

00582

UNAM  
POSGRADO



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUIMICAS

FUNCIONALIZACION DE PELICULAS DE PTFE MEDIANTE EL  
INJERTO BINARIO DE NIPAAm Y AAc

T E S I S

PARA OPTAR AL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A :

OMAR GIL MERCED PALACIOS GONZALEZ

TUTOR: DRA. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA



2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

21330

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

Agradezco el apoyo otorgado por el CONACYT, a la Dra. Guillermina Burillo Amezcua, al Instituto de Ciencias Nucleares, al proyecto DGAPA IN100400 y al Posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo, económico y moral sin el cual no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Omar Gil Merced  
Palacios González

FECHA: 10 de Marzo 2009

FIRMA: [Firma]

Al personal del ICN (Berta M., Dr. Susana C., Sr. Ham, Saúl T., Claudia C., Martín C. José L. R.). A mis compañeros becarios (Marcela G., Andrea D., Georgina M., Celia R., Jesús R., Patricia S., Susana A.). A mis padres y hermanos.

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudia por primera vez el sistema binario injertado mediante radiación  $\gamma$  de  $^{60}\text{Co}$  de ácido acrílico y N-isopropilacrilamida en politetrafluoroetileno (AAc-NIPAAm-g-PTFE) y se estudian las condiciones óptimas de formación del injerto en sus parámetros de temperatura (T), concentración, intensidad de dosis (I), dosis, etc. el cual tiene importancia en su posible aplicación en medicina, biotecnología, industria y problemas ambientales (Guohua Chen, et. al. 1995). Se escogieron estos sistemas ya que sufren transiciones de fases reversibles, como respuesta a estímulos externos, tales como naturaleza del disolvente, temperatura y pH. Para algunas aplicaciones prácticas se requiere de respuesta tanto de pH y temperatura, la cual puede obtenerse mediante el AAc y NIPAAm respectivamente. Mientras el AAc introduce grupos funcionales acrilatos al sistema, la respuesta de hinchamiento y deshinchamiento de la NIPAAm alrededor de su temperatura crítica es útil para aplicaciones específicas. La base polimérica de PTFE (teflón) se escogió debido a trabajos previos de esta base polimérica por su estabilidad química y térmica, así como los buenos resultados en sus propiedades mecánicas.

En este trabajo se describe el comportamiento del injerto en función de diferentes razones molares, así como la termosensitividad fue estudiada mediante pruebas de hinchamiento, en función del porcentaje de injerto y de la temperatura de hinchamiento, todo a pH 7 constante para evitar cambios en la respuesta al pH del AAc (Byeongmoon J. Et. al. 2001). Así mismo se determinó la reactividad del sistema AAc-co-NIPAAm injertado en el soporte de PTFE mediante la aproximación de Fineman Ross y del modelo penúltimo (Polic A et. al. 1997), además se discuten resultados de FTIR-ATR (Espectroscopia de infrarrojo con reflectancia total atenuada), DSC (Calorimetría diferencial de barrido), ángulo de contacto, de LCST (Temperatura de solución crítica límite), XPS (Espectroscopia de fotoemisión de rayos X) y SEM (Microscopía electrónica de barrido), con el fin de caracterizar nuestro injerto.

## SUMMARY

Polymers with appropriate mechanical and physical properties can be modified for specific applications by selective modification of the surface. Several monomers were grafted in poly(tetrafluoroethylene), due to their good mechanical properties. Hydrophilic polymers like acrylic acid were grafted into various polymeric films to immobilized biocompounds and to obtain temperature responsive polymers like poly(N-isopropylacrilamide) systems. The AAc-grafted chains act as a reaction sites to introduce various functions through carboxyl groups. The poly(NIPAAm) swell and shrink in water below and above a lower critical solution temperature.

AAc and NIPAAm binary monomers grafted onto PTFE is expected to exhibit a temperature-responsive character and to increase the efficiency in immobilization of biocompounds.

In the present study, AAc and NIPAAm binary mixtures of different ratios in 10 to 40% aqueous solutions were grafted onto gamma pre-irradiates in air PTFE films of 100  $\mu\text{m}$  thickness, by their heating in the presence of monomers solution in argon atmosphere at different temperatures and reaction times. A dose rate of 5.7 kGy/h and radiation doses from 5 to 25 kGy, were used. It has been found that grafting percentage increased with dose, but after 20 kGy the copolymer formed a solid block in the monomers mixtures hard to separate it from the grafted copolymer. The grafting content increased with the reaction temperature from 40 to 50  $^{\circ}\text{C}$  and then decreased slightly at higher temperatures. The copolymerization reactivities of both monomers by their grafting were determined. The thermoresponsivity of the grafted copolymers was studied by their equilibrium swelling in phosphate buffer solution (pH=7.0) at different temperatures.

Surface characterization of binary grafting onto PTFE were studied by X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) of the surface and the frozen fractured edge of the film, and contact angles.

## CONTENIDO

	<b>CAPITULO 1</b>	
<b>Objetivos</b>		5
	<b>CAPITULO 2</b>	
<b>Introducción</b>		6
	<b>CAPITULO 3</b>	
<b>Generalidades</b>		8
3.1 Propiedades de PTFE, AAc y NIPAAm		9
3.2 Tipos de Copolímeros		12
3.3 Métodos de Injerto		13
3.4 Química de Radiaciones en Polímeros		15
3.5 Irradiación en teflón		18
3.6. Cinética de Polimerización por Radiación		20
3.7 Cinética de Injerto		21
3.8 Cinética de Copolimerización		22
3.9 El modelo penúltimo para el cálculo de reactividades		23
3.10 Efecto de la variación de parámetros de reacción en la cinética de injerto		26
3.11 Dosimetría Química		28
3.12 Métodos de Caracterización		30
	<b>CAPITULO 4</b>	
<b>Desarrollo Experimental</b>		33
4.1 Materiales		33
4.2 Preparación de Injerto		33
4.3 Medidas de Hinchamiento y de LCST		34
4.4 Cálculo de reactividades		35
4.4.1 Análisis elemental		35
4.5 Determinación de Carboxilos en la superficie		35
4.6 Mediciones en XPS		36
4.7 Mediciones de DSC		36
4.9 Fuente de Irradiación.		36

## CAPITULO 5

<b>Resultados y Discusión</b>	38
5.1 Determinación de las variables óptimas de Injerto	38
5.2 Resultados de Hinchamiento	45
5.3 Resultados del Cálculo de la reactividad	49
5.4 Resultados del Angulo de Contacto	51
5.5 Resultados de ATIR	51
5.6 Resultados de XPS	53
5.7 Resultados de DSC	62
5.8 Resultados de acrilatos en superficie	63
5.9 Análisis de Microscopía de Fuerza Atómica	64
5.10 Resultados de SEM	68
<b>Conclusiones</b>	71
<b>Bibliografía</b>	73

# CAPITULO 1

## OBJETIVOS

Los objetivos principales de este trabajo son:

- 1.1. Proponer un sistema binario que tenga respuesta térmica por el uso de polímeros inteligentes, así llamados por la respuesta hidrofóbica e hidrofílica alrededor de una temperatura crítica.
- 1.2. Encontrar el método de injerto por radiación más adecuado, debido a que existen varios métodos de injerto por radiación.
- 1.3. Encontrar los parámetros óptimos de injerto del sistema; es decir, aquellos que nos den injertos máximos variando parámetros cinéticos como temperatura, concentración, tiempo de reacción en el injerto.
- 1.4. Describir el comportamiento de injerto. El método de ajuste de nuestras gráficas se hace manualmente en función de la repetitividad de cada experimento y de la tendencia observada.
- 1.5. Encontrar los parámetros de reactividad del sistema los cuales no han sido reportados en la literatura y que es la contribución original del presente trabajo y cuya importancia radica en poder predecir el comportamiento o porcentaje de injerto además de su composición final, y por ende su respuesta térmica o termosensibilidad, en función de variables independientes como son: temperatura, concentración parcial y total, tiempo de reacción en el injerto. Todo esto para aplicaciones industriales, experimentales, o académicas.
- 1.6. Encontrar un nuevo soporte polimérico, no estudiado todavía en la literatura actual que podría ser reutilizado en sistemas de retención de biomateriales para aplicaciones en biotecnología.

