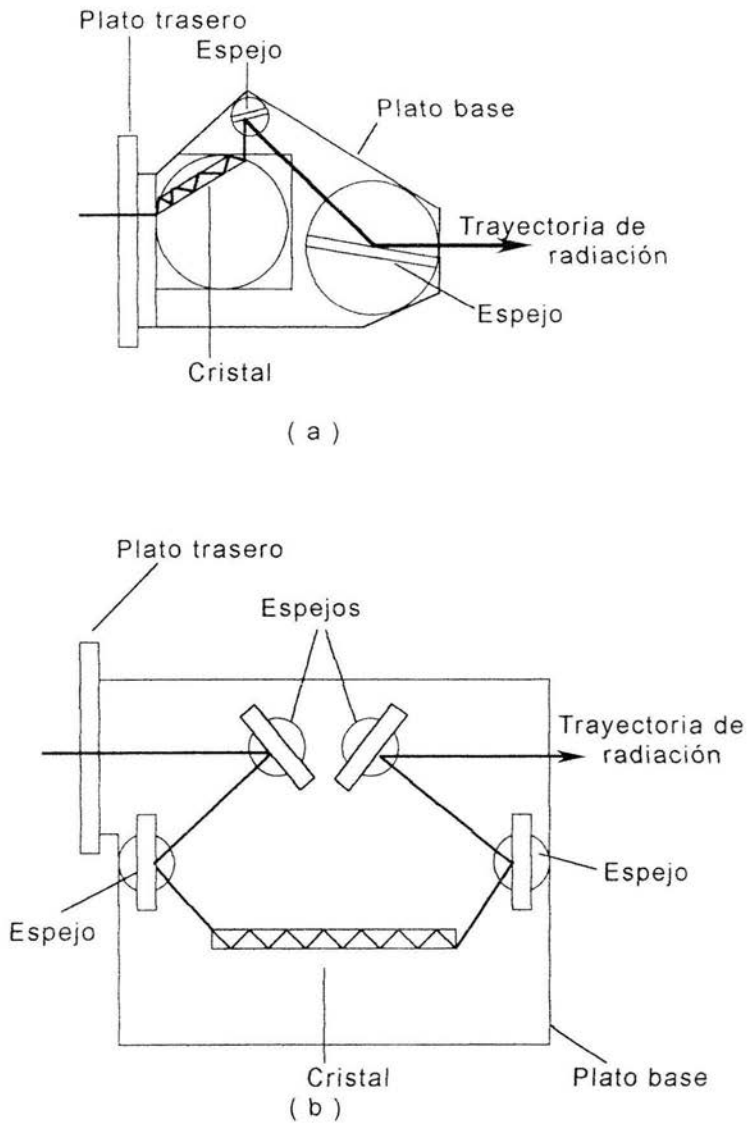


FIG. 1.5.4. Accesorios de reflexión interna (ATR). (a) Sistema óptico de dos espejos; (b) Sistema óptico de cuatro espejos.

1.5.1.2. Aplicaciones de la espectroscopia infrarroja en la investigación de polímeros.

Las aplicaciones de la espectroscopia infrarroja para la caracterización de polímeros incluye:⁽¹⁰⁾

- ↪ Determinación de la estructura. La región más útil en el infrarrojo es la región característica de la frecuencia del grupo. Existen varias tablas en las cuales se encuentran tabulados los valores de las frecuencias de los grupos funcionales de acuerdo a la clase de compuesto de la que se trate⁽¹⁰⁾. Después de que obtenemos el espectro del infrarrojo, seleccionamos las bandas más visibles e intentamos determinar los grupos funcionales correspondientes a estas bandas. Después de esto podemos intentar asignar las bandas de baja intensidad. Esto puede causar una serie de problemas debido a los sobre tonos y a la combinación de tonos.
- ↪ Determinación de la estructura de copolímeros. La espectroscopia infrarroja algunas veces nos provee de información acerca de la secuencia de distribución y tacticidad en copolímeros. La interpretación de estos espectros es difícil porque las absorciones se encuentran muy cercanas unas de otras y frecuentemente se sobreponen. Algunas veces es difícil decidir si las diferencias observadas en una región dada del espectro de los copolímeros son debidas solamente a cambios en la composición del copolímero o también involucran efectos en la secuencia de distribución.

Por otra parte, mediante la espectroscopia IR también se puede demostrar la identidad de dos sustancias. Para este fin resulta especialmente adecuada la región de las "huellas dactilares" del espectro ($1450 - 650 \text{ cm}^{-1}$), que es característica de la molécula (vibraciones de esqueleto). La espectroscopia IR se utiliza así mismo, aunque de forma limitada, para el análisis cuantitativo. En este caso resulta muy adecuada la espectroscopia IR con transformada de Fourier.⁽⁹⁾

1.5.1.3. Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FT).

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier es una técnica en la cual se utiliza un interferómetro en lugar de un monocromador, (ver fig. 1.5.5). El interferómetro consiste de dos espejos planos colocados en ángulo recto con respecto uno del otro y un separador de haz en un ángulo de 45° de los espejos. Uno de los espejos está fijo en una posición estacionaria mientras que el otro puede ser movido en una dirección perpendicular a su superficie frontal a una velocidad constante.

El separador de haz divide la luz que entra de la fuente de la siguiente forma: 50% es transmitida y 50% es reflejada. Esto consiste de una capa de película delgada depositada sobre un material de soporte ópticamente plano (tabla 1.5.1). Un segundo material de soporte (llamado el compensador) de igual espesor es colocado en uno de los brazos del interferómetro para igualar las longitudes ópticas en ambos brazos.

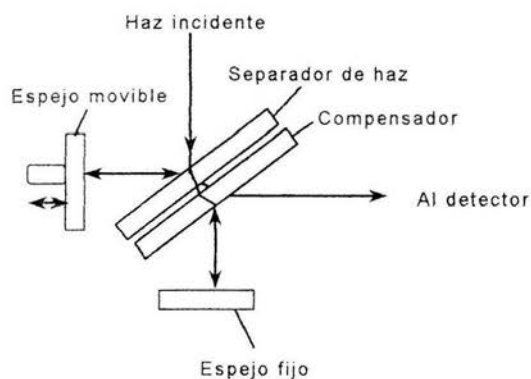


FIG. 1.5.5 Diagrama de Interferómetro de Michelson

Capa	Sustrato	Rango de longitud de onda (μm)
Fe_2O_3	Quartz	0.65 – 2.5
Fe_2O_3	CaF	1.0 – 5.0
Ge	KBr	2.7 – 25.0
Ge	CsI	10.0 – 50.0

Tabla. 1.5.1 Separadores de haz en el infrarrojo cercano y medio.

Si la radiación de entrada es monocromática, la señal del detector (o interferograma) pasará por una serie de máximos (los dos haces de luz estarán en fase cuando regresen al divisor de haz) y mínimos (los dos haces de luz estarán fuera de fase cuando regresen al divisor de haz). Si el espejo es movido continuamente, la señal oscilará desde un máximo hasta un mínimo para cada cuarto de longitud de onda del movimiento del espejo (ver fig. 1.5.6 (a)).

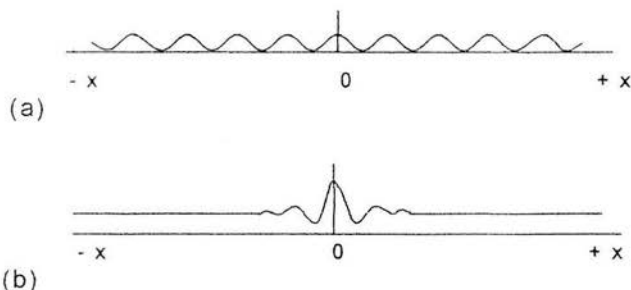


FIG. 1.5.6 Salida del interferómetro como una función del desplazamiento del espejo (x) para: (a) fuente monocromática; (b) Fuente de banda amplia. Sin referencias para la posición del espejo con longitud óptica igual para ambos brazos del interferómetro.

Si la radiación de entrada es policromática, la señal del detector o interferograma está compuesta de la señal resultante para cada frecuencia presente en la radiación de entrada. Cada frecuencia de entrada puede ser tratada de manera independiente, por lo tanto, la salida (fig. 1.5.6 (b)) será la suma de todas las oscilaciones causadas por las frecuencias ópticas en la radiación policromática de entrada.

El interferograma también contiene información sobre la intensidad de cada frecuencia en el espectro.

La información de salida del detector es digitalizada en una computadora y transformada a la frecuencia dominante, cada frecuencia individual es filtrada a la salida del interferograma (Transformada de Fourier). Entonces las señales son convertidas en un espectro infrarrojo convencional. En la fig. 1.5.7 se muestra un diagrama de flujo de los componentes básicos de un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier.

Un espectro puede ser registrado, computarizado, y transformado en unos cuantos segundos. (En un equipo normal de infrarrojo, el espectro requiere varios minutos para ser registrado).

La espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FT) es usada en:

- Detección de señales débiles.
- Estudios de muestras con bajas concentraciones (concentración 0.5%, 20 μg de muestra).
- Estudios de monocapas.
- Estudios de espectros de infrarrojos para cristales individuales.
- Estudios en soluciones acuosas en la región comprendida entre 950 y 1550 cm^{-1} .
- Análisis vibracional.
- Estudio de la conformación de bandas de infrarrojo.

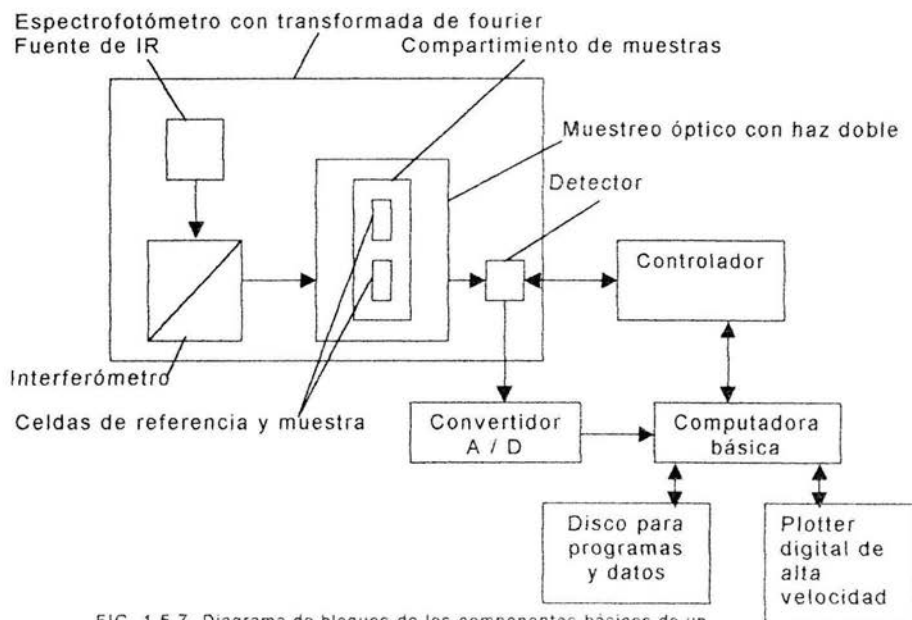


FIG. 1.5.7. Diagrama de bloques de los componentes básicos de un espectrofotómetro infrarrojo con FT.

1.5.2. ESPECTROSCOPIA VISIBLE – UV.

En los intervalos visibles y ultravioleta del espectro las absorciones de las moléculas orgánicas conducen a transiciones electrónicas desde orbitales con electrones enlazantes y no enlazantes a orbitales vacíos no enlazantes o antienlazantes, es decir, a transiciones entre niveles de energía discretos. Estas absorciones van acompañadas de transiciones vibracionales y rotacionales. La longitud de onda de la absorción es una medida de la distancia entre los niveles de energía. Cuanto menor es la longitud de onda, mayor la energía de radiación electromagnética necesaria para la excitación electrónica, tanto mayor es la diferencia de energía entre los orbitales. Así, la radiación necesaria para la excitación de electrones σ es de mayor energía que la requerida para la excitación de electrones de pares aislados o de electrones π .⁽⁹⁾

Los grupos que experimentan transiciones electrónicas al absorber radiaciones se denominan cromóforos. Generalmente sólo son importantes para la investigación práctica los cromóforos cuya absorción máxima posee una longitud de onda superior a 200 nm. La transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de un doble enlace $C = C$ aislado posee un máximo de absorción de unos 190 nm, por lo que se encuentra fuera de este límite. Por lo tanto, solamente son importantes los sistemas conjugados cromóforos que, debido a su conjugación, aumentan el nivel de energía del orbital π ocupado más alto (HOMO) y disminuyen el correspondiente orbital π^* antienlazante no ocupado (LUMO). Cuanto mayor es el número de dobles enlaces de un polieno, tanto menor es la diferencia energética entre el orbital π enlazante más alto y el antienlazante más bajo, lo que significa que cada vez se requieren radiaciones de onda más larga para excitar un electrón π .

Es fácil comprender que la espectroscopia en el visible – UV sólo resulta útil para la caracterización de una serie de compuestos alifáticos insaturados y de aromáticos.

La información que suministran esta clase de espectros para el análisis estructural es mucho menor que la de los espectros IR. Los espectros poseen sólo un número pequeño de bandas anchas.

Por otra parte, la espectroscopia visible – UV se utiliza con elevada sensibilidad en el intervalo de validez de la ley de Lambert – Beer en el análisis cuantitativo.

1.5.2.1. Ley de Lambert – Beer.

La ley de Lambert y la ley de Beer pueden combinarse en una sola relación que sirve como base de todas las determinaciones cuantitativas prácticas. Esta ley combinada puede expresarse matemáticamente como⁽¹⁶⁾:

$$\log \frac{I_0}{I} = abc \quad (\text{Eq. 1.5.2.1.})$$

como las cantidades de intensidad, I_0 e I , aparecen como un cociente, se pueden usar cualesquiera unidades de intensidad; incluso unidades completamente empíricas son del todo satisfactorias. Si la cantidad grueso de la muestra, b , que comúnmente se llama el *recorrido de la muestra*, se expresa en centímetros y el factor concentración, c , en gramos de sustancia absorbente por litro de solución, la constante a se designa como *absortividad*.

A menudo es conveniente especificar c en términos de concentración molar, mientras b sigue en unidades de centímetros. En este caso, la ley de Lambert – Beer se escribe de la siguiente forma:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (\text{Eq. 1.5.2.2.})$$

en la cual ϵ se llama *absortividad molar*.

La cantidad $\log (I_0 / I)$ se define como la *absorbancia* y se representa por el símbolo A . Algunos instrumentos están calibrados directamente en unidades de absorbancia. La cantidad no logarítmica (I_0 / I) se llama *transmitancia* y el producto $(I_0 / I) \times 100$ es el *porcentaje de transmitancia*. No es raro hallar muchos instrumentos comerciales calibrados directamente en unidades de transmitancia o en porcentaje de transmitancia.

La ley de Lambert – Beer es aplicable sólo, como es lógica, cuando son válidas las relaciones que la componen. Sin embargo, como no se conocen excepciones a la ley de Lambert, todas las desviaciones aparentes de la ley combinada se deben al factor concentración c . Se puede probar la aplicabilidad de la ley de Lambert – Beer en un sistema dado por medición de la absorbancia de cada una de la serie de soluciones de concentración conocida de la especie absorbente, por ejemplo. Una gráfica de los datos

experimentales en términos de absorbancia A en función de la concentración c , dará una línea recta que pasa por el origen si es obedecida la ley de Lambert – Beer. Más a menudo una gráfica de los datos en un intervalo amplio de concentración de una sustancia absorbente dará una gráfica como la mostrada en la fig. 1.5.8 que indica que la ley de Lambert – Beer es aplicable solo hasta la concentración c_1 . Sin embargo, si se prepara una curva de calibrado apropiado, a partir de una serie de soluciones o estándares que contengan concentraciones conocidas de la especie absorbente, aún es posible determinar la concentración de la sustancia absorbente en una muestra desconocida.

En algunos procedimientos experimentales intervienen cálculos basados en la ley de Lambert – Beer, pero en otros no. Como ya se mencionó, a menudo es posible efectuar mediciones cuantitativas de gran exactitud aún cuando el sistema químico se desvíe de esta ley de absorción fundamental.

Los requisitos principales en análisis son que las propiedades de absorción de radiación sean mensurables y reproducibles.

La solución que se analiza (ver fig. 1.5.9) puede entrar en interacción con la radiación incidente por otros mecanismos, además de absorción de fotones por el soluto cuya concentración es c . El propio disolvente, o algún otro componente indeseado, puede absorber alguna radiación. Ocurre algo de reflexión en toda intercara entre la pared del recipiente de la muestra y la solución, y entre la pared y el aire circundante. Los errores procedentes de estas interacciones extrañas se eliminan fácilmente si no se toma como valor I_0 , el valor de la intensidad de radiación incidente sobre la solución, sino la intensidad transmitida por la solución con concentración cero del componente que se desea analizar, contenida en la misma celda o en una equivalente, y con radiación de la intensidad incidente sobre la celda. Así, toda absorbancia aparente debida al disolvente o al recipiente queda cancelada.