## CAPITULO 2

### INTRODUCCIÓN

Copolímeros de injerto con respuesta térmica y al pH son de interés en biotecnología (Byeongmoon J. Et. al. 2001). El Poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) es un polímero conocido como inteligente en la literatura moderna, debido a su respuesta termoreversible alrededor de 32 °C ( Salomone 1996), donde el monómero sufre precipitación arriba de esta temperatura debido a un reacomodo intramolecular y a repulsiones del tipo hidrofóbicas e hidrofílicas. Cuando se encuentra formando parte de un copolímero, de un gel o de un polímero interpenetrante (INP), (Byung et. al. 1998) su temperatura más baja de solución crítica (LCST) tiende a variar alrededor de este punto (32 °C) en función del pH del medio, tipo de disolventes utilizados y composición parcial y total. El NIPAAm como tal no satisface completamente la respuesta térmica debido a que éste tiene una respuesta muy pobre de hinchamiento y solo responde a un cambio térmico (Senel et. al 1996).; sin embargo con ácido acrílico (AAc), se favorece la respuesta al pH, así como para mejorar el potencial de retención de biomateriales.

El uso del PTFE como polímero matriz para formar un soporte polimérico funcionalizado se propuso por su alta estabilidad química más que a su resistencia térmica con el objeto de la reutilización del material(Hiroshi Sakurai et. al. 1999). Una desventaja del PTFE radica en que es un material que tiende a degradarse con la radiación, perdiendo hasta la mitad de sus propiedades mecánicas a una dosis por arriba de 30 kGy (Salomone, 1996) en presencia de oxígeno. Sin embargo, como hemos visto experimentalmente, la disminución en sus propiedades mecánicas es el resultado de grandes cantidades de injerto (arriba del 50%), debido a que el Tg del AAc y NIPAAm es de 106 y 85-103 °C respectivamente, lo cual origina la fragilidad del material, debido a que a temperaturas ambientes el injerto está en su fase vítrea.

Ambos monómeros (AAc y NIPAAm) han sido injertados por separado en diferentes bases poliméricas y de manera independiente. En celulosa fueron injertados ambos monómeros en uno y dos pasos por fotoinjerto (On Huan Wen et. al. 2001), en copolímeros aleatorios se ha estudiado el LCST por DSC (M: S: Jones, 1997) entre otros trabajos.

El injerto de un compuesto funcional para aplicaciones específicas puede realizarse mediante catalizadores químicos, fotoquímica, irradiación con plasma y mediante radiación ionizante; la ventaja de la radiación ionizante es la pureza del injerto el cual está libre de trazas de catalizadores, además el injerto puede realizarse en todo el volumen del soporte polimérico y la posibilidad de controlar los parámetros en función del injerto deseado.

La importancia del presente trabajo además del aspecto académico y de la novedad del sistema esta en función de la posibilidad del empleo y reutilización de los materiales así como la del factor económico que implica importar estos productos.

## CAPITULO 3

### GENERALIDADES

Entre las ventajas que resultan de usar radiación gamma o electrones para polimerizar o injertar respecto de los métodos químicos tradicionales podemos mencionar los siguientes: (Kavanov 1999)

- a) La posibilidad de afinar el patrón de injerto reticulado y la densidad variando la dosis y la velocidad de dosis.
- b) La posibilidad de producir reticulados y/o injertos a bajas temperaturas.
- c) El logro de un producto con alta pureza y la esterilización requerida para aplicaciones biomédicas.
- d) Modificar las propiedades de polímeros mediante injertos con respuesta térmica.
- e) El costo económico comparado con los métodos convencionales es competitivo.

Debido al interés del presente trabajo discutiremos trabajos relacionados con aplicaciones en o para el manejo de biomateriales (en bioensayos para cuantificación de anticuerpos, liberación de drogas, separación de material con actividad biológica específica).

Ahora bien, entre los materiales que se han estudiado con el propósito de inmovilizar biocompuestos tenemos a los siguientes:

Sistema ternario polimerizado por radiación de NIPAAm (ver introducción), polidimetilsiloxano y ácido acrílico (AAc). Resultando un sistema sensible a la temperatura y pH. En donde se usó como agente reticulante una pequeña cantidad de N, N'-metilenebisacrilamida para formar un gel. En este trabajo el hinchado o absorción de agua en el sistema se incrementa y la termosensitividad decrece cuando se incrementa la proporción de AAc. En pH 1.4 el hinchamiento y la termosensitividad son independientes del contenido de AAc. Este sistema se utilizó para la liberación de medicamentos en enfermedades intestinales. (Byeongmoon Jeong et. al. 2001)

Los geles de NIPAAm se han utilizado para la liberación de medicamentos y bioseparaciones. (Schild 1992)

El copolímero obtenido por radiación de NIPAAm con N-acrilosuccinamida se ha usado para inmovilizar proteínas, enzimas y anticuerpos, produciendo conjugados, los cuales decrecen cuando se incrementa la dosis. Así mismo son termosensitivos, cuya actividad decrece arriba del LCST. (Zhao Maolin et. al. 1993)

El Injerto de NIPAAm sobre películas de poliestireno producido mediante un flujo de electrones de 200 keV y una dosis de 0.25 MGy sirvió para el anclaje de células endoteliales. (Okano et. al. 1995).

La modificación de la permeabilidad de membranas de poli(etilentereftalato) PETP con injerto por radiación de NIPAAm hizo posible separar moléculas orgánicas de tamaño adecuado al poro del material que a su vez depende de la temperatura (variación del LCST). (Schild 1992).

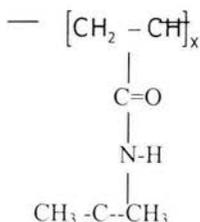
Varios geles reticulados de PNIPAAm han sido sintetizados con pequeñas cantidades de comonómeros introduciendo marcadores para monitorear el comportamiento macromolecular debido a la modificación hidrofóbica superficial del polímero incorporando actividad biológica. (Schild 1992) En estos casos es deseable usar una muy pequeña cantidad de comonómero (es decir de NIPAAm), con el fin de minimizar las perturbaciones del medio ambiente de prueba. Si se usan grandes cantidades de comonómero hay cambios bruscos en las propiedades del polímero, incluso en el caso de cambiar el tipo de acrilamida sustituida la solubilidad se altera palpablemente(Schild 1992).

### 3.1 PROPIEDADES DE PTFE, AAc Y NIPAAm

#### 3.1.1 Propiedades del NIPAAm

El PNIPAAm es uno de los polímeros más estudiados a partir del año de 1955,( Schild 1992) debido a su precipitación termorreversible LCST (lower critical solution temperature) que ocurre dentro de los límites de la temperatura ambiente alrededor de 33 °C. Lo interesante radica en que el LCST puede ser modelado para la aplicación deseada mediante la variación de parámetros tales como: la adición de sales en diferentes concentraciones, copolimerización de éste con otros monómeros, la relación porcentual de la misma sal, así como los monómeros involucrados, y pH del medio entre otros. (Salomone 1996).

La estructura química del PNIPAAm es la siguiente:



El grupo amida es hidrofílico, mientras que el grupo isopropil es hidrofóbico. En general la incorporación de comonomeros hidrofóbicos tiende a bajar el punto LCST, mientras que la incorporación de hidrofílicos o comonomeros ionizables lo incrementa. (Schild 1992). La explicación al cambio de soluble a insoluble se da en función de el reacondo de los grupos hidrofílicos y las fuerzas debidas a los puentes de hidrógeno. Este cambio da también un comportamiento de hinchamiento para el que la capacidad de captación de agua es mayor debajo del LCST y es menor arriba de esta.

El PNIPAAm tiene una estructura amorfa y su la temperatura de transición vítrea  $T_g$  está reportada entre 85 y 130 °C, el punto de fusión del monómero esta entre 60-63 °C. Su LCST esta alrededor de 32 °C. Debido a estas propiedades tenemos que nuestro polímero es soluble en agua fría (abajo de 32 °C), pero no en agua caliente (arriba de 32 °C), así como también es soluble en otros disolventes orgánicos como en alcohol metílico, tetrahidrofurano (THF) y dimetil sulfoxido (DMSO).

### 3.1.2. Propiedades del AAc.

El ácido acrílico es un compuesto hidrosoluble, que contiene tanto un doble enlace carbono-carbono como una unión doble carbono-oxígeno tiene, por lo general, 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 se inicia la polimerización (Morrison 1973) .

Las aplicaciones más importantes del AAc 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, (Kabanov, 2000) presentando velocidades más altas a pH bajos (alrededor de 0,1, 2 y 3), mientras que la copolimerización del AAc tiende a disminuir a medida que aumenta el pH, es decir su reactividad es mayor en pH ácido, ya que el polímero tiene respuesta al pH. 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.

El PAAc es amorfo tiene una  $T_g$  reportada en 106 ° C (Brandrup 1989), frágil y quebradizo. Por este motivo resulta bastante conveniente injertarlo sobre una base polimérica debido a que por sí solo es muy frágil y poco predecible.

### 3.1.3 Propiedades del PTFE

El PTFE tiene Propiedades atractivas para ser empleado como base de injertos. Estas son dignas de mencionarse (Salomone 1996):

- a) Resistencia a la oxidación térmica.

- b) Resistencia química, ya que muy pocos reactivos lo atacan a temperatura ambiente.
- c) Alta lubricidad. Superficies muy lisas.
- d) Aislante eléctrico y térmico.
- e) Poco flamable.
- f) Alto peso molecular y porcentaje de cristalinidad.

Algunas de sus propiedades varían de acuerdo al proceso de fabricación, como las siguientes:

- a) Flexibilidad.
- b) Esfuerzo de cedencia.
- c) Elongación.
- d) Permeabilidad.
- e) Ruptura al impacto.
- f) Modulo de Young.
- g) Conductividad térmica.
- h) Cristalinidad

Y otras que son más independientes del proceso de manufactura:

- a) Coeficiente de fricción.
- b) Estabilidad térmica.
- c) Dureza.
- d) Resistencia química.
- e) Constante dieléctrica.

El punto de fusión del PTFE puede oscilar entre 342 a 380 debido al grado de cristalinidad alcanzado y a el peso molecular alcanzado que puede ser hasta de 45 millones. Su gravedad específica va de 2.1 a 2.3 g/cm<sup>3</sup>. Su cristalinidad se aproxima al 98 %. Su coeficiente de fricción se aproxima a 0.07 más bajo que cualquier polímero.

Las sustancias químicas que pueden atacarlo son fuertes nucleófilos tales como: metales alcalinos fundidos, hidróxido de sodio a elevada temperatura, soluciones fundidas de sodio y amonía y naftalenos de sodio. De hecho el único solvente conocido es el perfluorokeroseno a 350 °C.

El PTFE se degrada con la radiación gamma abajo del punto de fusión. Puede ser reticulado arriba de los 450 °C. Sufre transiciones cristalinas a los 19 y 30 °C y sobre los 80 a 110 °C a altas presiones. La transición a 19 °C no es importante porque no causa cambios significativos en sus propiedades mecánicas, pero sí hay un cambio casi instantáneo de capacidad calorífica, cambio que se observó incluso a presiones atmosféricas en el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC, ver sección 5.7)

La radiación que lo modifica es solo la de alta energía como la gamma, rayos X y electrones, produciendo básicamente ruptura de cadenas y eliminación de radicales. Una dosis de 100 kGy sobre nitrógeno podría reducir a la mitad el esfuerzo de cedencia mientras que solo 10 kGy es necesario para hacer lo mismo en aire, sin embargo estos parámetros dependen de el % de cristalinidad. Arriba de la temperatura de transición vítrea la irradiación puede producir incremento del peso molecular.

Entre las aplicaciones que se le han dado al PTFE están las de aislante eléctrico, aditivos para lubricantes, domos de estadios, ropa de seguridad, separaciones industriales, indumentaria médica debido a que puede dejar pasar gases pero no líquidos, así como utensilios para cocina. También se usa como recubridor de válvulas, tubos y tanques por su resistencia a la corrosión. Una aplicación médica importante es la de juntas de reposición en injertos vasculares y ha estado usándose recientemente como soporte de varios sistemas de injerto por su estabilidad química y térmica, además de que se reticula por arriba del punto de fusión (Akinay et. al. 2001, Abdel-ghaffar et. al. 1991, Akiro Qshima et. al. 1997, El-Assy et. al. 1987, Jianzhen Jun et. al. 1994, Nasef et. al. 2000 y 2001)

### 3.2 TIPOS DE COPOLÍMEROS

En la síntesis de polímeros con más de un tipo de monómero (copolímero) muchas veces es posible variar la posición relativa de éstos de acuerdo a la selección de reactivos y al mecanismo de reacción involucrado, esto amplía considerablemente el campo de aplicación y de investigación, teniendo como consecuencia la posibilidad de tener diferentes secuencias, incluso de los mismos monómeros involucrados y con propiedades distintas, pero principalmente la formación de los distintos copolímeros está dada por la reactividad de éstos.

De acuerdo a ello una clasificación general de los copolímeros se da en función de la manera en que se agrupan u ordenan los monómeros y se da a continuación:( Odian 1991).

#### COPOLIMERO ALTERNO.

Cuando existe una ordenación periódica alternada.

----ABABABABAB----

#### COPOLIMERO ALEATORIO.

Cuando no existe un orden específico.

----AABABBBABAAAB----

#### COPOLIMERO DE BLOCK.

$A_m B_p$	$A_m B_p A_m$	$A_m B_p A_m B_p$	$(A_m B_p)_n$
Dibloque	Tribloque	Tetrabloque	Multibloque

#### COPOLIMERO DE INJERTO.

Cuando una cadena homopolimérica se injerta como una rama sobre otra cadena de un segundo homopolímero.

-----AAAAAAAAAAAAAAAA-----

I  
B  
B  
B  
B

a

### 3.2 METODOS DE INJERTO

Entre los métodos para injertar tenemos: (Ivanov 1992)

**Reacción de transferencia de cadena** que consiste en abstraer átomos activos desde el polímero y así formar sitios activos para injertar. Este proceso depende de la temperatura.