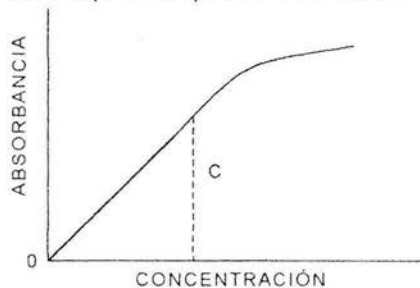


FIG. 1.5.8 Relación entre la absorbancia y la concentración de la sustancia absorbente.

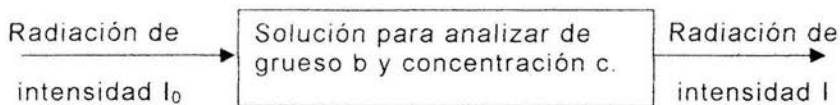


FIG. 1.5.9. Diagrama en la que se muestra la relación entre intensidad de la radiación incidente (I_0), intensidad de la radiación transmitida (I), el grueso (o longitud de recorrido) de la muestra de análisis (b) y la concentración (c) de la sustancia absorbente. Se supone en este caso que la muestra está en forma de una solución, cuyo soluto es la sustancia absorbente.

1.5.2.2. Determinación de grupos carboxilos.

La concentración en la superficie del copolímero de AAc y N – isopropilacrilamida injertado en películas de PTFE, se expresa como: la diferencia en peso de la película injertada y la película sin injertar dividida entre el peso de la película injertada.

Para determinar la concentración total del AAc injertado en la superficie, se utiliza el azul de toluidina. La formación de complejos iónicos entre los grupos COOH del AAc y el tinte catiónico, se calcula con la diferencia en la densidad óptica en la solución original de azul de toluidina, medida en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 633 nm y la solución obtenida una vez que las películas de PTFE reaccionaron y fueron retiradas. La cantidad de AAc se calcula mediante la regla de que 1 mol de azul de toluidina forma complejo con 1 mol de AAc.

1.5.2.3. Equipo.

Una lámpara de tungsteno es la fuente usual de iluminación para un simple equipo que mide absorción. Pero los espectrofotómetros tienen dos lámparas para cubrir todo el rango de longitud de onda. La primera es usualmente una lámpara de halógeno de tungsteno (o cuarzo – yodo) la cual cubre longitudes de onda de la red final de espectro visible (750 – 800 nm) a la región cercana del ultra violeta (300 – 320 nm); la lámpara tiene un cuarzo externo el cual transmite las longitudes de onda del ultra violeta. Una lámpara de hidrógeno o deuterio es usada para mediciones en la región de ultravioleta (debajo de 200 nm); se prefiere el deuterio porque produce radiación más intensa. Esta lámpara también debe de tener un cuarzo. También pueden ser usadas lámparas de xenón con un rango espectral de 250 – 600 nm⁽¹⁷⁾.

Espectrofotómetro de haz doble.

Los fotómetros más modernos de UV / visible son instrumentos de haz doble los cuales cubren el rango entre 200 y 800 nm mediante un proceso automático de barrido continuo, produciendo el espectro y visualizándolo en una pantalla. El haz monocromático de radiación de las lámparas de tungsteno o deuterio, es dividido en dos haces idénticos, uno de los cuales pasa a través de la celda de referencia y el otro a través de la celda de la muestra. La señal de absorción producida por la celda de referencia es automáticamente restada de la señal de absorción producida por la celda de la muestra dando una señal correspondiente a la absorción de la solución muestra. La recombinación y división del haz es llevada a cabo por dos espejos rotados, ajustados al mismo motor eléctrico y de esta manera ellos trabajan al unísono (ver fig. 1.5.10). El microprocesador del instrumento corregirá automáticamente para la corriente oscura de la foto celda.

La luz desviada necesita ser minimizada. Las rejillas de difracción pueden dar un aumento a los diferentes ordenes del espectro, algunos de los cuales pueden superponerse al haz principal o de primer orden sus efectos pueden ser superados con filtros adecuados correctamente sitiados dentro del instrumento. Aunque el interior del monocromador está oscuro, alguna luz desviada surgida de las reflexiones dentro del monocromador puede pasar a través de la hendidura de salida, y cuando la lectura del fotodetector es pequeña, la luz desviada quizás contenga longitudes de onda que no son absorbidas por la solución muestra, bien puede contar para una proporción significativa de la lectura. Cuando esto pasa, la línea de calibración se desvía de la línea esperada, y con un incremento de la absorbancia de la solución, llega a ser curvada hacia el eje de la concentración. Esto complica las determinaciones cuantitativas y todo esfuerzo es por eso hecho para reducir la cantidad de luz desviada. Un método es incluir un monocromador extra antes del monocromador principal.

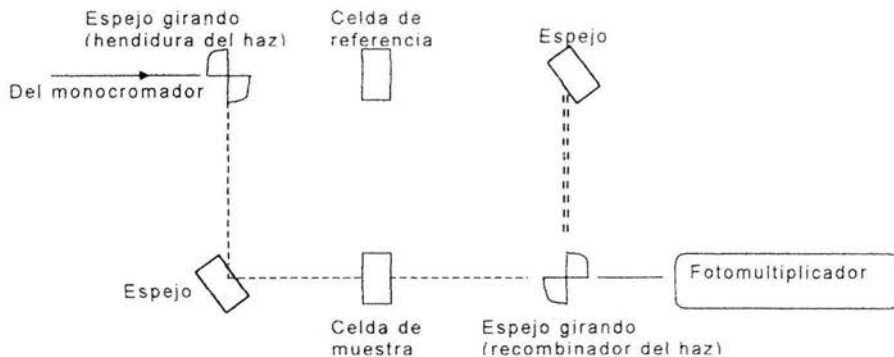


FIG. 1.5.10. Espectrofotómetro de doble haz.

1.5.3. ANÁLISIS TÉRMICO.

Se puede definir al análisis térmico como la medida de la propiedad de un polímero como función de la temperatura.⁽¹⁰⁾

Existen varias técnicas que son utilizadas para el análisis térmico.

1) Métodos estáticos asociados con un cambio en el peso.

- a) Determinación isobárica. Es una técnica la cuál relaciona el peso en equilibrio de una sustancia como una función de la temperatura (T) a una presión parcial constante de los productos volátiles.
- b) Determinación isotérmica. Es una técnica la cual relaciona la dependencia del peso de una sustancia en un tiempo (t) a una temperatura constante.

2) Métodos dinámicos asociados con un cambio en el peso.

- a) Termo gravimetría (TG). Es una técnica la cuál relaciona el peso de una sustancia en un medio ambiente calentado o enfriado a una velocidad controlada como una función del tiempo o de la temperatura.

b) Termo gravimetría derivada (DTG). Es una técnica en la cual se produce la primera derivada de la curva termogravimétrica con respecto a cualquier tiempo o temperatura.

3) Métodos asociados con cambios de energía.

a) Análisis de curvas de calentamiento. Es una técnica la cual relaciona la temperatura de una sustancia con el tiempo en un medio ambiente calentado o enfriado a una velocidad constante.

b) Análisis de curvas de velocidad de calentamiento. Es una técnica, la cual relaciona la primera derivada de la curva de calentamiento con respecto al tiempo, (dT / dt) es graficada contra tiempo o temperatura.

c) Análisis inverso de curvas de velocidad de calentamiento. Es una técnica en la cual se obtiene la primera derivada de la curva de calentamiento con respecto a la temperatura, (dt / dT) es graficada contra tiempo o temperatura.

d) Análisis térmico diferencial (DTA). Es una técnica la cual relaciona la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia a cualquier tiempo o temperatura, los dos especímenes están sujetos a idénticas condiciones de temperatura en un medio ambiente calentado o enfriado a una velocidad controlada.

e) Análisis derivativo térmico diferencial. Es una técnica en la cual se produce la primera derivada de la curva térmica diferencial con respecto al tiempo o la temperatura.

f) Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Es una técnica la cuál relaciona la energía necesaria para establecer una diferencia cero de temperatura entre una sustancia y un material de referencia a cualquier tiempo o temperatura, los dos especímenes están sujetos a idénticas condiciones de temperatura en un medio ambiente calentado o enfriado a velocidad constante.

1.5.3.1. Métodos de análisis térmico diferencial.

Las curvas para DSC son graficadas como una función del tiempo o la temperatura con una velocidad de calentamiento constante. La ordenada al origen representa $d\Delta Q/dt$ (la diferencia de energía entre la muestra y la referencia). En la fig. 1.5.11 se muestran algunos fenómenos típicos ilustrados en un esquema de DSC. El área de los picos entre la curva y la línea base es el resultado de un cambio en la capacidad calorífica (o masa) de la muestra.

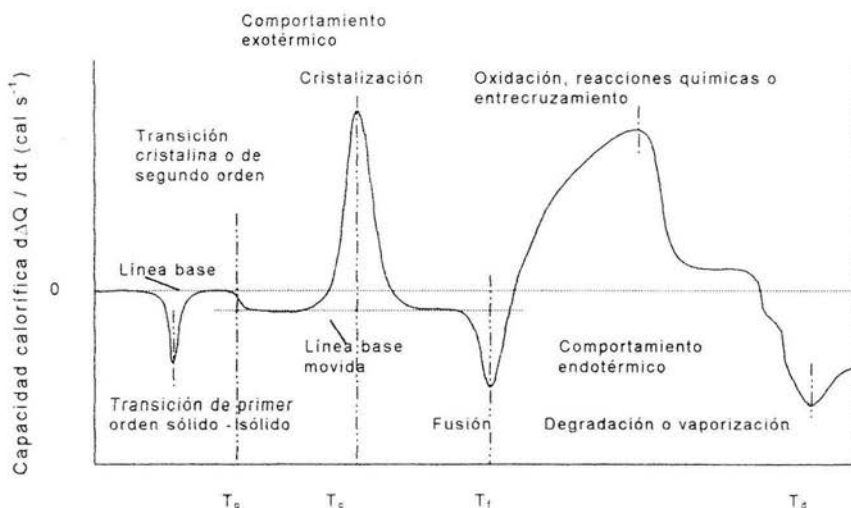


FIG. 1.5.11 Curva esquemática del DSC.

Como regla general:

1. Las transiciones de primer orden deben dar picos estrechos. Las transiciones físicas en los polímeros son frecuentes debidas a la variedad de tamaño de las estructuras y la configuración y producen un efecto mucho más ancho que las transiciones similares en compuestos de bajo peso molecular.
2. Las transiciones de segundo orden o transiciones cristalinas causan abruptos cambios en la forma de la curva. La muestra absorbe más calor debido a su alta capacidad calorífica.

3. Las reacciones químicas tales como: polimerización, oxidación o entrecruzamiento (el cual siempre es endotérmico) muestran picos anchos.
4. Las curvas de enfriamiento son inversas a las de calentamiento para las transiciones en los procesos reversibles. Las transiciones con enfriamiento frecuentemente ocurren a bajas temperaturas, debidas a súper enfriamientos o tienden a ser generalizadas para un intervalo de temperaturas mayor.

La interpretación de las curvas es difícil y frecuentemente dependen de la información proporcionada por otras técnicas analíticas.

1.5.3.2. Calorímetros.

Los equipos utilizados para calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizan un método en el cual se mide el flujo de calor basado en la compensación de energía y constan de las siguientes partes (ver fig. 1.5.12).

La muestra y la referencia son calentadas de manera separada por calentadores controlados individualmente. La energía de estos calentadores es ajustada continuamente en respuesta a algún efecto térmico en la muestra. En este momento la muestra y la referencia se encuentran a temperaturas idénticas.

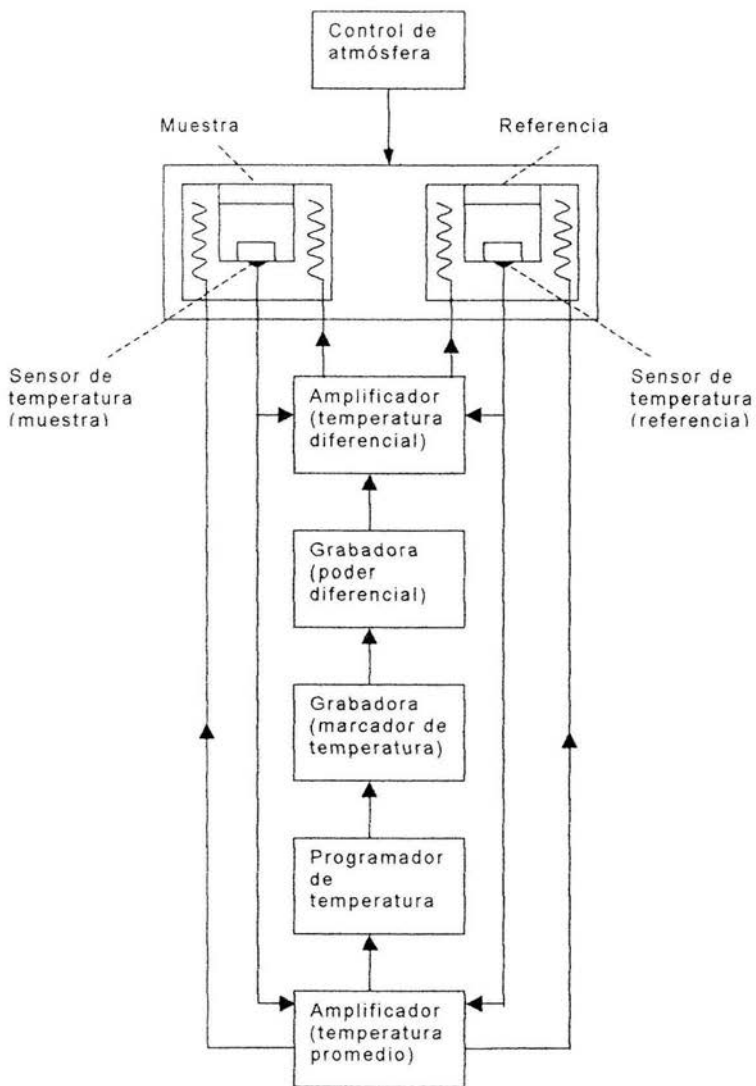


FIG. 1.5.12. Diagrama de bloques de un instrumento para DSC.

1.5.3.2.1. Calorímetro diferencial de barrido (DSC) 2010.⁽¹¹⁾

El DSC 2010 (ver fig. 1.5.13) determina la temperatura y el flujo de calor asociado con las transiciones del material como una función del tiempo y la temperatura. También provee de datos cuantitativos y cualitativos para materiales con procesos endotérmico (absorción de calor) y exotérmicos (generación de calor) durante las transiciones físicas que son causadas por cambios de fase, fusión, oxidación y otros cambios relacionados con la temperatura. Esta información ayuda a los científicos e ingenieros a identificar el proceso.

El DSC 2010 trabaja en forma conjunta con un controlador y un software para integrar el sistema de análisis térmico.

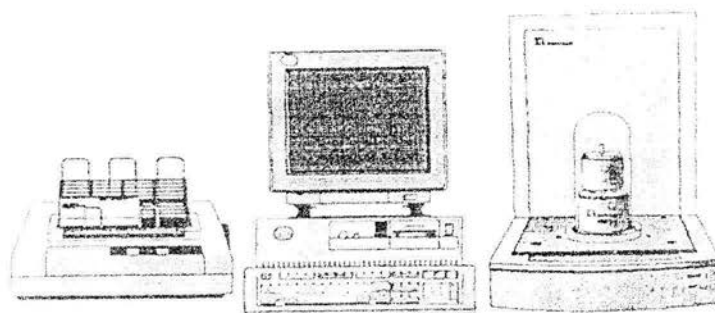


FIG. 1.5.13. Equipo DSC 2010.

1.5.3.2.2. Principios de operación.

Si una muestra y una referencia inerte son calentadas a una velocidad conocida en un medio ambiente controlado, el aumento de temperatura de la muestra y la referencia será la misma (dependiendo de las diferencias entre los calores específicos), a menos que los cambios relacionados con el calor tomen lugar en la muestra. Si dicho cambio tiene lugar, entonces la muestra puede estar generando o absorbiendo calor. En el DSC la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia está directamente relacionada al flujo diferencial de calor.

1.5.3.2.3. Celda de calentamiento.

El instrumento 2010 controla la temperatura de la celda, calentando un bloque de plata con un calentador y monitoreando su temperatura con un termopar.

La cantidad apropiada de energía suministrada al calentador es determinada por la diferencia entre la temperatura medida por el termopar y la temperatura máxima (la temperatura que el sistema está intentando alcanzar).

Entonces el calor fluye de manera radial a través de los discos hacia las plataformas de la muestra y la referencia. La forma primaria de transferencia de calor a la muestra y a la referencia es a través del disco, aunque algún calor es transferido de la tapa y de las paredes de la celda a través de la atmósfera.

1.5.3.2.4. Termopares.

Los termopares de la muestra y la referencia son conectados en series opuestas (uno después de otro), así que, si las temperaturas de la muestra (T_s) y la referencia (T_r) son las mismas, el potencial eléctrico resultante será cero. Si la temperatura de la muestra es mayor que la de la referencia, el potencial eléctrico tiene una polaridad; si la temperatura de la muestra es menor, la polaridad es inversa.

El DSC 2010 mide la diferencia de voltaje entre los termopares de las plataformas de la muestra y la referencia. Este voltaje es linearizado y convertido a mW.