**Reacción de crecimiento de macromoléculas con polímeros insaturados.** La cual se favorece por la presencia de doble enlace en el polímero, es decir hay saturación parcial.

**Mediante la oxidación de polímeros.** Se usa generalmente ozono u oxígeno, dando por resultado la formación de hidroperóxidos que descompuestos a alta temperatura originan el injerto.

**Utilizando sistemas Redox catalizados con Cerio +4.** Reacciones de carácter químico que propician el injerto por sustitución.

**Injerto Fotoquímico.** Se utilizan fotosensibilizadores como cetonas alifáticas, benzofenona, benzoína etc. los cuales absorben luz ultravioleta o visible trasladandola a otras moléculas propiciando la formación de radicales libres y el injerto.

**Injerto Electroquímico.** Consiste en la oxidación de un ácido polimérico sobre un ánodo en la presencia del monómero.

**Injerto Mecanoquímico.** Consiste en fraccionar mecánicamente provocando la reacción química por el aumento de área superficial y el tiempo de reacción.

**Injerto por reacciones iónicas.** Aquí se utilizan catalizadores que propician la formación de cationes o aniones que propician el centro activo a injertar.

**Injerto por radiación.** Uno de los métodos de mayor empleo debido a las ventajas que presenta y que se anotan a continuación:

1. Aplicable a todos los tipos de polímeros en amplios intervalos de temperatura.
2. Se logran altas velocidades inalcanzables por métodos químicos injertando desde fase líquida, sólida o gaseosa.
3. Control de cantidad y longitud de injerto mediante la variación de la dosis y la razón de dosis.
4. Los injertos están libres de remanentes químicos.

Sin embargo una desventaja sería la disponibilidad de fuentes de radiación y el equipo asociado.

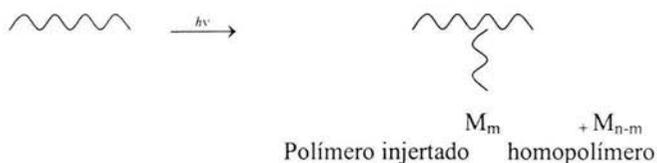
Entre los métodos para injertar con radiación ionizante tenemos básicamente tres:

- I. Método directo.
- II. Método de preirradiación al vacío.
- III. Método de preirradiación con oxígeno o aire.

En el método directo se usa una atmósfera inerte o vacío para eliminar el oxígeno presente, donde el monómero puede estar en fase vapor o en solución. Aquí se ponen en contacto el monómero con el polímero y se irradian simultáneamente. Uno de los problemas más comunes de este método es el que resulta de la elevada producción de homopolímero, el cual puede reducirse usando fase vapor del monómero, añadiendo un inhibidor del monómero, o realizando las irradiaciones a bajas temperaturas o a intensidades de radiación altas.

El siguiente esquema ilustra el proceso de polimerización y sus diferentes rutas alternativas, en función de la estructura y que consisten en la degradación o la reticulación, o una competencia de los dos sistemas.

A) Cuando el polímero tiende a reticularse:



B) Cuando el polímero tiende a degradarse:



En el método de preirradiación al vacío se requieren de dosis más altas que para el método directo pero no existe el problema de la homopolimerización, pero puede resultar un daño al polímero. Por otro lado el aumento de sitios activos es mayor en polímeros cristalinos y menor en amorfos, por lo que resultan pocos sitios activos cuando su cristalinidad es baja además de que cuando se pone en contacto con el monómero ya hubo una disminución considerable de los mismos si ha pasado mucho tiempo y su vida media es corta.

El método de preirradiación con oxígeno generalmente se forman hidroperóxidos en la etapa de irradiación, los cuales calentados en presencia del monómero previa eliminación de oxígeno en una segunda etapa, propicia el rompimiento de los peróxidos que forman los radicales que inician el injerto. La desventaja que puede presentar es que la presencia de radicales OH induce homopolimerización la cual puede ser evitada utilizando metales de transición. El injerto es mayoritario en la fase amorfa como es el caso del PTFE.

### 3.3.1. CALCULO DEL INJERTO Y RENDIMIENTO RADIOQUIMICO

El porciento de injerto generalmente se calcula mediante la siguiente expresión:

$$Gr(\%) = \left( \frac{P - P_0}{P_0} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

donde P y P<sub>0</sub> representan el peso del polímero injertado después y antes del injerto.

Otro parámetro de interés es el llamado rendimiento radioquímico de injerto que se define como el número de moléculas injertadas (n) por cada 100 eV de dosis absorbida.

$$G = \frac{n}{D} 100 \quad (3.2)$$

donde D (eV) y G resulta de:

$$G = \frac{[C]N_A 100}{Df\rho 10^3} \quad (3.3)$$

donde [C] es la concentración del polímero injertado en mol/l, D es la dosis en Gy,  $\rho$  la densidad del sistema injertado ( $\text{g/cm}^3$ ), f es un factor de conversión de Gy a eV ( $f=6.24 \times 10^{15}$  eV/gGy),  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.02 \times 10^{23}$ ). Como lo que regularmente se mide es la masa del polímero injertado, entonces, el rendimiento radioquímico del polímero injertado será:

$$G = \frac{\Delta P N_A 100}{(P_0 + \Delta P) D M 6.24 \times 10^{15}} \quad (3.4)$$

donde P<sub>0</sub> es la masa del polímero matriz (g),  $\Delta P$  es la masa del polímero injertado y M es la masa molecular del monómero, en este caso en peso molecular promedio en número. (Ivanov 1992)

### 3.4 QUÍMICA DE RADIACIONES EN POLÍMEROS

La modificación de polímeros mediante radiación de mayor uso en la actualidad se realiza con electrones acelerados y con radiación gamma. En nuestro caso nos enfocaremos en describir los fenómenos que ocurren por el uso de radiación gamma que fue la utilizada en este trabajo.

La radiación gamma en general puede producir tres fenómenos al interaccionar con la materia: efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares; mediante los cuales la

energía absorbida por el material disipa esta energía, produciendo ionización y un incremento en su temperatura, la cual no siempre es cuantificable debido a que el cambio muy bajo y proporcional a la dosis absorbida por el material, además en materiales poliméricos que son por lo general malos conductores del calor resulta casi imposible medir este cambio. El tipo de efecto producido es función de la energía de la radiación gamma incidente, así como del peso atómico de los átomos irradiados o blancos. (Woods et. al., 1994).

El efecto Fotoeléctrico consiste en la expulsión de un electrón de las capas más internas del átomo por un fotón gamma de baja energía pero mayor a la energía de enlace del electrón. En éste caso el rayo gamma desaparece y la energía excedente es aportada al electrón saliente en forma de energía cinética. (Makhlis 1975).

El efecto Compton se presenta con mayor probabilidad en electrones de las capas más externas, en intervalos más amplios de energía del fotón gamma cercanas a 1 MeV al interactuar con materiales con número atómico bajo, pero en un intervalo estrecho para materiales con número atómico alto. Este efecto consiste en la retrodispersión del fotón gamma incidente, sin desaparecer, donando parte de su energía al electrón en función del ángulo de impacto. El fotón gamma no desaparece sino que sale con menor energía y puede seguir interactuando con el material con la probabilidad que le otorga su energía disminuida, así como el electrón saliente puede provocar nuevas ionizaciones.

La producción de pares consiste en la absorción completa del fotón gamma en la vecindad del núcleo del átomo, debido a la transformación de energía a masa, en este caso a un electrón ( $e^-$ ) y un positrón ( $e^+$ ). Para que se la producción de pares pueda producirse es necesario una energía de umbral arriba de 1.02 MeV, incrementándose esta probabilidad cuando se incrementa la energía de la radiación gamma.