1.5.3.2.5. Técnicas de muestreo para DSC .

Los instrumentos DSC pueden analizar muestras sólidas y líquidas. Las muestras sólidas pueden estar en forma de lámina, polvo, cristal o granular. Materiales tales como películas poliméricas pueden ser convenientemente analizadas cortando secciones de la película con una perforadora. Los polímeros sólidos pueden ser cortados en secciones delgadas con un cuchillo o una navaja de afeitar. La muestra es colocada en una bandeja de aluminio la cual es sellada utilizando una charola de muestra plisada, el sello debe estar apretado pero no hermético.

El peso apropiado de la muestra puede variar entre 0.5 mg y 10 mg.

Muestras pequeñas:

1. Permite gran velocidad de barrido
2. Máxima resolución y mejores resultados cualitativos
3. Picos de formas más regulares

4. La muestra permite un mejor contacto con la atmósfera controlada y una mejor eliminación de productos de descomposición
5. Son recomendadas donde la energía de transición es muy alta.

Muestras grandes:

1. Permite la observación de transiciones pequeñas
2. Las medidas cuantitativas son más precisas
3. Produce más cantidad de productos volátiles detectado en el análisis del efluente del sistema.

1.5.3.3. Aplicaciones.

La técnica de DSC es utilizada para medir:

1. Temperatura de transición vítrea (T_g)
2. Puntos de fusión (T_f)
3. Temperaturas de descomposición (T_d)

El método DSC también puede ser aplicado para la medida directa de la energía absorbida o generada en estudios de:

1. Calores de fusión
2. Calores de vaporización
3. Calores de cristalización
4. Calores de reacción (incluyendo polimerización, oxidación y combustión)
5. Calores de descomposición
6. Calores de solución
7. Calores de adsorción (desorción)
8. Calores específicos
9. Energía de activación
10. Entropías de transición
11. Energía de transición en estado sólido

1.5.3.4. Temperatura de transición vítrea (T_g).

Cuando un polímero líquido es enfriado, la transición de la viscosidad súper enfriada funde a los cristales rígidos iniciando en la temperatura T_1 (Ver fig. 1.5.14). En la temperatura T_2 el proceso de solidificación es terminada. Este fenómeno es llamado **transición vítrea** porque los polímeros amorfos exhiben un ligero cambio en su comportamiento elástico arriba de su T_g a un comportamiento como cristal debajo de su T_g .

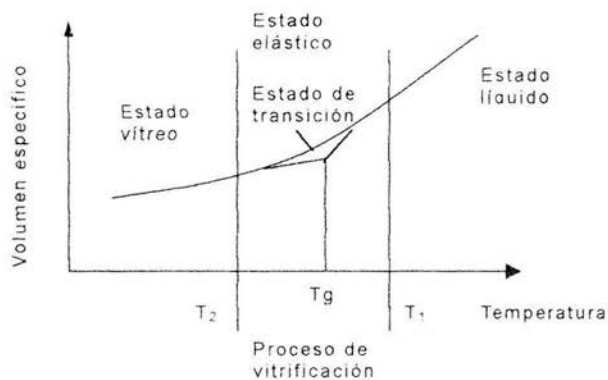


FIG. 1.5.14. Volumen específico como función de la temperatura en el rango de transición.

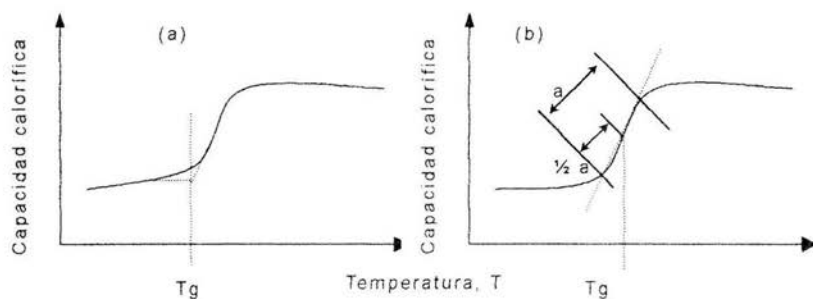


FIG. 1.5.15. (a) T_g tomada como la intersección de la extrapolación de la línea base con la extrapolación de la inflexión. (b) T_g tomada como el punto de inflexión.

1.5.3.4.1. Determinación de T_g con el método de DSC.

El método DSC pertenece al grupo de los métodos dinámicos. Los cambios en la capacidad calorífica son observados en una muestra de polímero con cambios en la temperatura.

Existen 2 métodos utilizados para definir la T_g partiendo de los datos del DSC (Ver fig. 1.5.15).

1. La T_g es tomada como la intersección de la extrapolación de la línea base con la extrapolación de inflexión.
 2. La T_g es tomada como el punto de inflexión.
- Varios factores pueden afectar la reproducibilidad de la T_g .

1. Forma de la muestra
2. Si es necesario un tratamiento térmico controlado de la muestra.
3. Ciclos térmicos de la muestra.

1.5.3.5. Punto de fusión.

El punto de fusión (T_f) de un polímero semicristalino es la temperatura a la cual el polímero líquido cristalino repite unidades que están en equilibrio con respecto a la composición de la fase líquida. La T_f es la temperatura a la cual las últimas trazas de cristalinidad desaparecen cuando funde como estaba previsto con un calentamiento extremadamente lento.

1.5.3.5.1 Implicaciones prácticas de la T_g y la T_f .

El comportamiento térmico de un polímero es una de sus propiedades más importantes.

Para los polímeros cristalinos es determinada por el punto de fusión (T_f) y para los polímeros amorfos por la temperatura de transición vítrea (T_g). El conocimiento de estas temperaturas de transición es importante para la completa caracterización de las propiedades físicas y mecánicas y para los procesos de polímeros y la manufactura de plásticos.

De acuerdo a la importancia de la temperatura de transición en la ingeniería de diseño, los materiales poliméricos pueden ser divididos en 5 clases:

1. Elastómeros. Estos materiales son usados arriba de su T_g para mantener la alta movilidad en los segmentos locales requerido en tales materiales.
2. Polímeros amorfos. Estos materiales son usados a temperaturas debajo de su T_g .
3. Polímeros duros como cuero. Estos polímeros están limitados en la proximidad de sus temperaturas de transición vítrea.
4. Polímeros semi cristalinos. Son polímeros los cuales tienen 50% de cristalinidad y pueden ser usados en temperaturas

entre su T_g y su T_f , donde el material exhibe rigidez moderada y alto grado de dureza.

5. Polímeros altamente cristalinos y orientados. Estos materiales son usados en temperaturas debajo su T_f (del orden de $100\text{ }^\circ\text{C}$), los cambios en su estructura cristalina ocurren arriba de su T_g cuando se aproxima a su T_f .

1.5.4. ÁNGULO DE CONTACTO

La tensión superficial es el resultado del desequilibrio de las fuerzas intermoleculares (llamadas fuerzas de cohesión) de las moléculas en la superficie de un sólido. Dichas moléculas tienen una energía superficial adicional llamada *energía de cohesión* en comparación con las moléculas dentro del sólido. Las fuerzas de cohesión tienen una tendencia a reducir el área superficial al mínimo⁽¹⁰⁾.

La tensión de interfase es un resultado de las fuerzas intermoleculares (llamadas fuerzas de adhesión) las cuales son formadas en la interfase de 2 sólidos. La energía libre adicional formada es llamada *energía de adhesión*.

La tensión superficial de sólidos es determinada mediante la medición del ángulo de contacto, los diferentes valores de ángulo de contacto (θ) conducen a diferentes efectos (ver fig. 1.5.16):

1. $\theta=0$ ($\cos \theta=1$) el líquido humedece al sólido y tiende a extenderse a lo largo de la superficie.
2. $0<\theta<\pi/2$ el líquido se extiende en la superficie en un rango limitado.
3. $\theta>\pi/2$ el líquido no humedece la superficie y tiene una tendencia a encogerse en el sólido.

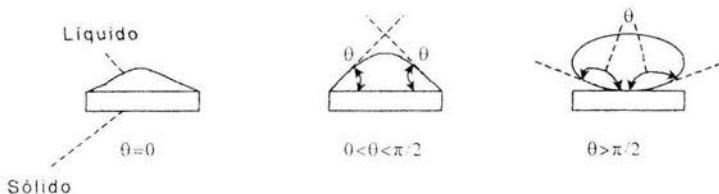


FIG. 1.5.16 Diferentes ángulos de contacto de líquido sobre polímero sólido.

La gráfica de $\cos \theta$ vs. γ_L produce la tensión superficial crítica del sólido (γ_{crit}). La tensión superficial crítica de un sólido no tiene un valor definido y depende de los líquidos usados para su determinación.

La tensión de adhesión (equilibrio de ángulos de contacto de líquidos sobre sólidos) es determinada por la **ecuación de Young**:

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} - \pi_L \quad (\text{Eq. 1.5.4.1})$$

(en dinas por centímetro (CGS) o newton por metro (SI)), donde:

$\gamma_L \cos \theta$ es la tensión de adhesión

γ_L es la tensión superficial del líquido.

γ_S es la tensión superficial del sólido.

γ_{SL} es la tensión superficial entre el líquido y el sólido.

θ es el ángulo de contacto.

π_L es la presión de equilibrio del vapor absorbido del líquido en el sólido.

Si las presiones de vapor son pequeñas la ecuación 6.4.1 puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (\text{Eq. 1.5.4.2})$$

La velocidad de difusión de un líquido sobre un sólido puede ser determinada de la siguiente manera:

$$\frac{dA}{dt} = k\gamma_L(\cos\theta_s - \cos\theta_a) \quad (\text{Eq. 1.5.4.3})$$

Donde:

dA/dt es la velocidad de aumento en el área de contacto entre el líquido y el sólido.

k es la constante de velocidad.

γ_L es la tensión superficial del líquido (ver fig. 1.5.17).

θ_d es el ángulo de contacto dinámico.

θ_s es el ángulo de contacto estático llevado a cabo en un tiempo prolongado (algunas veces llamado ángulo de contacto de equilibrio).

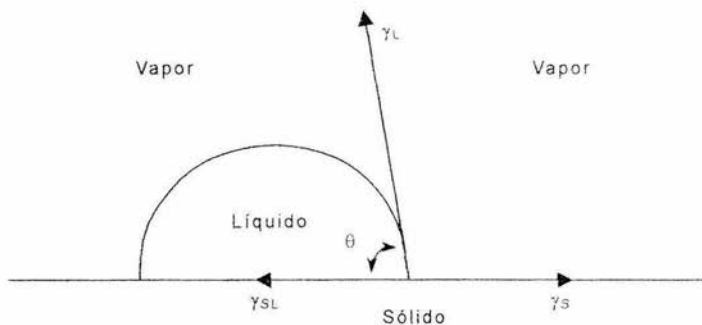


FIG. 1.5.17. Perfil de una pequeña gota de líquido extendida sobre una superficie sólida y plana.

1.5.4.1. Medidores de ángulo de contacto.

Existen varios métodos para medir el ángulo de contacto:

1. El método de platos inclinados, da una precisión de 1° .
2. El método de gota de líquido o burbuja de gas.
3. La técnica de deslizamiento, da ángulos de contacto con una precisión de 0.1° .

1.5.4.2. Método de la gota.

La medición de ángulo de contacto depositando una gota de líquido sobre la superficie de un substrato son usados para caracterizar la hidrofiliicidad de la superficie.

La gota es colocada en un substrato sólido y el ángulo de contacto tiene un valor único para superficie suaves y homogéneas. Este valor se obtiene relacionando la ecuación de Young con la energía superficial del substrato.

Los errores asociados con la alineación arbitraria de la tangente a la imagen de la gota pueden ser eliminados utilizando el método del ángulo medio el cual deja de tomar medidas directas del ángulo.

El método del ángulo medio de Tantec esta basado en la fórmula para la determinación de ángulos de contacto a partir de las dimensiones de la gota:

$$\theta = 2 * \text{arc} \tan \left(\frac{H}{R} \right) \quad (\text{Eq. 1.5.4.4})$$

Donde:

θ es el ángulo de contacto.

H es la altura de la gota.

R es el radio de la base de la gota (ver fig. 1.5.18).

A partir de esta fórmula aparentemente el ángulo entre una línea conectando el punto C con la altura A de la gota, y la línea base CO de la misma, es la mitad del ángulo de contacto. Este ángulo medio, $\theta/2$ puede ser determinada fácil e inequívocamente usando un transportador para alinear y conectar los puntos A y C. El transportador es entonces calibrado para representar el valor del ángulo de contacto el cual es igual al doble del valor del ángulo entre las líneas AC y OC, o $2 \times (\theta/2)$.

A pesar de que la fórmula anterior es derivada para determinar ángulos de contacto agudos sobre superficies lisas, su uso puede ser extendido para calcular ángulos de contacto ligeramente obtusos. También puede ser usado para medir ángulos de contacto en superficies cilíndricas, siempre y cuando el diámetro del cilindro sea mayor al tamaño de la gota. El ángulo de contacto es formado por la línea tangente la cual está localizada en el plano vertical cruzando los ejes de la superficie cilíndrica.

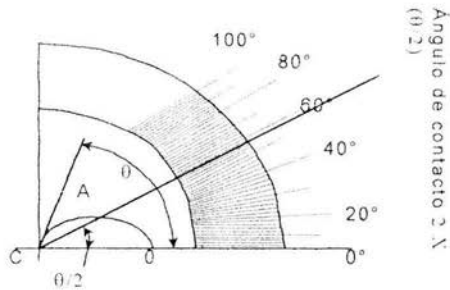


FIG. 1.5.18

1.5.4.3. Modelo CAM – MICRO.

El modelo CAM – MICRO está diseñado para medir ángulos de contacto en superficies con áreas pequeñas y de una gran variedad tales como lisas, curvadas y cilíndricas (tubos de diámetro pequeño). Sin embargo es importante que las superficies que serán medidas sean suaves y homogéneas⁽¹⁹⁾.

Este instrumento es un aparato óptico incorporado a una pantalla de proyección con un transportador de información impresa calibrado en aumento de 2°. La imagen puede ser ajustada independientemente a lo largo de los ejes horizontal y vertical, y enfocado a la pantalla con un ajuste micrométrico axial. Y una precisión micrométrica de la base de la jeringa para aplicar múltiples gotas sin recargar.

Una gota del líquido es colocada sobre la superficie de estudio poniendo la superficie en contacto con una gota suspendida de la aguja de la jeringa.

Este instrumento utiliza un diseño de pantalla de proyección contra un diseño de la base del microscopio. Una silueta de la imagen de la gota es proyectada en la pantalla y entonces el ángulo es medido. El uso de la pantalla hace que sea posible que más de una persona pueda observar la gota, esto no es posible cuando se utilizan instrumentos en los cuales se utilizan tubos oculares. Es muy útil para propósitos de educación y discusión, y ayuda a detectar los errores del operador.

Especificaciones:

- ☒ Mide ángulos en un rango de 10 a 120°.
- ☒ La superficie del substrato debe ser suave y homogénea.

- ✖ El tamaño de la gota es ajustable mínimo 0.5 microlitros.
- ✖ Capacidad de la micro jeringa de 0.2 ml.
- ✖ Magnificación de la gota 12 : 1 estándar y 20 : 1 opcional (para objetos pequeños)
- ✖ Tamaño del recipiente para el espécimen 2" x 2".
- ✖ Superficie mínima para muestreo de 0.001".
- ✖ Exactitud desviación estándar de 0.8°.

El equipo CAM – MICRO es mostrado en la fig. 1.5.19. Tiene una plataforma horizontal (1) es soportado sobre 4 patas de goma, la parte para muestreo es colocada en un recipiente para espécimen (2). La altura del recipiente puede ser ajustada girando el botón (3) localizado en el lado izquierdo del recipiente y cerrado con otro botón localizado junto al botón (3). El recipiente sostendrá su posición vertical a causa de las juntas curvadas instaladas entre el botón (3) y la base. El recipiente tiene un micrómetro de ajuste axial (4) para el centrado de la imagen.

El micrómetro de jeringa (5) para aplicar las gotas sobre la superficie de la muestra está montada en un recipiente (6) el cual se desliza a lo largo de la guía vertical sincronizada (7) en una posición (8). La distancia entre la punta y la superficie puede ser ajustada deslizando la jeringa arriba y abajo del recipiente. El recipiente es sostenido en la posición con un botón (9).

Un iluminador (10) con una fuente de luz es localizado hacia el final de la plataforma. Produce un rayo de luz horizontal a través de la superficie de la muestra y a través de los lentes de proyección (11) localizados en el lado opuesto del recipiente. La posición de los lentes puede ser ajustada moviendo el plato (12). La imagen de la gota es proyectada sobre una pantalla circular (13) localizado en el otro extremo de la plataforma la pantalla es montada sobre un plato movable teniendo en cuenta el ajuste horizontal. Un transportador con una escala calibrada y un disco son montados sobre la pantalla. El iluminador es alimentado por un enchufe que suministra energía (14). El iluminador es activado mediante un apagador (15) localizado en la caja del apagador montada al lado del cuerpo del iluminador.

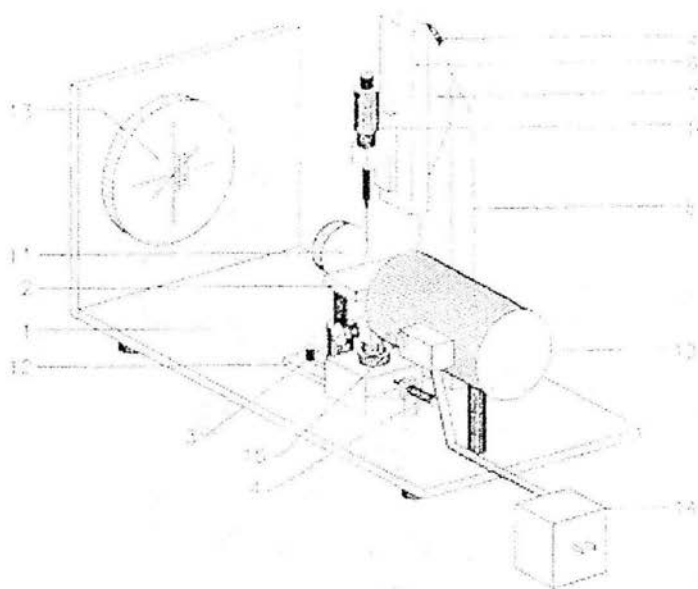


FIG. 1.5.19

1.5.4.4. Aplicaciones.

Las fuerzas de cohesión y adhesión juegan un papel importante en:

- ▶ Hilado
- ▶ Adhesión de polímeros
- ▶ Estabilidad y dispersión
- ▶ Absorción de líquidos en polímeros
- ▶ Aumento en el punto de fusión en polímeros sólidos.

1.5.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

Existen varios factores que se deben considerar antes de elegir la técnica apropiada para el análisis de superficie. La primera consideración que debemos tomar para este tipo de análisis es preguntarnos que tipo de información es la que se necesita, ya que cada técnica de análisis nos proporciona diferente información. La elección de una técnica apropiada depende de varios factores, es

difícil establecer reglas en la elección de una técnica. Cuando son necesarias imágenes de superficie con alta resolución o en tercera dimensión, las técnicas más apropiadas serían: la *microscopia de fuerza atómica*, *microscopia de tunelamiento* y *microscopia electrónica de barrido*. Cuando el análisis químico demanda una prueba de la sensibilidad de la superficie, la mejor opción sería utilizar *equipos de medición de ángulo de contacto* y *espectrometría de masas estáticas*. Si es más importante la cuantificación y la información del estado químico de la superficie, entonces definitivamente la *microscopia foto electrónica de rayos X* sería la candidata ideal.⁽¹²⁾

La microscopia electrónica de barrido ha jugado un papel importante en la determinación de micro estructuras en polímeros⁽¹⁴⁾. Cuando un haz de electrones interactúa con la muestra, se producen electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos X. El haz primario de electrones puede ser enfocado a escalas nanométricas. Los electrones de alta energía son utilizados para obtener una alta resolución espacial, mientras que los electrones de baja energía son usados para aumentar los detalles de la superficie. Los electrones secundarios, los cuales son emitidos desde una superficie con baja energía (< 50 eV), pueden ser fácilmente detectados mediante un detector cintilador. Y son ante todo producidos a una distancia de pocos nanómetros de la muestra. Los electrones retrodispersados son de alta energía y llegan a una profundidad de 1 μm o más. Ellos pueden dar un contraste al número atómico (elementos pesados parecen brillar y elementos ligeros aparecen oscuros) y contrasta la topografía. Si el sistema es equipado con un detector de rayos X, los cuales miden la longitud de onda o la energía de los rayos X, puede ser realizado un análisis elemental. Sin embargo, esta técnica no es muy útil para elementos con número atómico por debajo de 10. La alta resolución del MEB, la cual requiere de electrones de alta energía, es casi imposible con polímeros ya que los electrones de alta energía pueden causar cambios químicos y estructurales en la superficie del polímero. Para minimizar este daño, las muestras de polímero son usualmente cubiertas con un metal tal como el oro.

1.5.5.1. Equipo de MEB.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento diseñado para estudiar con alta resolución la superficie de los sólidos⁽¹⁵⁾. Se basa en el hecho de que al barrer una muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía se puede generar una imagen punto a punto de ella. Así mismo, al ser complementado con un detector de rayos X característicos se puede

conocer localmente la composición química de la superficie que representa solo el primer paso para el análisis de composición elemental. Puede usarse para examinar partículas de entre $10\ \mu\text{m}$ y $0.025\ \mu\text{m}$. Las muestras deben estar secas y además deben de ser conductoras⁽¹³⁾.

En un microscopio electrónico de barrido un pequeño electrón sondea en un diámetro de $1 - 10\ \text{nm}$ a través de la superficie del espécimen (ver fig. 1.5.20).

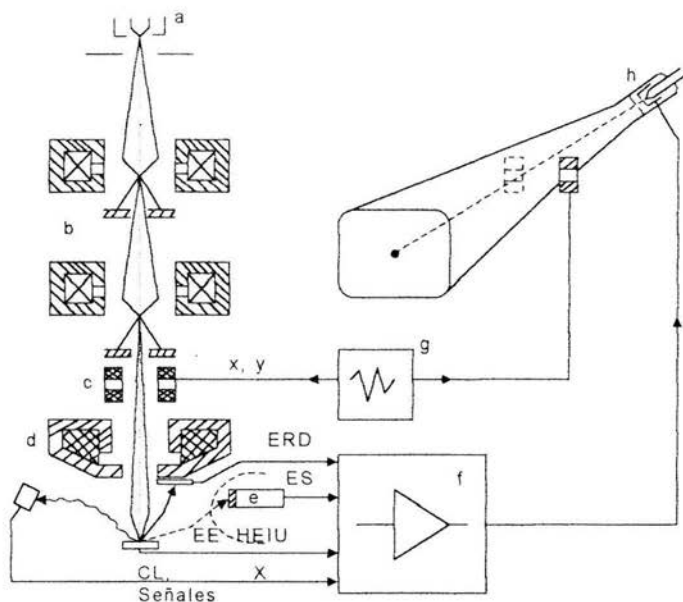


FIG. 1.5.20. Esquema de la sección transversal de un microscopio electrónico de barrido (MEB)

- a) Disparador de electrones; b) Lentes del condensador; c) bobina de barrido; d) Objetivo; e) Fotomultiplicador; f) Amplificador; g) Generador de barrido; h) Cátodo del tubo del haz.

ERD= Electrones retrodispersados; ES= Electrones secundarios; EE= Especimen en estudio; HEIU= Haz de electrones inducido en uso; CL= Catoluminiscencia; X= rayos X.

1.5.6. RESPUESTA A LA TEMPERATURA (HINCHAMIENTO).

Un cambio repentino en el peso / volumen en el solvente hinchado en respuesta a pequeños cambios en los estímulos externos tales como: temperatura, pH, intensidad de la luz, resistencia iónica, cambios eléctricos, es una característica de " hidrogeles sensibles ". En años recientes, geles entrecruzados de N – isopropilacrilamida (NIPAAm), vinilmetileter, etc; han mostrado transiciones de volumen discontinuas en agua en respuesta a un incremento en la temperatura⁽¹⁶⁾. Es bien sabido que la solución acuosa de poli NIPAAm exhibe una temperatura de solución crítica (LCST por sus siglas en inglés que significan Lower Critical Solution Temperature) de 32°C. Abajo de esta temperatura el polímero se disuelve en agua y las cadenas se encuentran en un estado extendido. Arriba de 32°C adquiere un estado hidrofóbico expulsando los enlaces de agua y precipitando el polímero en la solución. Así los polímeros solubles en agua que poseen LCST pueden ser entrecruzados por medios convencionales para producir estructuras de tercera dimensión que se hinchan en soluciones acuosas para llegar al hinchamiento de equilibrio. La presencia de enlaces entrecruzados no deja que el polímero se disuelva en agua. El gel entrecruzado de NIPAAm experimenta una transición reversible de volumen a ~ 33°C. Esta respuesta a la temperatura del gel de NIPAAm ha resultado en un profundo interés en el uso para aplicaciones practicas así como en un modelo para examinar teóricamente la fase de transición en geles. El hinchamiento en equilibrio es logrado debido a que el polímero en gel es inversamente dependiente con respecto a la temperatura de la solución.

El hinchamiento de equilibrio es definido como:

$$\text{Hinchamiento de equilibrio} = \frac{(W_e - W_d)}{W_d} \quad (\text{Eq. 1.5.6.1})$$

donde:

W_e es la masa después de establecer el equilibrio en agua destilada bajo condiciones experimentales y

W_d es la masa seca del gel

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Para obtener el injerto binario de Ácido acrílico y N – Isopropilacrilamida en Politetrafluoroetileno, es necesario seguir una metodología, la cuál se explica a continuación. Del mismo modo, se enlistan los pasos a seguir para realizar cada uno de los distintos métodos de caracterización.

De esta manera, se conoce la forma de analizar las películas de Politetrafluoroetileno antes y después de realizar el injerto. La metodología seguida para la realización de este trabajo, es descrita en este capítulo.

2.1. PURIFICACIÓN DE NIPAAm

La N – Isopropilacrilamida fue disuelta utilizando una solución de hexano – tolueno al 50% en volumen y calentando con agitación. A continuación se dejó recrystalizar nuevamente a temperatura ambiente, una vez recrystalizada se filtro al vacío y se seco en un desecador al vacío.

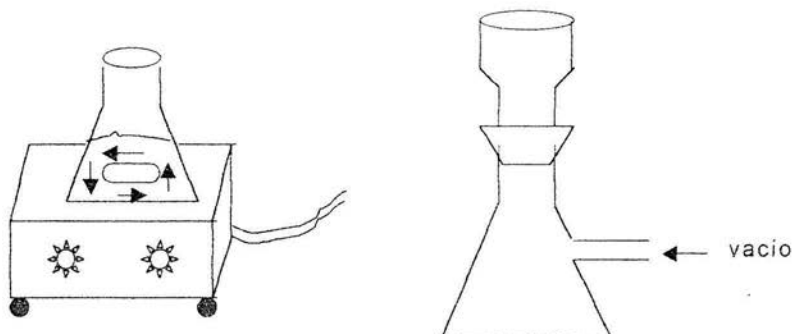


FIG. 2.1. Purificación de NIPAAm.

2.2. PURIFICACIÓN DE AAc.

Se purifica mediante destilación a vacío en una forma modificada, se congeló el ácido acrílico para controlar la destilación y se sometió a vacío durante 15 minutos, a continuación se calentó con un baño de agua a una temperatura menor a los 40 °C para evitar que la ebullición del ácido acrílico sea violenta.

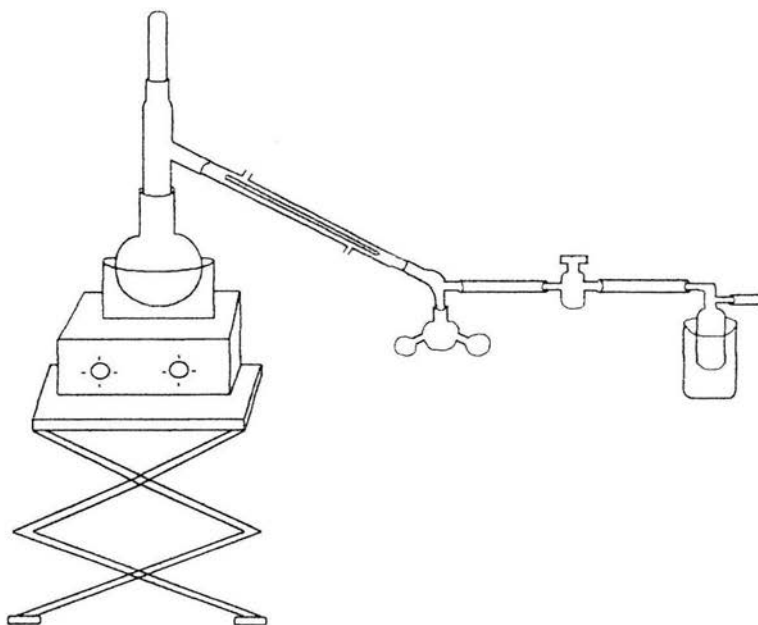


FIG. 2.2. Destilación de Ácido acrílico.

2.3. DOSIMETRÍA.

La dosimetría se realizó en el acelerador de electrones Van de Graaff de 2 MeV del Instituto de Física de la UNAM, utilizando como dosímetro películas de tinte radiocrómico FWT - 60.

Procedimiento.

Se utilizaron películas de 1 x 1 cm, a las que en primera instancia se les midió su espesor con el **micrómetro mitutoyo**, posteriormente se midieron las densidades ópticas con el

espectrofotómetro **Perkin – Elmer modelo UV-V15**. Se hicieron paquetes de tres películas cada uno y se procedió a la irradiación de estos a diferentes geometrías (6,25,50,60 y 70 cm) y corrientes (2, 3, 4, 5 y 6 μA), tanto en la modalidad de haz barrido como en la de haz fijo.

Una vez irradiadas las películas, se midieron nuevamente las densidades ópticas de éstas y utilizando la ecuación:

$$\text{Respuesta} = \frac{DO_f - DO_i}{\text{Espesor}} \quad (\text{Eq. 2.4.1})$$

y haciendo uso de la gráfica 3.1 se obtiene el valor de la dosis el cual dividido entre el tiempo de irradiación nos da la razón de dosis.

Finalmente se utilizaron películas de tinte radiocrómico tipo FWT-60-20F de 10 x10 cm para medir las curvas isodósicas y así conocer las zonas de uniformidad del haz. Siendo irradiadas a una distancia de 6 cm y una corriente de 5 μA en la modalidad de haz barrido.

La densidad óptica de las películas fue medida utilizando un escáner asociado a una PC. Primero se escanearon las películas y la imagen se obtuvo gracias a un programa llamado Corel-Photo Paint. Después, se utilizó el programa Osiris para medir el tono de gris promedio de las películas, teniendo en cuenta la escala de tonos de grises, la cual otorga un valor de 256 para el blanco y de 0 para el negro. La respuesta de las películas se obtuvo haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$\text{Respuesta} = \frac{\log\left(\frac{TG_f}{TG}\right)}{\text{Espesor}} \quad (\text{Eq. 2.4.2})$$

y haciendo uso de la gráfica 3.1 se obtiene el valor de la dosis el cual dividido entre el tiempo de irradiación nos da la razón de dosis.

2.4. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE PTFE.

Procedimiento.

Se cortó el PTFE en cuadros de 1.5 x 1.5 cm y se lavaron con etanol, agitando durante 30 min., posteriormente se secaron al vacío y por último se sometieron a un calentamiento a 60 °C durante 1.5 horas. Una vez realizado lo anterior y para asegurarnos que no absorbieran humedad del medio ambiente, se colocaron en un desecador hasta el momento de su irradiación.

Una vez realizada la dosimetría se escogieron 3 razones de dosis (11.22, 50.36 y 96.9 kGy/h) a las cuales se irradiaron las muestras de PTFE en presencia de aire variando las dosis en un rango de 5 a 40 kGy.

El siguiente paso fue colocar cada muestra en una ampollita con 7 ml de una solución de N-isopropilacrilamida y Ácido acrílico 6M, en relación 3/3 mol en solución acuosa.

Se procedió a burbujear las ampollitas con argón durante 10 min., con el fin de eliminar el oxígeno y pasado dicho tiempo éstas son selladas rápidamente para evitar la nueva intrusión del oxígeno y que éste interfiera en el injerto.

Las ampollitas se pusieron en un baño a temperatura constante de 50 °C durante 15 horas.

Pasado ese tiempo las muestras fueron removidas de la solución y lavadas con agua destilada hasta que la textura viscosa de éstas desapareció, posteriormente fueron secadas al vacío y después pesadas para finalmente calcular el % de injerto con la siguiente ecuación:

$$\%Injerto = \frac{W_f - W_i}{W_f} * 100 \quad (\text{Eq. 2.5.1})$$

donde:

W_i = peso inicial de la muestra (antes del injerto).

W_f = peso final de la muestra (después del injerto).

2.5. PRUEBAS DE HINCHAMIENTO

Procedimiento.

Se pesaron las muestras y cada una de ellas se puso en una solución buffer de fosfatos con pH 7, posteriormente se calentaron a diversas temperaturas (5, 10, 15, 20, 25, 30, 32, 33, 34, 40 y 50 °C) durante 24 horas para cada temperatura.

Pasado dicho tiempo fueron pesadas rápidamente y se calculó el % de hinchamiento de la siguiente forma:

$$\% \text{Hinchamiento} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} * 100 \quad (\text{Eq. 2.6.1})$$

donde:

W_1 = peso de la muestra seca.

W_2 = peso de la muestra húmeda.

2.6. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

El análisis fue hecho en el equipo de **DSC Universal V2.6D TA Instruments**.

Procedimiento.

En primer lugar se prepararon las cápsulas, las cuales deben contener entre 5 y 10 mg de la muestra que se debe analizar.

Todas las muestras fueron analizadas bajo las siguientes condiciones:

- ✓ Calentar desde -10 hasta 360 °C.
- ✓ Velocidad de calentamiento de 10 °C/min.
- ✓ Flujo de N₂ de 60mm/h.

2.7. ÁNGULO DE CONTACTO.

Para la determinación del ángulo de contacto fue realizada utilizando el método estático de la gota, en un medidor de ángulo de contacto **modelo CAM – MICRO**.

2.8. INFRARROJO.

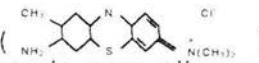
Se utilizó el infrarrojo **Perkin – Elmer Spectrum One con ATR**.

2.9. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

Se utilizó un equipo SEM JEOL JSM5200. La superficie fue fracturada criogénicamente para el análisis de la sección transversal.

2.10. DETERMINACIÓN DE CARBOXILOS⁽³⁷⁾.

Procedimiento.