La probabilidad de interacción total de una radiación gamma específica por lo tanto es aditiva y se le llama  $\mu$  (coeficiente de absorción lineal):

$$\mu = \mu_f + \mu_c + \mu_p \quad (3.5)$$

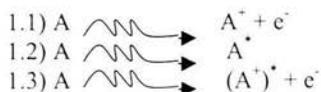
Donde  $\mu_f$ ,  $\mu_c$  y  $\mu_p$  son las aportaciones al coeficiente total debidas a efecto fotoeléctrico, Compton y producción de pares respectivamente. La atenuación de la intensidad de la radiación esta dada por:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.6)$$

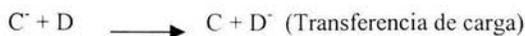
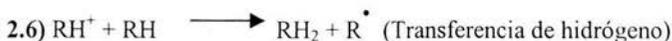
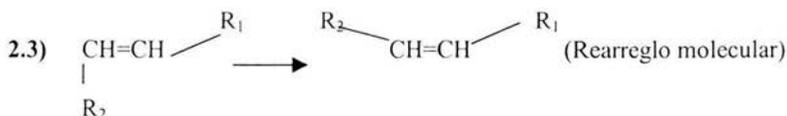
Donde  $I$ ,  $I_0$ ,  $\mu$  y  $x$ , son las intensidades inicial y final, coeficiente de atenuación lineal y  $x$  es el espesor del material.

Desde el punto de vista de la Química de Radiaciones tenemos una secuela de reacciones: primarias, secundarias y terciarias que esbozamos a continuación.

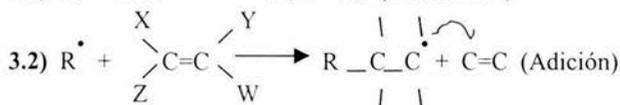
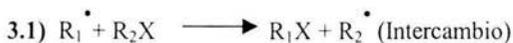
### 1) Reacciones primarias



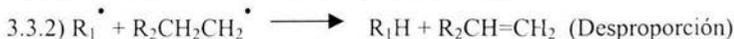
## 2) Reacciones secundarias



## 3) Reacciones terciarias



### 3.3) Destrucción o terminación



Desde el punto de vista de la química de radiaciones el fenómeno de mayor interés que proporciona finalmente los cambios químicos son los radicales libres, esto como consecuencia de que los iones presentan vidas medias muy cortas, requieren de temperaturas muy bajas de reacción y de una pureza muy alta en el medio para que puedan propiciar una serie de reacciones o incluso polimerizaciones iónicas. La probabilidad y el rendimiento radioquímico de la producción por interacción primaria de iones respecto a la producción de moléculas excitadas es del orden del 50%, sin embargo el rendimiento radioquímico de cada reacción

secundaria es función propia de cada sistema, energía, y tipo de radiación ionizante. (Chapiro 1962) De hecho todavía existe desacuerdo en el mecanismo de algunas de las ecuaciones secundarias que hemos anotado arriba como por ejemplo la transferencia de excitación entre moléculas diferentes. El fenómeno de producción de iones básicamente comienza cuando un electrón con una energía cinética mayor a la energía de enlace choca con un electrón orbital, produciéndose los efectos fotoeléctricos, producción de pares y Compton que ya se describieron; por otro lado a partir de aquí el electrón liberado puede producir una cantidad considerable de iones adicionales en virtud de su energía cinética resultante, por interacción coulombiana con los átomos más cercanos, así como por posteriores choques con otros átomos, hasta que eventualmente es frenado en su totalidad. Para el caso de producción de moléculas excitadas, se logra la expulsión de un electrón, afectando la posición de su estado base, lo que origina finalmente cambios en su estructura electrónica y un cambio permanente de la composición química por fraccionamiento o formación de radicales libres.

Charlesby y Lawton (Makhlis 1975) observaron que reticulación y degradación son procesos que ocurren simultáneamente, pero con predominio de alguno de ellos, en función de las condiciones de irradiación y de la naturaleza química de los mismos.

Varias teorías han sido desarrolladas para explicar que polímeros se reticulan y cuales se degradan. Se ha observado que en general los polímeros que se reticulan son aquellos en los que hay al menos un átomo de hidrógeno en la cadena principal del polímero y se degrada en caso contrario.

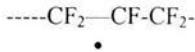
Por otro lado los polímeros con menor calor de polimerización, tienden a degradarse.

### 3.5 IRRADIACIÓN DE TEFLÓN

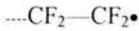
El teflón (PTFE) ha sido estudiado recientemente bajo el influjo de irradiación con electrones (Akiro et. al. 2001) y con irradiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  (Nasef et. al. 2000). Los efectos observados en cuanto a modificación de propiedades químicas y físicas son similares, pero como sabemos, el efecto es superficial en el caso de los electrones en muestras gruesas ya que su alcance es solo de unas cuantas micras, mientras que en el caso de la radiación gamma tiene una mayor penetración y el efecto se puede observar en todo el volumen de la muestra. Se ha reportado que arriba de 30 kGy de radiación gamma del PTFE en aire tenemos una disminución de hasta el 50 % de su resistencia a la tensión.

De acuerdo a su estructura como se analizó en el capítulo precedente el teflón es un polímero que debe sufrir degradación tanto en aire como en vacío, sin embargo se ha encontrado que bajo condiciones especiales de temperatura puede predominar la reticulación (en estado fundido) y en atmósfera libre de oxígeno.

Los radicales formados se han estudiado por ESR y son básicamente: (Jianzhen Sun et. al. 1994. )

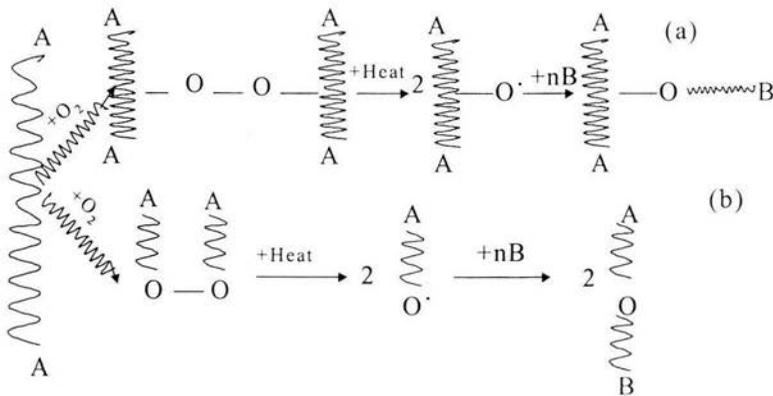


formado por la remoción de un átomo de Fluor



formado por ruptura de la cadena principal.

Estos se forman en diferentes proporciones de acuerdo a la ausencia o presencia de oxígeno. El radical predominante en presencia de oxígeno es el segundo y el primero en ausencia de este. Para el segundo caso se forma primeramente un radical peróxido; que eventualmente pueden recombinarse con otro radical peróxido y son relativamente estables en refrigeración. Estos radicales son los que posteriormente por acción de la temperatura iniciarán la reacción de injerto en presencia de los monómeros.