Se preparo una solución de azul de toluidina () 1.25×10^{-4} M la cual fue llevada a pH 10 utilizando para ello una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M.

Se prepararon 5 disoluciones de la solución anterior.

Se leyeron las disoluciones en el **espectrofotómetro Perkin – Elmer 553 fast scan UV/VIS** a una $\lambda = 633$ nm, usando como referencia una solución de NaOH pH 10.

Una vez realizado lo anterior se procedió a trazar la curva de calibración.

Para la determinación de grupos carboxilos de las películas injertadas se escogió la disolución 9.38×10^{-5} M.

En primer lugar se pesaron las películas y se les adicionaron 10 ml de la disolución escogida a cada una de ellas.

Dichas muestras fueron puestas en un baño a temperatura constante (25 °C) durante 5 horas.

Posteriormente las películas fueron retiradas de sus respectivas soluciones y lavadas con agua destilada para después ser secadas a vacío y pesadas nuevamente.

Por último se procedió a leer en el espectrofotómetro la densidad óptica de las soluciones restantes para cuantificar los grupos carboxilos, asumiendo que una mol de azul de toluidina forma complejo con una mol de carboxilos.

3. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS

En el presente capítulo se presentan los resultados de dosimetría y de la formación del injerto de Ácido Acrílico y N – Isopropilacrilamida en Politetrafluoroetileno, también se presentan los resultados de los diferentes métodos de caracterización, tales como: infrarrojo, determinación de carboxilos, respuesta a la temperatura, ángulo de contacto, calorimetría diferencial de barrido y microscopia electrónica de barrido. También se hace una comparación entre las películas sin injertar y las películas una vez injertadas.

A continuación se presentan los resultados antes mencionados.

3.1. DOSIMETRÍA DEL ACELERADOR DE ELECTRONES VAN DE GRAAFF DE 2 MV.

La realización de la dosimetría es de gran importancia para nosotros. Con ella, se determinaron las condiciones necesarias para la irradiación de las películas de PTFE, tales como: voltaje, distancia del haz de electrones a la muestra, tipo de haz y tiempo de irradiación.

Los resultados son presentados a continuación, en las figuras 3.2 y 3.3.

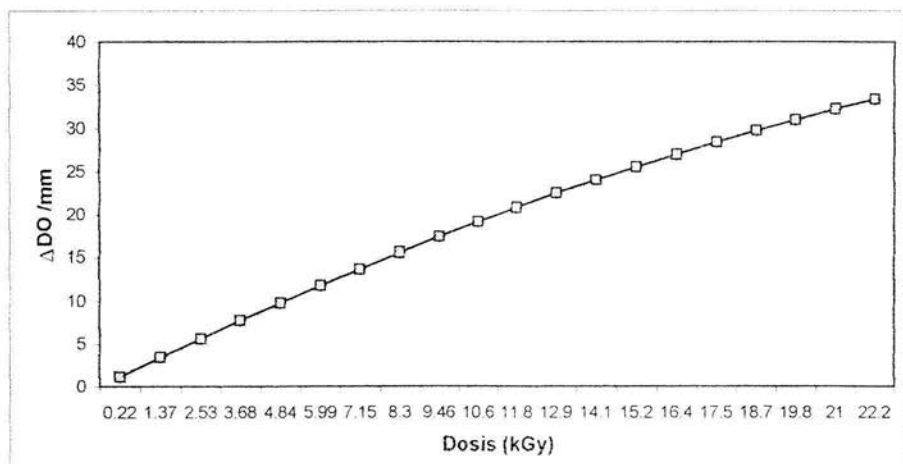


FIG. 3.1 Gráfica de ajuste de un polinomio de 2º grado de FWT-60 irradiado con gamas.

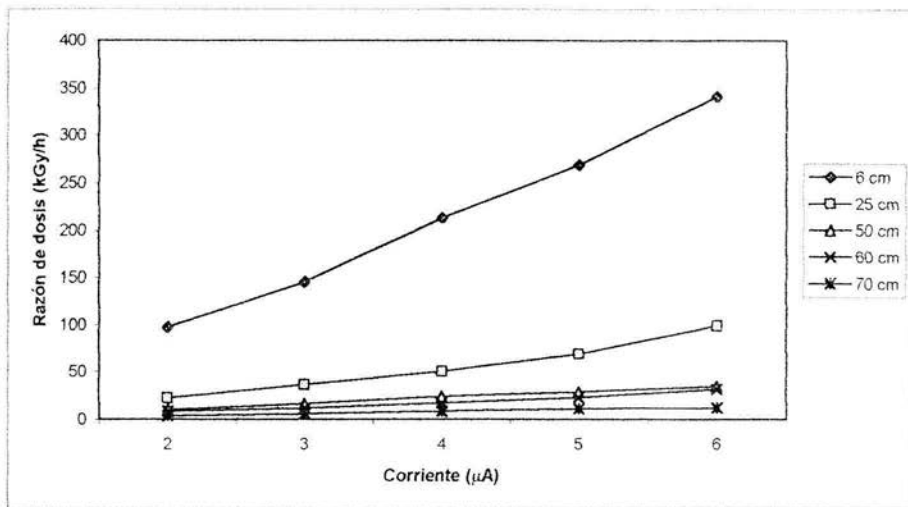


FIG. 3.2. Razón de dosis del acelerador de electrones Van de Graaff de 2 MV en función de la corriente y la distancia, para haz barrido.

La figura 3.1. es la curva de calibración utilizada para nuestros cálculos.

En la figura 3.2 podemos observar la variación de la razón de dosis en función de la distancia y la corriente, con esta gráfica podemos elegir las condiciones apropiadas para nuestro experimento y que en este caso fueron de 70 cm y 5 μA para una razón de dosis de 11.22 kGy/h, de 25 cm y 4 μA para una razón de dosis de 50.36 kGy/h y de 6 cm y 2 μA para una razón de dosis de 96.9 kGy/h.

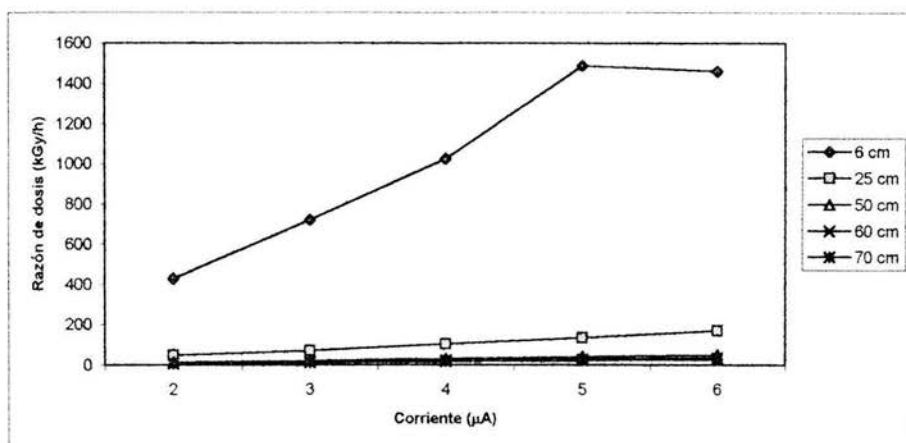


FIG. 3.3. Razón de dosis del acelerador de electrones Van de Graaff de 2 MV en función de la corriente y la distancia, para haz fijo.

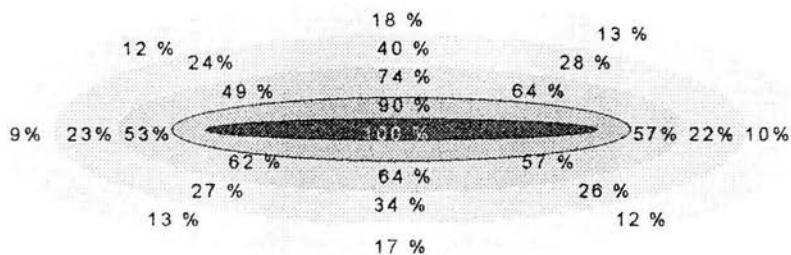


FIG. 3.4 Distribución de dosis en el área de irradiación del haz de electrones a 6 cm de distancia de salida, en la modalidad de barrido, con corriente de 5 μA y energía de 1.3 MeV

Como era de esperarse la tasa de dosis crece proporcionalmente con la corriente (figuras 3.2 y 3.3), tanto para haz fijo como para haz barrido, para todas las distancias y disminuye como:

$$\frac{1}{r^{1.5}}$$

donde:

r es la distancia al haz.

Con respecto a la distribución de dosis (Fig. 3.4) la región central tiene una dosis uniforme, dentro del 3% que se normaliza al 100%, la región 2 también uniforme dentro del 6% corresponde al 90% y conforme las regiones se alejan del centro este porcentaje disminuye y se vuelven no homogéneas.

Lo anterior indica que las muestras que se exponen en el área del 100%, se irradiarán homogéneamente $\pm 3\%$.

3.2. % INJERTO.

La cantidad de injerto que se obtuvo, para diferentes dosis e intensidades de dosis, se presentan en la figura 3.5, con la finalidad de comparar la dependencia del injerto con respecto a los dos parámetros antes mencionados.

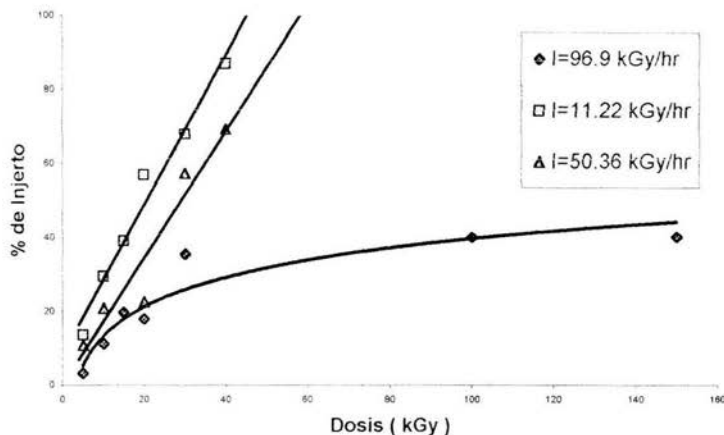


FIG. 3.5. Gráfica de % injerto en función de la dosis para diferentes razones de dosis.

En la Fig. 3.5 se observa que a mayor dosis de radiación obtenemos un porcentaje mayor de injerto, esto es debido a que a una mayor dosis existe una producción mayor de radicales libres dado y por lo tanto se injertó una mayor cantidad de copolímero.

Por otro lado, también se observa que a menor intensidad de dosis el porcentaje de injerto aumenta, esto es debido a que el tiempo de irradiación aumenta y por lo tanto hay una mayor oportunidad a la formación de peróxidos, a intensidades más altas hay una mayor probabilidad de recombinación de radicales cuando las cadenas de copolímero son aún pequeñas.

Con respecto a la curva con intensidad de 96.6 kGy/h se observa que a dosis mayores de 30 kGy el porcentaje de injerto permanece constante, dado que se ha formado homopolímero no injertado en la solución el cual precipita y ya no hay mayor injerto.

Lo anterior no ocurre para las otras intensidades reportadas, ya que en éstas no se llegó a la saturación.

3.3. INFRARROJO.

En las figuras que se presentan a continuación, corresponden a los espectros de infrarrojo, en ellos se pueden observar los grupos funcionales más importantes del PTFE, AAc y NIPAAm.

En primer lugar se presentan los espectros correspondientes a los testigos (figs. 3.6, 3.7 y 3.8) y posteriormente, se muestran los espectros de las películas injertadas. Esto es, con la finalidad de observar la aparición de las bandas correspondientes a los grupos funcionales de la NIPAAm y del AAC.

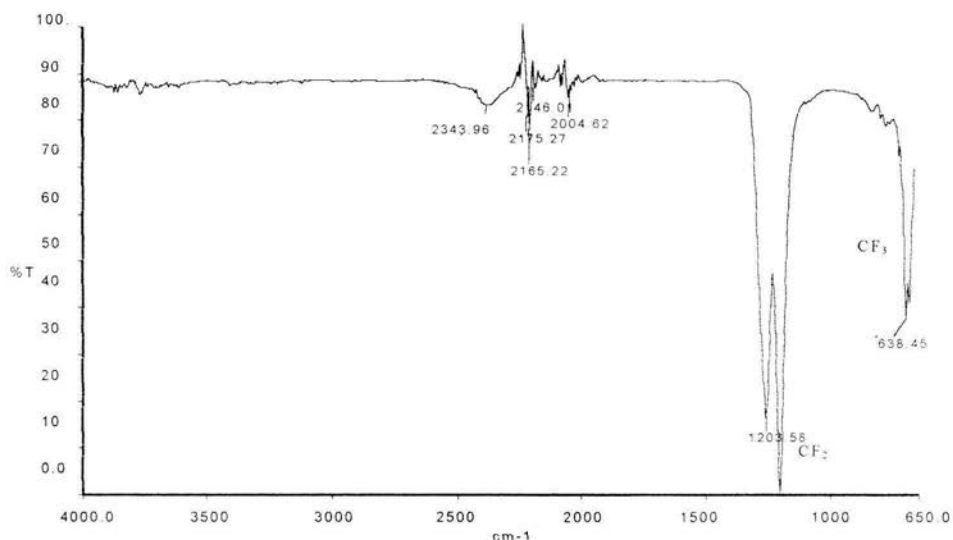


FIG. 3.6. Espectro de-PTFE utilizando ATR.

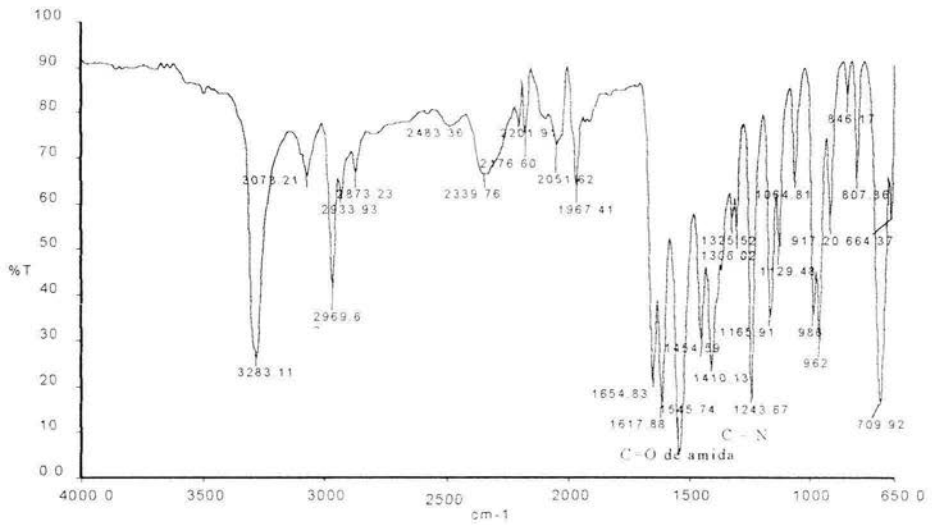


FIG. 3.7. Espectro de NIPAAm utilizando ATR.

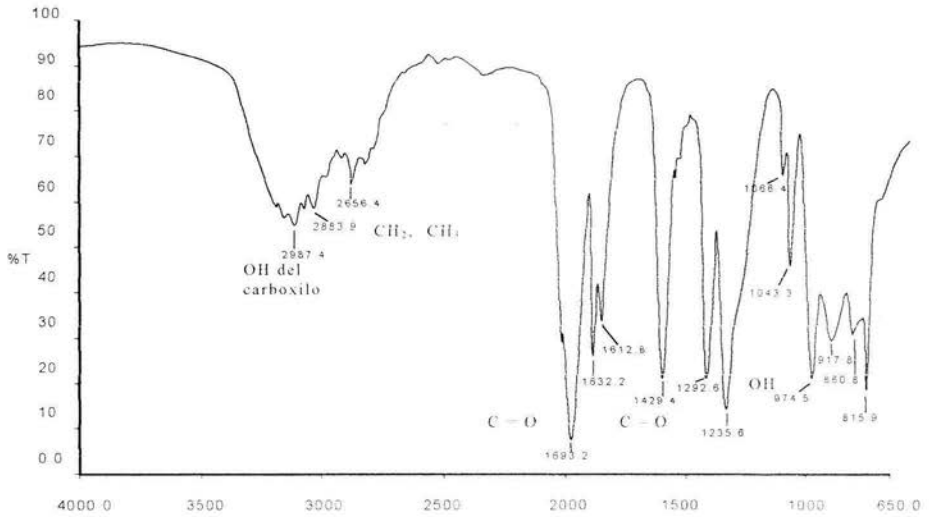


FIG. 3.8. Espectro de AAC utilizando ATR.

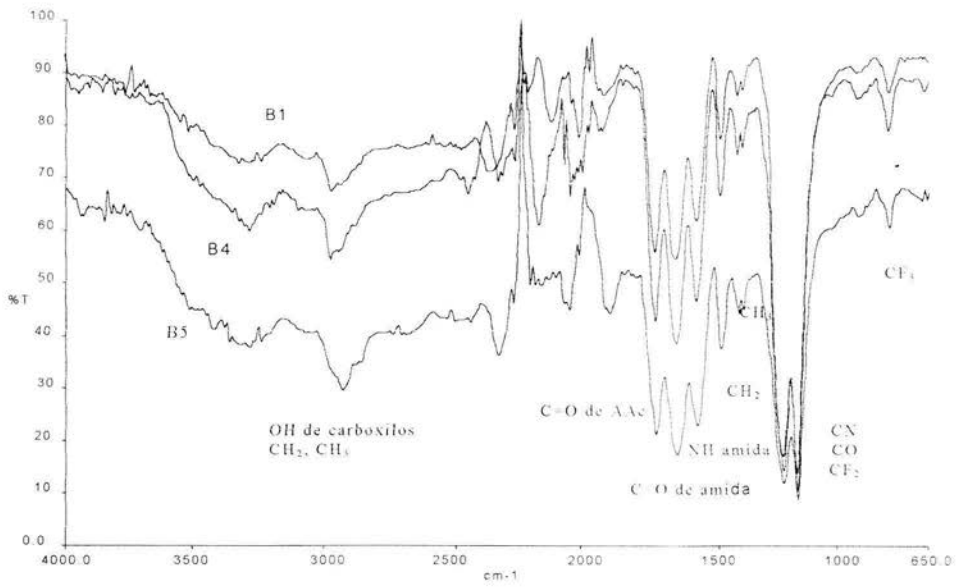


FIG. 3.9. Espectro de AAc-co-NIPAAm-g-PTFE utilizando ATR para muestras injertadas a una $I = 11.22$ kGy/h (B1) 17.16% injerto (B4) 62.78% injerto (B5) 79.84% injerto.

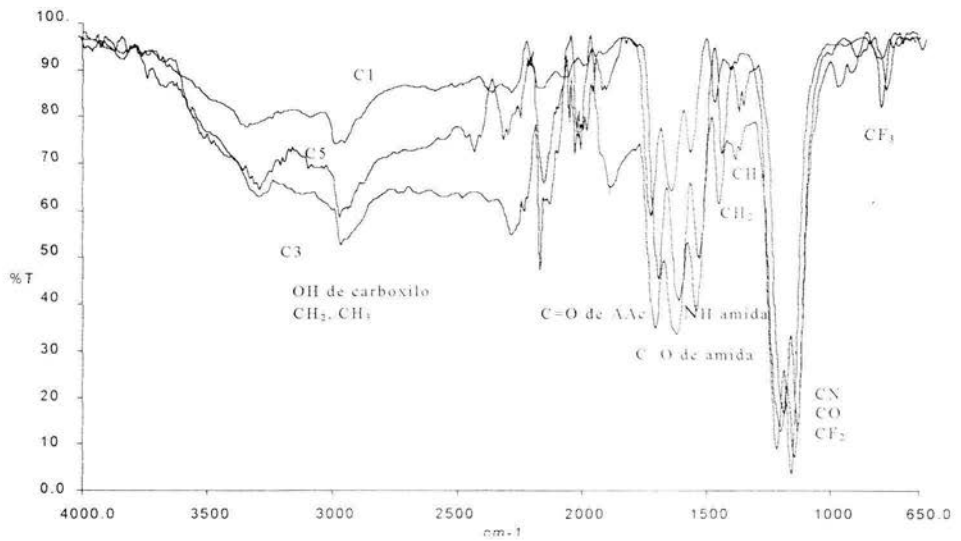


FIG. 3.10. Espectro de AAc-co-NIPAAm-g-PTFE utilizando ATR para muestras injertadas a una $I = 50.36$ kGy/h (C1) 10.74% injerto; (C3) 22.48% injerto; (C5) 69.24% injerto.

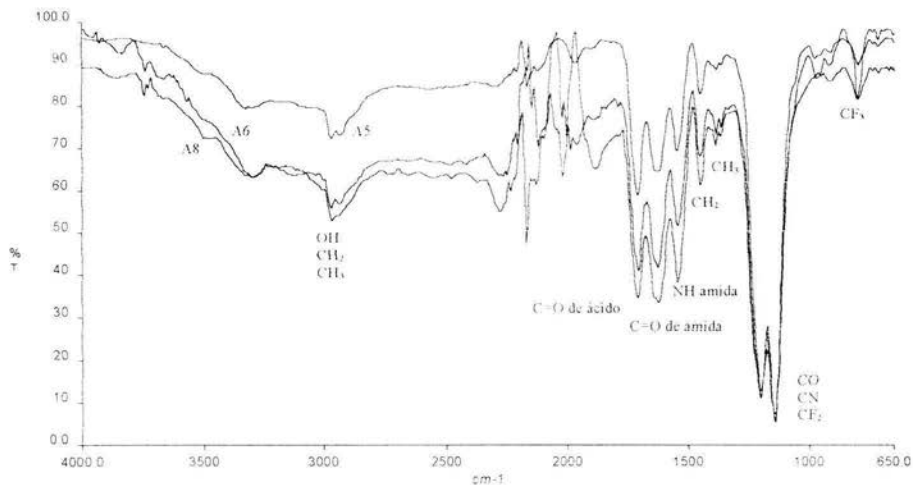


FIG. 3.11. Espectro de AAc-co-NIPAAm-g-PTFE utilizando ATR para muestras injertadas a una I = 96.9 kGy/h (A5) 11.03% injerto; -(A6) 19.67% injerto; -(A8) 35.42% injerto.

Se utilizó el FTIR con ATR debido a que las películas son opacas.

En la Fig. 3.6 se muestra el espectro correspondiente al PTFE (testigo), en el cual se observa una banda en 638.45 cm^{-1} para el grupo CF_3 y podemos observar otra banda en 1203.58 cm^{-1} la cual corresponde al grupo CF_2 , estos grupos son los más representativos del PTFE.

La Fig. 3.7 corresponde al espectro de la NIPAAm (testigo), en él podemos observar una banda en 1243.67 cm^{-1} asignada al grupo C-N y el grupo C=O tiene su banda asignada en 1545.74 cm^{-1} .

El espectro correspondiente al AAc (testigo) se muestra en la Fig. 3.8. Observamos una banda en 982.75 cm^{-1} perteneciente al grupo OH, la banda en 1388.88 cm^{-1} es asignada al grupo C-O, el grupo C=O tiene su banda en 1709.38 cm^{-1} , la banda en 2926.23 cm^{-1} corresponde a los grupos CH_2 y CH_3 y el grupo OH del carboxilo presenta una banda en 3300.26 cm^{-1} .

Las figuras 3.9, 3.10 y 3.11 muestran los espectros correspondientes a las películas de PTFE con diferentes porcentajes de injerto para varias intensidades de dosis (11.22 y 50.36 96.6 kGy/h respectivamente). Aquí podemos observar las bandas pertenecientes

a los grupos CF_3 (789.29, 805 y 868.9 cm^{-1}) y CF_2 (1149.04, 1153.01 y 1148.4 cm^{-1}), característicos del PTFE, también se observan los grupos característicos de la NIPAAm, tales como, el grupo CN y NH (1149.04, 1153.01 y 1148.4 cm^{-1}), así como la banda en 1621.82, 1626 y 1648.6 cm^{-1} asignada al grupo C=O de amida.

Las bandas correspondientes a los grupos CO (1149.04, 1153.01 y 1148.4 cm^{-1}) y (1709.90, 1709 y 1733.3 cm^{-1}) y OH (2937.63, 2927 y 2919.2 cm^{-1}), pertenecientes al AAc, como se puede observar en la fig. 3.8, el AAc presenta dichos grupos funcionales, alrededor de esos valores, con la aparición de estas bandas se puede suponer que el AAc se encuentra presente en la película injertada, es por lo que podemos decir que el injerto se lleva a cabo.

De la observación de las figuras podemos decir que a dosis bajas y a una $I = 50.36\text{ kGy/h}$ se tiene mayor cantidad de AAc y a dosis mayores se incrementa la cantidad de NIPAAm, esto se puede observar con una mayor claridad en la parte de determinación de carboxilos.

3.4. DETERMINACIÓN DE CARBOXILOS.

La determinación de carboxilos es un método con el cual podemos calcular la cantidad de ácido acrílico injertado en nuestras muestras mediante el conteo de los grupos carboxilos de este con la formación de complejos utilizando azul de toluidina para ello.

A continuación se presentan los resultados en las tablas 3.4.1, 3.4.2 y 3.4.3, correspondientes a las diferentes intensidades de dosis utilizadas.

Posteriormente se muestran las graficas en las figs 3.12, 3.13 y 3.14. Aquí se muestra la dependencia del % mol de NIPAAm y AAc con respecto al % de injerto.

DETERMINACIÓN DE MONÓMEROS EN EL INJERTO POR EL METODO DE TITULACION DE CARBOXILOS (I = 11.22 kGy/h)											
# Muestra	Dosis (kGy)	Intensidad (kGy/h)	% Injerto	AAc (g)	NIPAAm (g)	% AAc	% NIPAAm	Moles AAc	Moles NIPAAm	% mol AAc	% mol NIPAAm
B1	6.36	11.22	17.16	4.50E-04	2.60E-03	14.75	86.25	6.25E-06	2.30E-05	21.33	78.67
B2	12.72	11.22	33.59	4.66E-04	5.07E-03	8.41	91.59	6.47E-06	4.46E-05	12.61	87.39
B3	19.08	11.22	54.28	4.97E-04	1.10E-02	4.32	95.68	6.90E-06	9.72E-05	6.64	93.36
B4	24.44	11.22	62.78	4.66E-04	9.14E-03	4.86	96.15	6.46E-06	8.73E-05	7.4	92.6
B5	36.82	11.22	79.84	4.46E-04	9.96E-03	4.29	96.71	6.19E-06	8.80E-05	6.57	93.43

Tabla 3.4.1 Determinación de monómeros en el injerto por el método de titulación de carboxilos para una I = 11.22 kGy/h.

DETERMINACIÓN DE MONÓMEROS EN EL INJERTO POR EL METODO DE TITULACION DE CARBOXILOS (I = 50.36 kGy/h)											
# Muestra	Dosis (kGy)	Intensidad (kGy/h)	% Injerto	AAc (g)	NIPAAm (g)	% AAc	% NIPAAm	Moles AAc	Moles NIPAAm	% mol AAc	% mol NIPAAm
C1	5	50.36	10.74	4.66E-04	5.00E-03	8.22	91.78	6.33E-06	4.50E-05	12.34	87.76
C2	10	50.36	20.78	4.75E-04	1.22E-02	3.74	96.26	6.66E-06	1.00E-04	5.74	94.26
C3	20	50.36	22.48	4.73E-04	1.38E-02	3.28	96.82	6.56E-06	1.23E-04	5.05	94.95
C4	30	50.36	57.31	4.91E-04	2.38E-02	2.02	97.98	6.81E-06	2.10E-04	3.14	96.86
C5	40	50.36	68.24	4.88E-04	2.07E-02	2.3	97.7	6.77E-06	1.84E-04	3.56	96.44

Tabla 3.4.2 Determinación de monómeros en el injerto por el método de titulación de carboxilos para una I = 50.36 kGy/h.

DETERMINACION DE MONOMEROS EN EL INJERTO POR EL METODO DE TITULACION DE CARBOXILOS (I = 96.9 kGy/h)												
# Muestra	Cosis (KGy)	Intensidad (KGy/h)	% injerto	AAc (g)	NIPAAm (g)	% AAc	% NIPAAm	Moles AAc	Moles NIPAAm	% mol AAc	% mol NIPAAm	
A4	5	96.9	3.19	4.79E-04	1.24E-03	27.65	72.15	6.66E-06	1.09E-05	37.76	62.22	
A5	10	96.9	11.03	4.48E-04	1.74E-03	20.5	79.5	6.24E-06	2.16E-05	28.89	71.11	
A6	15	96.9	19.67	4.53E-04	3.82E-03	10.61	89.39	6.28E-06	3.37E-05	15.74	84.26	
A7	20	96.9	17.92	4.53E-04	9.75E-03	4.44	95.56	6.29E-06	8.61E-05	7.31	92.69	
A8	30	96.9	35.42	4.72E-04	1.25E-02	3.63	96.37	6.56E-06	1.11E-04	5.56	94.45	
A2	100	96.9	40.13	4.78E-04	1.28E-02	3.59	96.41	6.63E-06	1.13E-04	5.53	94.47	
A3	150	96.9	40.18	4.24E-04	5.21E-03	7.53	92.47	5.82E-06	4.60E-05	11.36	88.65	

Tabla 3.4.3 Determinación de monómeros en el injerto por el método de titulación de carboxilos para una I = 96.9 kGy/h.

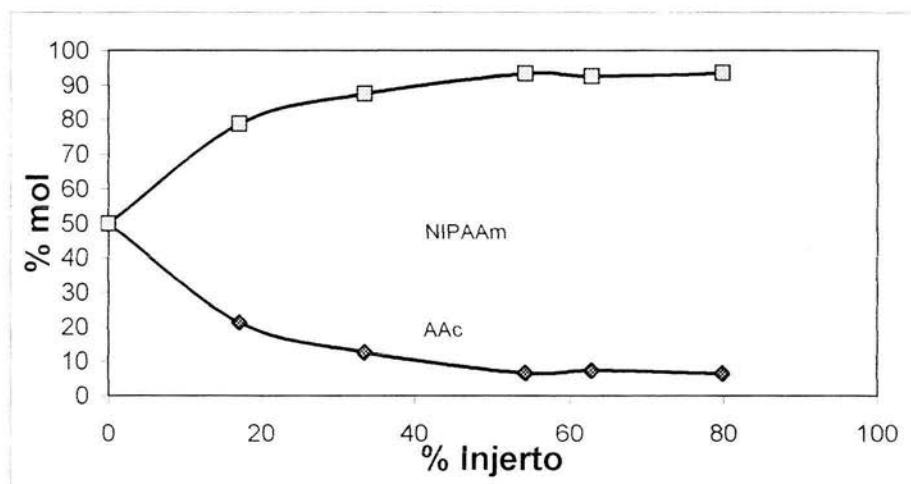


FIG. 3.12 Determinación de monómeros en el injerto por el método de titulación de carboxilos para una I = 11.22 kGy/h.

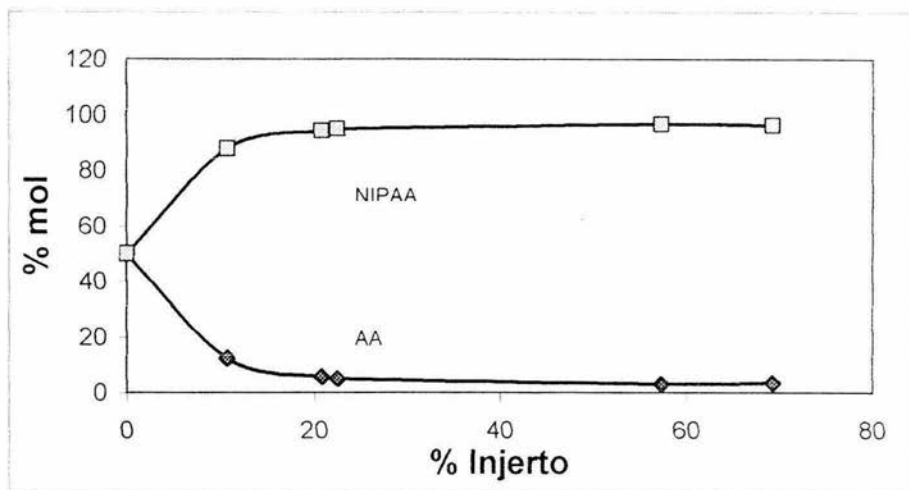


FIG. 3.13 Determinación de monómeros en el injerto por el método de titulación de carboxilos para una I = 50.36 kGy/h.

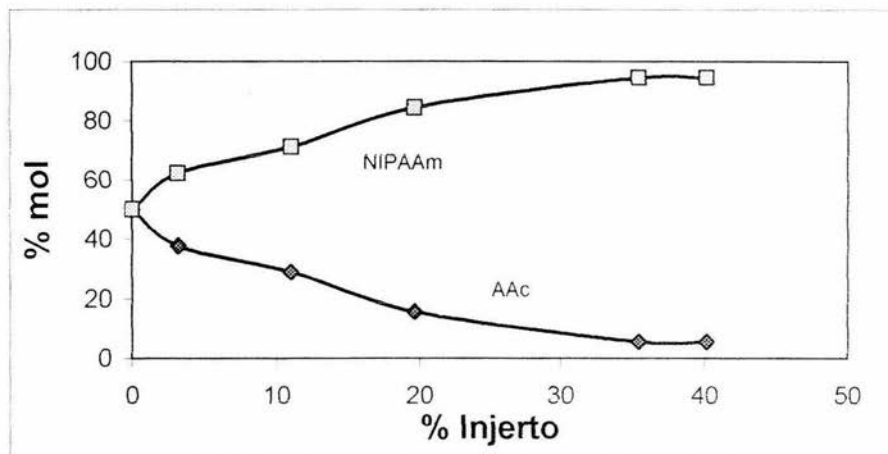


FIG. 3.14 Determinación de monómeros en el injerto por el método de titulación de carboxilos para una I = 96.9 kGy/h.

En las figuras 3.12, 3.13 y 3.14 se puede observar que a mayor % de injerto hay una disminución en el % mol de AAC, lo cual nos indica que existe un mayor contenido de AAC en la composición del copolímero injertado a bajos porcentajes de injerto y a medida que este aumenta, la NIPAAm se injerta de forma preferente.