**Figura 3.1** Injerto en polímero que se reticula (a) y uno que se degrada (b)

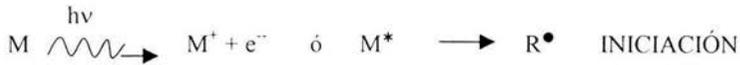
Los valores de producción de degradación y reticulación pueden ser determinados mediante la determinación de los rendimientos radioquímicos correspondientes utilizando la ecuación de Charlesby-Pinner (Makhlis 1975). Para un polímero que solo se degrada el rendimiento radioquímico de degradación  $G_d$  es:

$$G_d = \frac{9.65 \times 10^4}{D} \left( \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} \right) \quad (3.7)$$

Donde  $G_d$  es el rendimiento radioquímico de degradación  $M_n$  y  $M_{n0}$  son los pesos moleculares promedio en número final e inicial respectivamente a la dosis  $D$  de irradiación (kGy). El factor de conversión depende solo de las unidades de dosis que se manejen.

### 3.6 CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN POR RADIACIÓN

(Ivanov 1992)



PROPAGACIÓN



TERMINACION



En este caso la transferencia de cadena podría darse solo por impurezas.

$$V_i = K_i I \quad (3.8)$$

$$V_p = K_p [RM^\bullet] [M] \quad (3.9)$$

$$V_t = K_t [RM^\bullet]^2 \quad (3.10)$$

En estado estacionario  $V_i = V_t$  es decir, cuando el proceso es continuo, lo cual implica que pueda determinarse la velocidad de propagación o en este caso velocidad de polimerización, que será la mas lenta y critica del proceso.

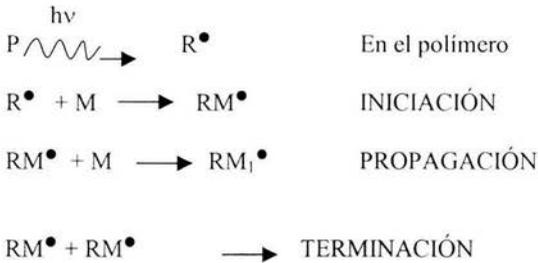
$$K_i I = K_t [RM^\bullet]^2 \quad (3.11)$$

Despejando  $[RM^\bullet]$  y sustituyendo en (3.9)

$$V_p = \frac{K_i^{0.5} K_p I^{0.5}}{K_t^{0.5}} [M] = KI^{0.5} [M] \quad (3.12)$$

### 3.7 CINÉTICA DE INJERTO

(Ivanov 1992)



$$V_i = K_i [R^\bullet][M] \quad (3.13)$$

$$V_p = K_p [RM^\bullet][M] \quad (3.14)$$

$$V_t = K_t [RM^\bullet]^2 \quad (3.15)$$

En estado estacionario  $V_i = V_t$

$$K_i [R^\bullet][M] = K_t [RM^\bullet]^2 \quad (3.16)$$

$$[RM^\bullet] = \frac{K_i^{0.5} [R^\bullet]^{0.5} [M]^{0.5}}{K_t^{0.5}} \quad (3.17)$$

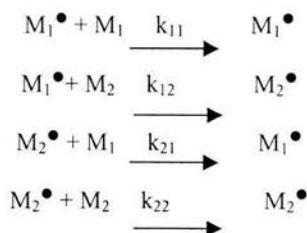
Sustituyendo en (3.14)

$$V_{gr} = V_p = \frac{K_i^{0.5} K_p [R^\bullet]^{0.5}}{K_t^{0.5}} [M]^{1.5} = KI^{0.5} [M]^{1.5} \quad (3.18)$$

Donde  $V_{gr}$  es la velocidad de injerto, debido a que la concentración de radicales libres formados es proporcional a la intensidad de dosis de radiación ( $[R^\bullet] \sim [I]$  (Chapiro, 1961))

### 3.8 CINÉTICA DE COPOLIMERIZACIÓN

Las 4 Reacciones posibles en la etapa de propagación son: (Katime 1994)



Las velocidades de desaparición de  $[M_1]$  y  $[M_2]$  son:

$$-d[M_1]/dt = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (3.19)$$

$$-d[M_2]/dt = k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[M_1^\bullet][M_2] \quad (3.20)$$

En el estado estacionario la velocidad de formación y desaparición de cualquier radical son iguales:

$$k_{21}[M_2^\bullet][M_1] = k_{12}[M_1^\bullet][M_2] \quad (3.21)$$

Dividiendo 3.19 /3.20) y sustituyendo  $[M_1^\bullet]$  de 3.21

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[ \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \right] \quad (3.22)$$

La ecuación anterior se conoce como relación de Lewis y Mayo. Donde  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  y  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  son las reactividades del monómero 1 y 2 respectivamente.

Para calcular las reactividades del sistema puede usarse el método de Lewis y Mayo, expresando la ecuación (3.22)  $r_2$  en función de  $r_1$ :

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[ \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left( 1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right] \quad (3.23)$$

Esto nos da un conjunto de rectas cuya intersección nos da los valores buscados, sin embargo con este método existe mucha variación en las intersecciones.

Expresando la ecuación (3.22) en función de fracciones molares del monómero  $M_1$ :

$$\frac{f_1(1-2F_1)}{F_1(1-f_1)} = r_1 \left[ \frac{f_1^2(F_1-1)}{F_1(1-f_1)^2} \right] + r_2 \quad (3.24)$$

Donde

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (3.25)$$

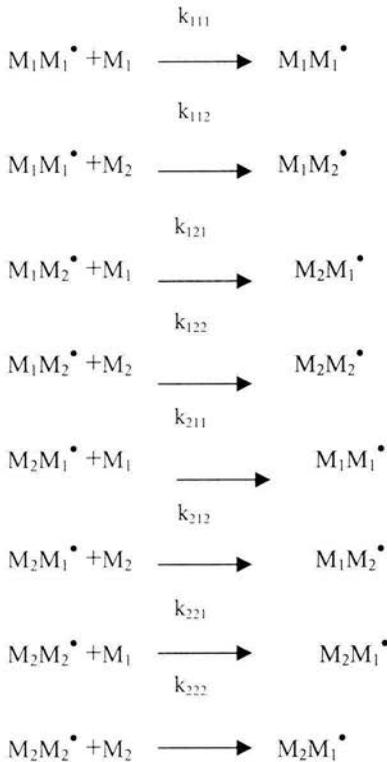
$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (3.26)$$

Cuando las reactividades de un monómero son iguales a cero tenderán a formar copolímeros completamente alternos, si la reactividades son menores a uno será aleatorio y si son mayores a uno tenderán a formar bloques. Pueden darse combinaciones. Esta última aproximación ecuación (3.24) es la de Fineman-Ross. Se grafica tomando como abscisa el coeficiente de  $r_1$  y la ordenada la parte izquierda de la ecuación para un conjunto de datos experimentales, de esta manera la pendiente será  $r_1$  y la ordenada al origen será  $r_2$ .