3.5. RESPUESTA TÉRMICA DEL SISTEMA DE PTFE CON EL INJERTO BINARIO.

La respuesta térmica del sistema que estamos estudiando, es una característica de la NIPAAm. Por ello, se considera de gran ayuda este método, porque con él podemos asegurar que la NIPAAm se encuentra presente en el injerto.

En las figs. 3.15, 3.16 y 3.17, se presentan las gráficas de % de hinchamiento en función de la temperatura, estas gráficas, muestran el comportamiento característico de la NIPAAm.

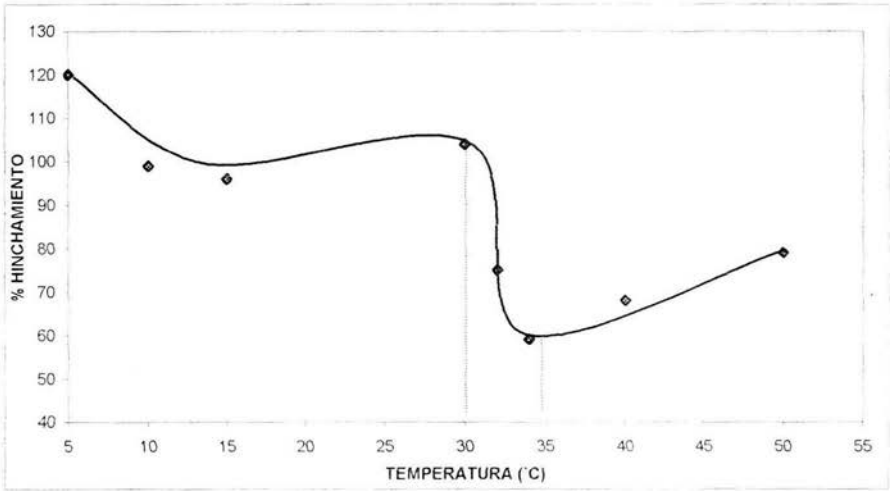


FIG. 3.15. Gráfica de hinchamiento en función de la temperatura para un 17.16 % injerto y una intensidad de dosis de 11.22 kGy/h.

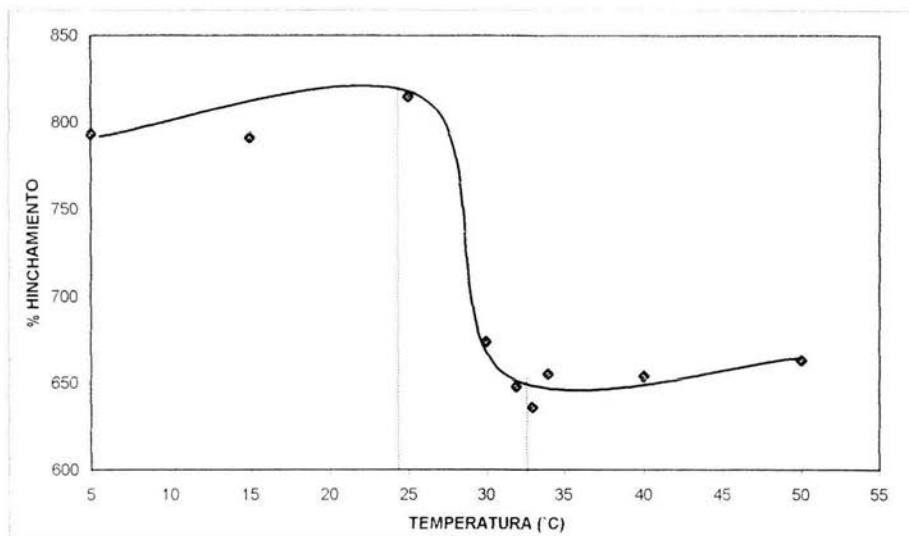


FIG. 3.16. Gráfica de hinchamiento en función de la temperatura para un 22.48% Injerto y una intensidad de dosis de 50.36 kGy/h.

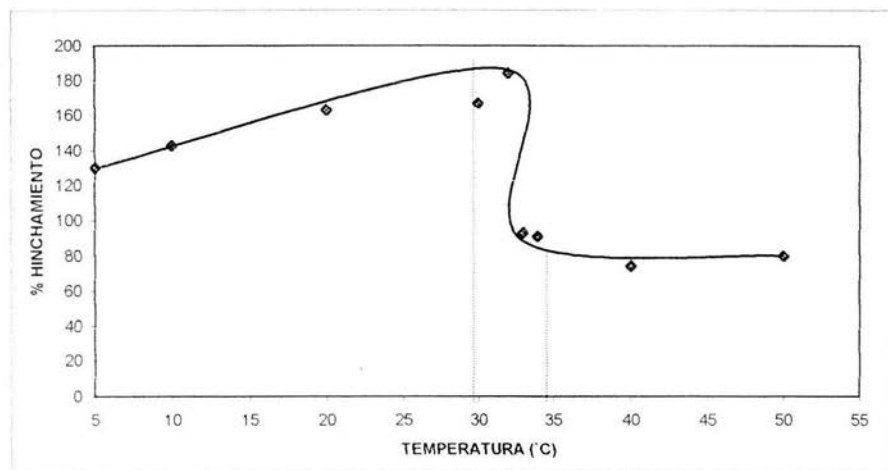


FIG. 3.17. Gráfica de hinchamiento en función de la temperatura para un 17.9 % Injerto y una intensidad de dosis de 96.9 kGy/h.

En las tres figuras se puede observar que la temperatura crítica de solución (LSCT por sus siglas en ingles Lower Solution Critical Temperature) se encuentra alrededor de 30 - 34°C (fig. 3.15), 25 - 32 °C (fig. 3.16) y 32 - 33 °C (fig. 3.17). Estos valores son cercanos al reportado en la literatura (~33 °C), el cual es una característica de la NIPAAm.

El comportamiento de respuesta térmico es dictado por la presencia y la cantidad de NIPAAm en el sistema sin importar la presencia del AAC, ya que el primero es el componente que presenta la respuesta térmica.

Las pequeñas diferencias entre los valores obtenidos y los reportados en la literatura dependen de la razón de dosis y del % de injerto.

# Muestra	Dosis (kGy)	Intensidad (kGy/h)	% Injerto	HMR
A6	15	96.9	19.67	0.0382
A8	30	96.9	35.42	0.0462
A2	100	96.9	40.13	0.2600
B3	19.08	11.22	54.28	0.1260
B5	38.82	11.22	79.84	2.1650

Tabla 3.5.1. valores de humedad máxima retenida para diferentes % de injerto e intensidades de dosis de 96.9 y 11.22 kGy/h.

En la tabla anterior se puede observar un incremento en la humedad máxima retenida con respecto al % de injerto, el cual es mayor para razones de dosis menores (en nuestro caso es de 11.22 kGy/h).

3.6. ÁNGULO DE CONTACTO.

En las figs. 3.18 y 3.19, se muestran los resultados pertenecientes al ángulo de contacto en función del % de injerto.

El ángulo de contacto nos proporciona la hidrofiliicidad de las películas de PTFE injertadas, para así poder decir que el injerto se realizó de manera exitosa.

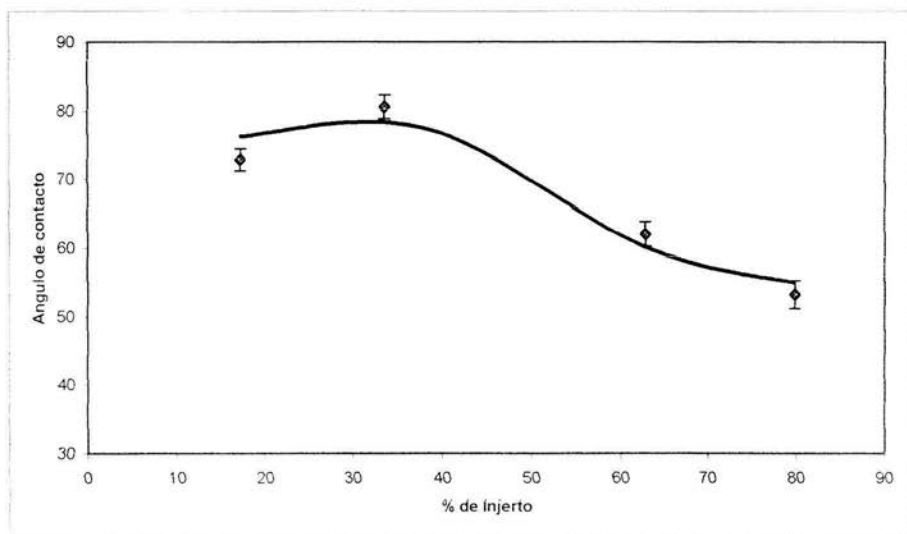


FIG. 3.18 Ángulo de contacto en función del % de injerto para una razón de dosis de 11.22 kGy/h.

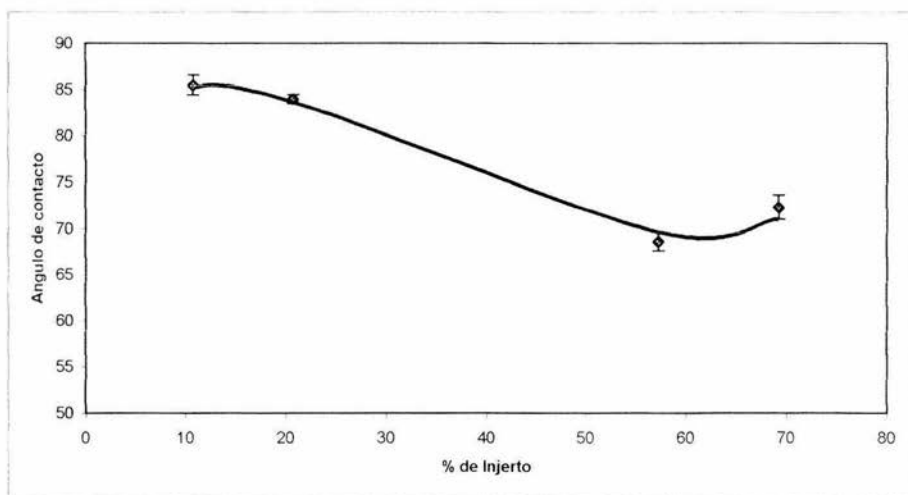


FIG. 3.19 Ángulo de contacto en función del % de injerto para una razón de dosis de 50.36 kGy/h.

En las figuras 3.18 y 3.19 se muestra una determinación del ángulo de contacto (aumento de hidrofiliicidad) con el incremento del % de injerto del sistema hasta un 60% para luego permanecer casi constante, no se nota una diferencia apreciable a las 2 diferentes razones de dosis, lo cual nos habla de una distribución parecida en el injerto independiente de la dosis, esto no sucede para la razón de dosis de 96.9 kGy/h en donde se encuentran resultados con incremento y decremento del ángulo, debido a que las muestras presentan un comportamiento heterogéneo y además de que son frágiles no existe un aumento en su área debido al injerto.

3.7. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

En la calorimetría diferencial de barrido se pueden observar la temperatura de fusión, en el caso del PTFE, o la temperatura de transición vítrea, en el caso del AAc y la NIPAAm.

En las figs. 3.20, se muestran los espectros correspondientes al PTFE antes de injertarlo y en las figs 3.22, 3.23 y 3.24, se muestran las películas después de injertarlas.

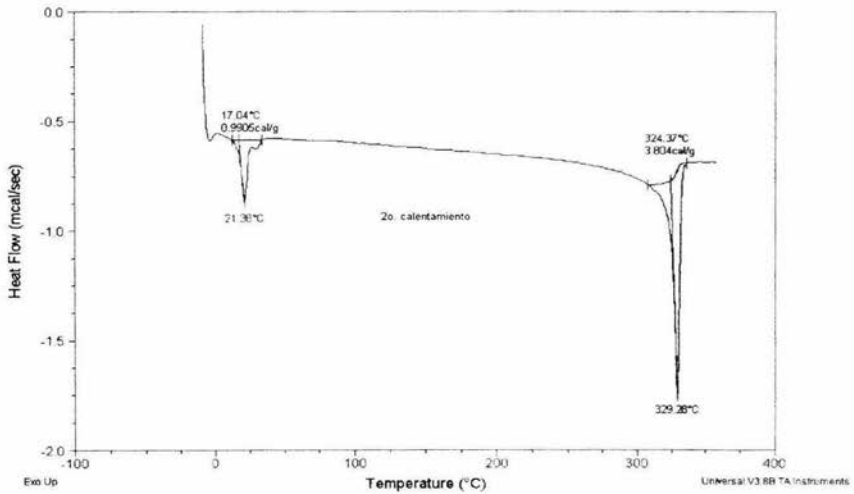


FIG. 3.20. DSC de PTFE (testigo).

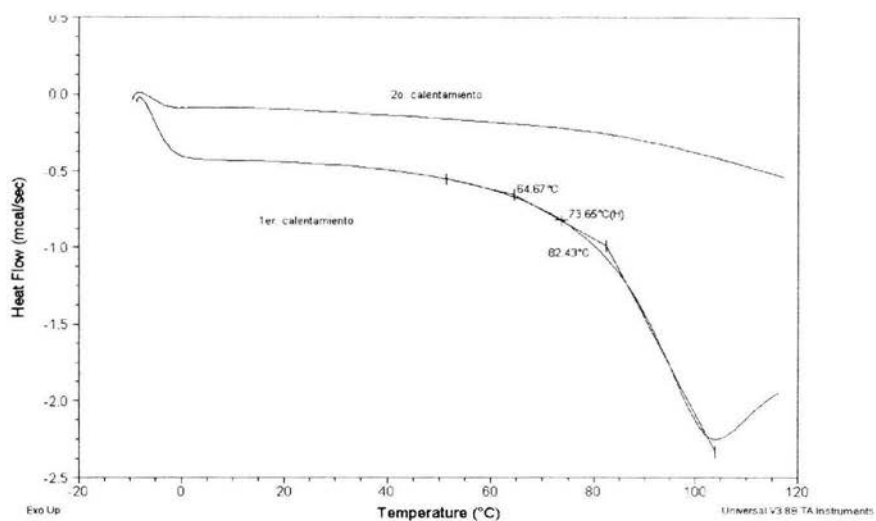


FIG. 3.21. DSC de AAc-co-NIPAAm (testigo).

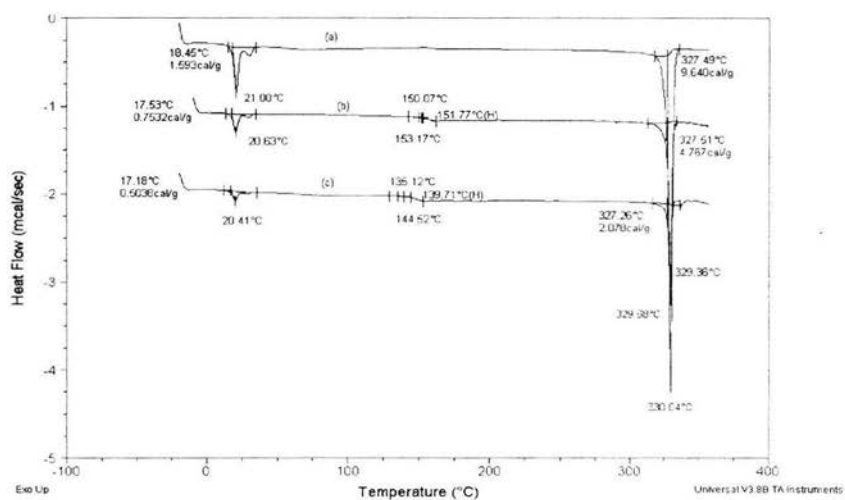


FIG. 3.22. DSC de [NIPAAm - co - AAc] - g - PTFE / I = 11.22 kGy/h; (a) 17.16% Injerto; (b) 63% Injerto; (c) 79.84% Injerto

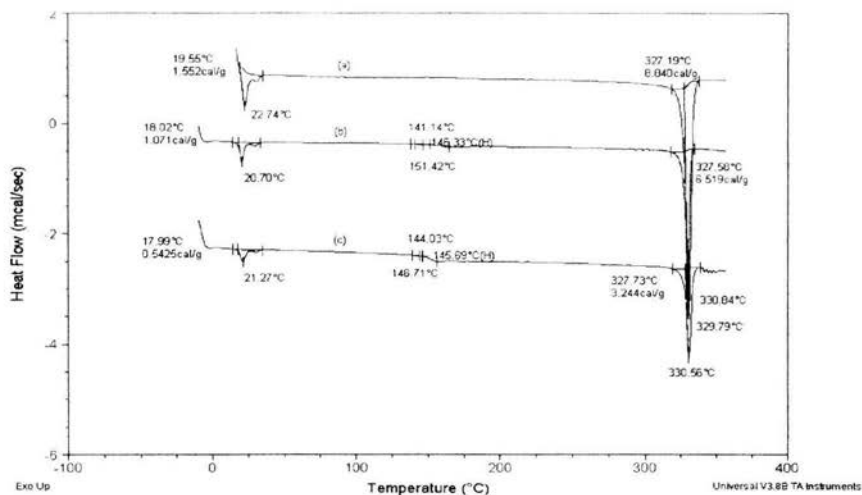


FIG. 3.23. DSC de [NIPAAm - co - AAc] - g - PTFE / I= 50.36 kGy/h; (a) 10.74% Injerto; (b) 22.48% Injerto; (c) 69.24% Injerto.

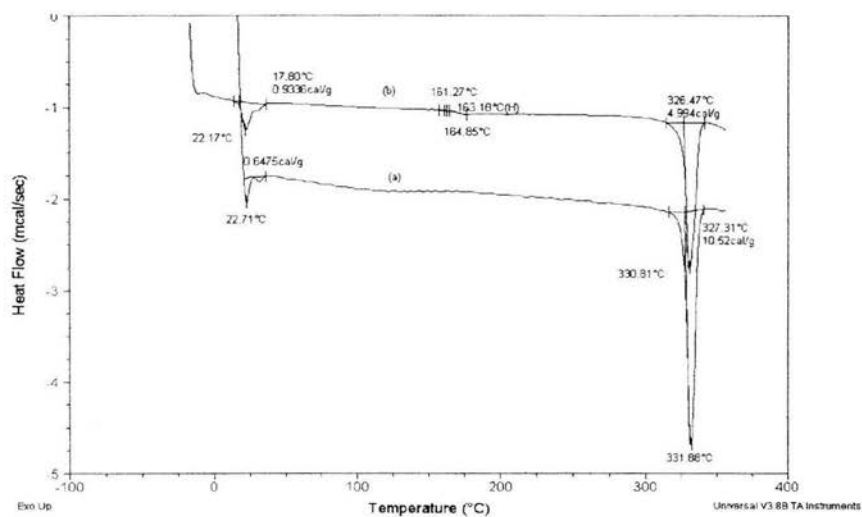


FIG. 3.24. DSC de [NIPAAm - co - AAc] - g - PTFE / I= 96.9 kGy/h C=6M/ T=50°C (a) 20% Injerto; (b) 40.13% Injerto.

En el DSC correspondiente al PTFE (testigo) fig. 3.20, se observa su punto de fusión a una temperatura de 329.28 °C con lo cual podemos determinar que se trata de un polímero cristalino. También podemos observar la aparición de otro pico a una temperatura de 21.38 °C el cual se explica como un cambio en la estructura cristalina del PTFE ^(34, 35, 36), éste disminuye al momento del injerto.

En la Fig. 3.22 observamos un cambio de pendiente a una temperatura de 82.43 °C, este valor se encuentra cercano al reportado en la literatura para la **Tg del AAc** (106 °C)⁽³⁸⁾ y a la de la NIPAAm.

En el caso de los diagramas para el PTFE injertado con AAc y NIPAAm se pueden observar los picos correspondientes al punto de fusión y al cambio de estructura del PTFE existiendo variaciones en sus valores debidos al injerto. Para injertos mayores al 20% se puede observar la aparición de una temperatura de transición vítrea con valores desde 139.71 °C hasta 163.18 °C, estos valores no corresponden a los reportados en la literatura para el AAc y la NIPAAm por lo que este valor puede corresponder al injerto.

3.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Con esta técnica se puede observar la morfología del sistema. En la fig. 3.25, se muestra la imagen de la superficie del PTFE sin injertar, y en las figs 3.26 y 3.27 se puede observar la superficie de las películas con diferentes % de injerto, todas ellas amplificadas a 2 μm .

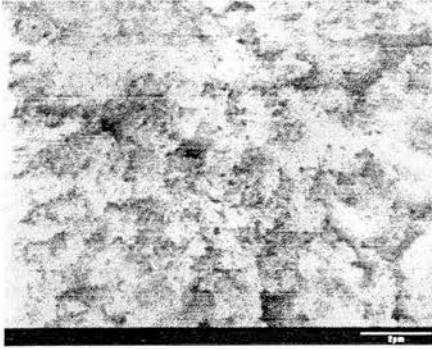


FIG. 3.25 Superficie de película de PTFE (Testigo) (2 μm).

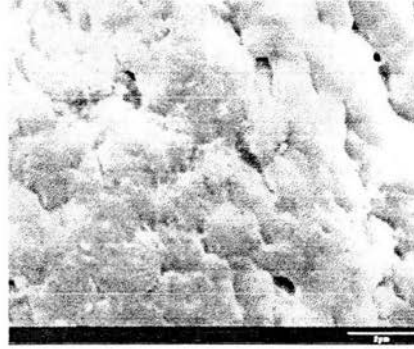


FIG. 3.26 Superficie de película de [NIPAAm - co - AAC] - g - PTFE 17.16% Injerto; I= 11.22 kGy/h (2 μm).



FIG. 3.27 Superficie de película de [NIPAAm - co - AAC] - g - PTFE, 79.84% Injerto; I= 11.22 kGy/h (2 μm).

Para el testigo y para las muestras injertadas a una $I = 11.22$ kGy/h a diferentes porcentajes de injerto y una ampliación de $2 \mu\text{m}$ se observa que:

La fig. 3.25 muestra la superficie de la muestra de PTFE sin injertar (testigo), la cual muestra que la textura de esta es porosa.

En la fig. 3.26 se observa una superficie más lisa debido al injerto, el cual muestra también un crecimiento en una dirección diagonal.

En la fig. 3.27 podemos decir que el injerto no es homogéneo y se encuentra en forma de capas sobre la superficie.

Las siguientes figuras se muestran la superficie de la película de PTFE sin injertar así como las superficies de las muestras injertadas a una $I = 11.22$ kGy/h con una ampliación de $20 \mu\text{m}$.

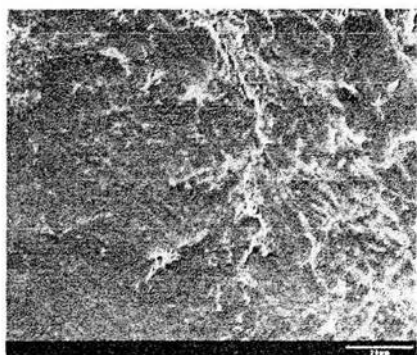


FIG. 3.28 Superficie de película de PTFE (Testigo) ($20 \mu\text{m}$).

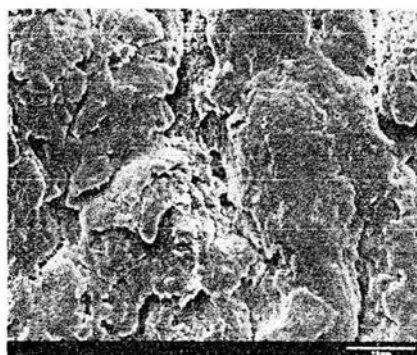


FIG. 3.29 Superficie de película de [NIPAAm-co-AAc]-g-PTFE 17.16% Injerto; $I = 11.22$ kGy/h ($20 \mu\text{m}$).

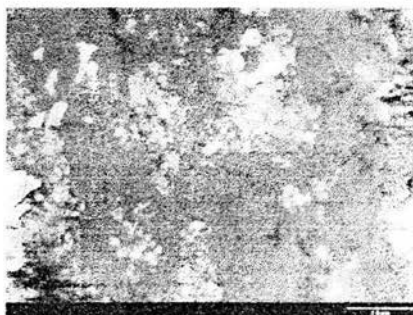


FIG. 3.30 Superficie de película de [NIPAAm-co-AAc]-g-PTFE 79.84% Injerto; $I = 11.22$ kGy/h ($20 \mu\text{m}$).

En la fig. 3.28 el PTFE sin injertar muestra una superficie porosa homogénea.

La fig. 3.29, se observa que el injerto se depositó en la superficie del PTFE cubriéndola y formando conglomerados. También podemos decir que la muestra es heterogénea.

En la fig. 3.30 observamos que el injerto se depositó en la superficie del PTFE formando cadenas, las cuales muestran un crecimiento diagonal y le dan una textura más homogénea a la superficie.

Las figuras 3.31, 3.32 y 3.33 se muestran la sección transversal de las películas a una ampliación de 60 μm .

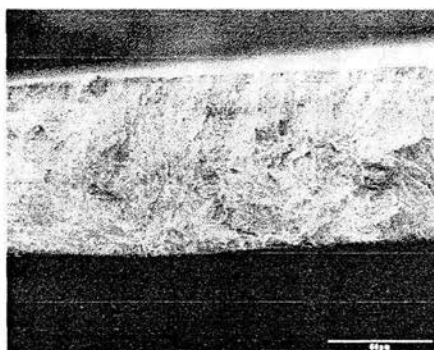


FIG. 3.31 Sección transversal de película de PTFE (Testigo) (60 μm)

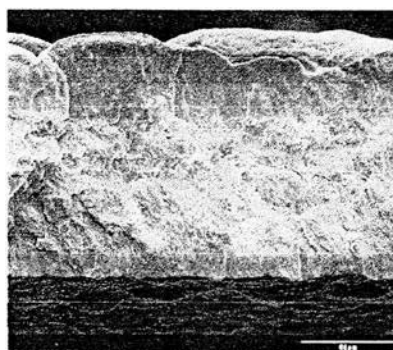


FIG. 3.32 Sección transversal de película de [NIPAAm - co - AAc] - g - PTFE 17.16% Injerto; $I = 11.22 \text{ kGy/h}$ (60 μm).

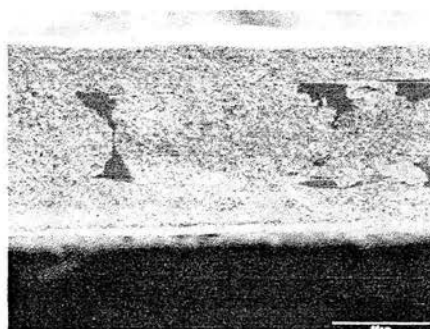


FIG. 3.33 Sección transversal película de [NIPAAm - co - AAc] - g - PTFE 79.84% Injerto; $I = 11.22 \text{ kGy/h}$ (60 μm).

La fig. 3.31 nos muestra la sección transversal de la muestra de PTFE sin injertar (testigo), la cual presenta una textura porosa.

Realizando una comparación entre la fig. 3.31 y la fig. 3.32 se observa un claro incremento en la sección transversal de la fig. esto se debe a que el injerto no es únicamente en la superficie, y no en todo el volumen de la muestra, ya que se conserva su porosidad.

En la Fig. 3.32 también podemos observar que la parte central tiene un tono más claro que el resto, esto podría deberse a que en dicho lugar probablemente existe una mayor cantidad de injerto. En cuanto a la textura, todavía se observa cierta porosidad, pero más compacta.

En la Fig. 3.33 observamos una masa más compacta y homogénea.

El hecho de que una mayor cantidad de injerto exista en una de las caras, nos indica que esta fue la parte por donde se irradiaron las películas de PTFE produciendo una mayor cantidad de radicales libres y por lo tanto una mayor producción de peróxidos. La razón por la que la producción de radicales libres no es la misma en todo el volumen de la muestra es debido a la velocidad de transferencia de energía de los electrones (LET por sus siglas en inglés Linear Transfer Energy), lo cual indica que la fuerza de los electrones va disminuyendo conforme estos entran en la película, así que la cantidad de radicales libres va disminuyendo al mismo tiempo que dicha fuerza, aunque esta disminución no es significativa debido a que tenemos películas muy delgadas las cuales son fácilmente atravesadas por los electrones acelerados.

4. CONCLUSIONES.

1. Se obtuvieron los injertos binarios en PTFE, desde 3% hasta 80% de injerto, los cuales conservan la respuesta térmica debida al NIPAAm.
2. Es preferente irradiar el PTFE a dosis menores de 50 kGy para tener una menor degradación de éste y así poderlo manejar más fácilmente.
3. La especie dominante en el injerto a dosis altas de irradiación fue la NIPAAm.
4. Las condiciones óptimas encontradas fueron: dosis de 20 kGy, concentración 6M, intensidad 50.36 kGy/h, tiempo de reacción 15h y temperatura 50 °C.

5. REFERENCIAS.

1. Navarrete Manuel, Cabrera Luis. Introducción al estudio de los radioisótopos. UNAM. México 1993.
2. Chapiro Adolphe. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. John Wiley & Sons, Inc. Great Britain 1962. pp. 527 – 597.
3. Rodriguez Ferdinand. Principles of Polymer Systems. Ed. McGraw-Hill. USA 1974. pp. 115 – 143.
4. Odian George. Principles of Polymerization. 3rd Edition. Ed. John Wiley & Sons Inc. USA 1991. pp. 1 – 37, 469 – 523.
5. Spinks J.W.T; Woods R.J. An Introduction to Radiation Chemistry. 3rd Edition. John Wiley & Sons Inc. USA. 1990. pp. 9 – 63.
6. Socrates George. Infrared Characteristic Group Frequencies. 2nd Edition. John Wiley & Sons Inc. USA. 1994.
7. Flewitt P.E.J; Wild R.K. Physical Methods For Material Characterization. Institute of Physics Publishing. Bristol & Philadelphia. Series Editor: b. Cantor. USA. 1994.
8. Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers. Ed. Pergamon Press. Great Britain 1960. pp. 112 – 119.
9. Beyer Hans. Manual de Química Orgánica. Reverté. España 1987. pp 30 – 53.
10. Rabek F. Jan. Experimental Methods in Polymer Chemistry. John Wiley & Sons. New York 2000. pp. 221 – 222, 237 – 240, 244 – 246.
11. Differential Scanning Calorimetry DSC 2010. TA Instruments.
12. Chi – Ming Chan. Polymer Surface Modification and Characterization. Hanser Publishers. New York 1993. pp 5 – 13.
13. Günzler Henmut and William Alex. Handbook of Analytical Techniques. Vol. II. Ed Wiley – Vch. UK. 2001. pp 1115 – 1119.

14. L. C Sawyer and D. T. Grubb. Polymer Microscopy. Chapman and Hall. London, 1987.
15. M. J. Yacamán y J. Reyes. Microscopía Electrónica, una nueva Visión del Microcosmos. Fondo de cultura Económica. México D. F. 1995. pp 34 – 39 y 95 – 97.
16. Fisher B. Robert. Análisis Químico Cuantitativo. Interamericana. Centro regional de ayuda técnica, México. 1970. pp. 551 – 555.
17. Vogel's. Textbook of quantitative Chemical Analysis. Prentice Hall. UK. 2000. pp 645 – 648.
18. Panda Anjali, Manohar S. B. Synthesis and swelling characteristics of poly (N – isopropylacrylamide) temperature sensitive hydrogels crosslinked by electron beam irradiation. Radiation Physics and Chemistry, 58 2000. pp. 101 – 110.
19. Technical Manual Contact Angle Meter Model CAM – MICRO. USA. 1994.
20. Matyjaszewski Krzysztof and Davis P. Thomas. Handbook of Radical Polymerization. Wiley Interscience. USA 2002. pp.187 – 214.
21. Rodríguez Ferdinan. Principles of Polymers Systems. McGraw Hill. USA 1974. pp. 49 – 75.
22. Fried R. Joel. Polymer Science and technology. Prentice Hall. USA, 1995. pp. 242 – 243.
23. Ivanov V. S. Radiation Chemistry of Polymers. VSP Utrecht. USA 1992. pp. 123 – 144.
24. Stannet V. Grafting. Radiat. Phys. Chem. 18, No. 1 – 2 , 1981. pp. 215 – 222.
25. Salomone C. Joseph. Polymeric Materials Encyclopedia vol. 9. CRC Press. U.S.A 1996. pp. 6884 – 6898.
26. Lappan U. Radiation-induced branching and crosslinking of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 185 (2001). Pp. 178 – 183.

27. Oshima Akihiro. Chemical structure and physical properties of radiation – induced crosslinking of polytetrafluoroethylene. *Radiation Physics and Chemistry* 62 (2001). pp. 39 – 45.
28. Sellan Ege. Química Orgánica, Estructura y Reactividad. Tomo 2. Editorial Reverte. 1998. pp 1252-1273.
29. Fessenden J. Ralph. Química Orgánica. Grupo Editorial Iberoamérica. 1983. pp. 434 – 441.
30. Allcock R. Harry and Lampe W. Frederick. Contemporary Polymer Chemistry. Ed. Prentice Hall. U.S.A. 1999. pp. 1 – 12.
31. Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers. Pergamon Press. 1960. pp. 25 – 52.
32. Navarrete Manuel. Introducción al Estudio de los Radioisótopos. 2ª. Edición. UNAM. 1993. pp.47- 48.
33. Vázquez Margarito. Manual de Operación y Mantenimiento del acelerados Van de Graaff para electrones (2 MeV). México, 1992. pp. 2 – 7.
34. Brandrup and Immergut E. H. Polymer Handbook. 3rd. Edition. Ed. John Wiley and sons. U.S.A. 1989. pp VI 373 – VI 375.
35. G.T. Furukawa, R. E. McCoskey, G.J. King. J. Res. Nat. Bur. Std, 43, 273 (1952).
36. P. Marx, M. Dole, J. Am. Chem. Soc, 77, 4771 (1955).
37. Youngjun Chen, E.T. Kang. Covalent immobilization of invertase onto the surface – modified polyaniline from graft copolymerization with acrylic acid. *European Polymer Journal*, 36 (2000). pp. 2095 – 2103.
38. Brandrup and Immergut E. H. Polymer Handbook. 3rd. Edition. Ed. John Wiley and sons. U.S.A. 1989. pp VI 215, VI 217.
39. Salomone C. Joseph. Polymeric Materials Encyclopedia vol. 10. CRC Press. U.S.A 1996. pp. 7785 – 7790.
40. Kavanov V. Ya. Present Status and Development Trends of Radiation – Induced Graft Polymerization. *Radiat. Phys. Chem.* 37, No. 2, Great Britain 1991. pp. 175 – 192.