### 3.9 MODELO PENÚLTIMO

Sin embargo, a veces el método descrito de Fineman-Ross, que es el más usado mundialmente no se ajusta a una recta (Doston et. al; 1996), es decir, el error estadístico asociado es muy alto, o tiene una tendencia claramente no lineal o incluso los valores de las reactividades resultan incompatibles en función de la abundancia en el copolímero final. Por ello se han ideado técnicas analíticas modificadas, que se basan en un planteamiento distinto de las ecuaciones de propagación iniciales, debido a que se ha observado que la probabilidad de adición en una polimerización es función de el orden que guardan las últimas adiciones. Así pues tenemos el modelo penúltimo, que considera los dos últimos

monómeros adicionados a la cadena e incluso tenemos un modelo antepenúltimo que considera el orden de los tres últimos monómeros adicionados. Esto complica en gran manera los cálculos debido a el incremento de reactividades relativas a calcular; por ejemplo para el modelo penúltimo tenemos 4 reactividades relativas  $r_1=k_{111}/k_{112}$ ,  $r_1=k_{211}/k_{212}$ ,  $r_2=k_{222}/k_{221}$  y  $r_2=k_{122}/k_{121}$ . El modelo terminal no siempre es satisfactorio debido principalmente a que la ecuación resultante no describe la tendencia en el comportamiento en la composición (Doston et. al; 1996). Por tal motivo se han desarrollado otras aproximaciones. El modelo penúltimo nos dice que la probabilidad de una adición del monómero 1 o 2 es función del orden de las dos últimas adiciones; así ocho reacciones de adición son posibles:



Con cuatro ecuaciones de reactividad:

$$r_{11} = \frac{k_{111}}{k_{112}} = r_1 \quad (3.27)$$

$$r_{12} = \frac{k_{122}}{k_{121}} = r_2 \quad (3.28)$$

$$r_{21} = \frac{k_{211}}{k_{212}} = r_1' \quad (3.29)$$

$$r_{22} = \frac{k_{222}}{k_{221}} = r_2 \quad (3.30)$$

En algunos casos incluso la aproximación del modelo penúltimo no es suficiente y se ha propuesto un modelo antepenúltimo, complicando grandemente los cálculos.

La ecuación que nos relaciona la composición en la mezcla de monómeros del modelo penúltimo y en el copolímero es:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + \frac{r_1' X (r_1 X + 1)}{(r_1' X + 1)}}{1 + \frac{r_2' (r_2 + 1)}{X (r_2' + X)}} \quad (3.31)$$

donde X es la relación molar de M<sub>1</sub> en la mezcla inicial de monómeros ([M<sub>1</sub>]/[M<sub>2</sub>])

### 3.10 EFECTO DE LA VARIACIÓN DE PARÁMETROS DE REACCIÓN EN LA CINÉTICA DE INJERTO.

#### 3.10.1 EFECTO DE LA INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN.

Para muchos polímeros la velocidad de injerto es proporcional a  $I^{0.5}$  sin embargo esto es válido a partir de un umbral de dosis (Ivanov 1992), el cual varía de monómero a monómero, además para muy altas intensidades en la polimerización por radicales  $n < 0.5$  debido a que las cadenas crecen preferentemente con la adición de monómeros radicales primarios o incluso por la menor difusión de oxígeno a intensidades más altas en el caso del método de preirradiación. Por otro lado puede ser mayor a 0.5; por ejemplo la polimerización por radiación de acrilnitrilo en estado sólido, debido a que el PAN es insoluble en su propio monómero y hay una autoaceleración, como si aumentara la concentración en el medio. Incluso en algunas polimerizaciones puede ser  $> 0.5$  cuando la terminación es por la adición de macroradicales. Así mismo las desviaciones de la raíz cuadrada de la intensidad de dosis también pueden atribuirse a la formación de capas injertadas que aíslan el crecimiento de macroradicales e impiden la interacción.

#### 3.10.2 EFECTO DE LA DOSIS.

En dosis de radiación altas la velocidad de polimerización se incrementa debido al proceso de autoaceleración. Dependiendo de la naturaleza del monómero, intensidad de radiación, la autoaceleración puede ser iniciada desde varias unidades a decenas de kGy.

La autoaceleración es causada por :

1. Incremento de la viscosidad del sistema, debido a que se disminuye la probabilidad de terminación y la distribución del peso molecular es muy ancha.
2. Formación de nuevos radicales no solo desde el monómero sino desde el polímero formado, especialmente cuando la conversión está entre el 10-20%.

#### 3.10.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA.

La velocidad de injerto o polimerización se incrementa en función de un incremento en la temperatura como resultado de la relación que existe entre las constantes de iniciación, propagación y terminación con la ecuación de Arrhenius:

$$V = (k_i^{0.5} k_p I^{0.5}) [M] / k_t I^{0.5} = k_i I^{0.5} [M] \quad (3.32)$$

$$\text{Donde } k' = A e^{-E/RT} = \{ (A_i^{0.5} A_p I^{0.5}) / A_t^{0.5} \} e^{(-0.5E_i - E_p + 0.5E_t)/RT} \quad (3.33)$$

Por tanto la energía total de activación

$$E = 0.5E_i + E_p - 0.5E \quad (3.34)$$

Para intensidades de dosis bajas  $E_i \approx 0$ ,  $E_p \approx 20-35$  kJ/mol y  $E_t \approx 0-15$  kJ/mol.

### 3.10.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE MONOMERO.

De la ecuación de la cinética podemos ver que para todos los casos la velocidad de injerto se incrementa con un aumento en la concentración, sin embargo éste no necesariamente se presenta con un exponente unitario (Ivanov 1992), sino que puede ser menor o mayor de acuerdo al sistema en cuestión, por ejemplo para injerto de AAc sobre PE es 0.6, debido posiblemente a que la homopolimerización compite grandemente en el sistema mientras que el injerto sobre sustancias inorgánicas desde monómeros en fase gaseosa va desde 4-5. A concentraciones altas hay impedimento para recombinar los radicales, mientras que a veces trazas de compuestos son suficientes para modificar la cinética de injerto. Además la concentración puede ser total o parcial si hablamos de una mezcla de monómeros. Esto resulta en que una concentración optima es posible para condiciones dadas de intensidad de dosis, tiempos de reacción, dosis que sería aquella para la que se alcanza un punto de injerto máximo y modificaciones en cualquiera de estos parámetros no modifican la tendencia del injerto.

### 3.10.5 EFECTO DEL DISOLVENTE.

En el injerto hay formación de radicales tanto de solvente como del monómero, la velocidad de polimerización se vuelve aditiva para el caso de solventes y monómeros con estructuras similares; en otro caso tenemos efectos de sensibilización del sistema pudiéndose incrementar en gran manera la velocidad de injerto o disminuirse notoriamente todo esto por afinidad química como observó Chapiro (1962) para la polimerización de AAc donde intervienen los puentes de hidrógeno. Sin embargo en el injerto se ha observado que en general hay un efecto importante de hinchamiento, es decir, aumenta drásticamente el injerto si el solvente hincha más el polímero base bajo las mismas condiciones y en los que hay transferencia de radicales cuando  $G_{\text{DISOLVENTE}} > G_{\text{POLIMERO}}$ . Por otro lado en el método de preirradiación oxidativa el fenómeno de sensibilización se ve disminuido, siendo lo más importante el hinchamiento del polímero por el solvente y las reactividades de los monómeros involucrados

### 3.10.6. EFECTO DE ESPESOR.

En general la velocidad de injerto disminuye para películas con espesor más grandes (debido a la difusión más lenta) excepto cuando hay un excelente hinchamiento debido al disolvente usado, por lo tanto la difusión aumenta (Ivanov 1992) y por otro lado esta generalidad puede también no ser válida cuando el polímero tiene diferentes grados de cristalinidad, ya que el injerto es más eficiente en fase amorfa. Es decir si la base es amorfa, la velocidad incluso será más alta en muestras más gruesas.

Una variación adicional está conectada con el hecho de que homopolímero ocluido es más fácilmente extraído de película más delgadas que de una película más gruesa, por lo que aparentemente tendríamos más injerto en la película más gruesa.

### 3.11. DOSIMETRÍA QUÍMICA

En dosimetría química la dosis absorbida se determina por el cambio químico producido en un sustrato adecuado. El cálculo de la dosis absorbida requiere el conocimiento del rendimiento radioquímico (G) el cual se determina comparando el sistema químico con algún dosímetro primario (calorimétrico o cámara de ionización). Las unidades que actualmente se utilizan en el sistema internacional es el Gy (Joul/kg).

Los dosímetros químicos son por lo tanto secundarios y se usan por conveniencia, debido a que los dosímetros calorimétricos requieren de un umbral considerable para una buena precisión y exactitud, mientras que las cámaras de ionización involucran un medio gaseoso; así pues los dosímetros químicos son muy versátiles en diferentes intervalos de dosis y puede de hecho encontrarse una dosis para cualquier material considerando la diferencia en su coeficiente de absorción másico. (Spinks, 1964).

Las características deseables en un dosímetro químico son las siguientes:

1. Proporcional a la dosis absorbida en un intervalo amplio de dosis ( $1-10^6$  Gy).
2. Independiente de la intensidad de dosis.
3. Independiente de la energía y LET de la radiación.
4. Independiente de la temperatura.
5. Reproducible y preciso.
6. Estable a la exposición a la luz y aire, antes y después de la radiación para que el análisis sea representativo.
7. De uso relativamente simple.
8. Fácil de preparar, insensibles a impurezas, sin necesidad de purificación de los reactivos usados, sin requerir desgasificación.
9. La respuesta del dosímetro debe ser independiente en cambios menores en composición o pH de la solución para reducir el porcentaje de error experimental.

En la práctica ningún dosímetro cumple con todas estas demandas. Sin embargo el dosímetro de Fricke, o dosímetro de sulfato ferroso ha sido el más usado y el más estudiado.

Para cualquier dosímetro químico, la dosis D es:

$$D = \frac{\text{moles transformados} / \text{masa o volumen}}{\text{Rendimiento radioquímico (molJ}^{-1}\text{)}} \quad (3.35)$$

La espectroscopia de absorción se usa frecuentemente para determinar los cambios totales de acuerdo a la ley de Beer:

$$\text{Moles de producto formado por m}^3 = \Delta A / \Delta \epsilon \lambda \quad (3.36)$$

Donde  $\Delta A$  es la diferencia en absorbancia (densidad óptica) entre la solución irradiada y no irradiada,  $\Delta \epsilon$  es la diferencia entre los coeficientes de absorción correspondientes entre la muestras no irradiada y la irradiada ( $\text{m}^2\text{mol}^{-1}$ ) a la longitud de onda seleccionada y  $\lambda$  es la trayectoria óptica (por ejemplo espesor). De donde combinando (3.35) con (3.36):

$$D = \frac{\Delta A}{\Delta \epsilon \lambda \rho G(p)} \quad (3.37)$$

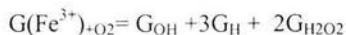
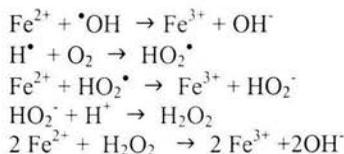
Donde  $G(p)$  es el rendimiento radioquímico en  $\text{molJ}^{-1}$  (en este caso 15.5, ver sección 3.11.1),  $\rho$  la densidad en  $\text{Kg m}^{-3}$ .

### 3.11.1 DOSIMETRÍA DE FRICKE.

La composición del dosímetro de Fricke es (Spinks 1964):  $1.4 \times 10^{-3}$  M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  o  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $10^{-3}$  M de NaCl, 0.4 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH=0.46) el cual está saturado con aire. El NaCl es adicionado con el fin de eliminar la influencia de posibles compuestos orgánicos; en todo caso deberá utilizarse agua destilada y la limpieza de los matraces empleados deberá ser rigurosa, los reactivos empleados no requieren purificación previa. El rendimiento radioquímico del dosímetro de Fricke es de  $15.5 \pm 0.2$  para radiación gamma y que se relaciona directamente con la proporción de los productos radiolíticos del agua, para la energía característica del Co-60. El ion férrico formado se determina por análisis espectrofotométrico del paso de  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$  y se mide a 304 nm y 25 °C.

Debido a que el dosímetro de Fricke es útil entre 40-400 Gy se ideó el dosímetro de Fricke modificado útil entre  $1000 - 1 \times 10^6$  Gy.

El mecanismo de radiólisis para el dosímetro de Fricke es :



## 3.12 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

**3.12.1. DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido)** (Rabek, J., 1983). Es una técnica en la que se registra la energía necesaria para establecer una diferencia cero de temperatura entre una muestra y un material de referencia ya sea contra tiempo o temperatura. Como las dos muestras están sujetas en condiciones idénticas de temperatura en un ambiente calentado o enfriado a una velocidad constante, de tal manera que la ordenada representa la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia, por lo que el área de cualquier pico es proporcional al cambio de la entalpía en la muestra.

Esta técnica usa la medición del flujo de calor basado sobre la potencia de compensación. Se pueden analizar muestras sólidas y líquidas. Las muestras sólidas pueden ser hojas, polvos, cristales o estar en forma granular. La magnitud de la muestra debe ser del orden de 0.5 a 10 mg. La ventaja de esta técnica es que: permite corridas de alta velocidad, tiene una alta resolución dando muy buenos resultados cuantitativos, produce formas regulares en la respuesta y permite un buen contacto con la muestra con atmósfera controlada y una mejor remoción de productos de descomposición.

Entre los datos que es posible obtener de esta técnica están los siguientes: temperaturas de transición vítrea, puntos de fusión, temperaturas de descomposición y puede ser empleado para medidas directas de energía absorbidas en el estudio de calores de fusión, de vaporización, de cristalización, de reacción, descomposición, de solución, de absorción, calores específicos, energías de activación, entropías de transición y energías de transición del estado sólido.

**3.12.2. Angulo de contacto.** ( Manual de operación del equipo CAM –MICRO). Existe el método dinámico y estático, en ambos casos se realiza un promedio de mediciones para obtener un valor de ángulo de contacto promedio, el equilibrio de las gotas que se adhieren a la superficie es alcanzado dependiendo del líquido usado desde segundos a minutos, por eso debe ser tomado en tres intervalos de tiempo así como en varios puntos de la superficie probada. Nos sirve para poder relacionar la morfología de la superficie con la hidrofiliidad, en general a mayor injerto el ángulo de contacto va disminuyendo, a medida que la superficie se va cubriendo paulatinamente de injerto, esto es, va aumentando su hidrofiliidad. Este equipo proyecta una imagen sobre una pantalla donde el ángulo es medido.

**3.12.3. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (FTIR-ATR),** (Rabek 1983). Esta técnica nos permite identificar grupos funcionales de compuestos, en este caso, de los monómeros y de la base involucrada, debido a que el injerto como se puede suponer está en toda la superficie y volumen del PTFE. En términos generales se analizan los modos vibracionales de los grupos involucrados como resultado de la absorción de radiación infrarroja. Para la técnica de ATR-IR se utiliza un dispositivo en el que el rayo infrarrojo incide sobre 4 espejos, lo que propicia la entrada en un ángulo dado en la muestra y el rayo resultante solo penetra unas micras en la superficie del material. Por lo tanto el análisis es representativo solo de esta capa superficial. El cristal que se utiliza como soporte para la muestra es de ZnSe.

### 3.12.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) (Gunzler, 2001).

Es una herramienta de análisis elemental superficial que resulta de gran apoyo para la interpretación de la composición superficial de los injertos, especialmente para relacionar cambios de la composición relativa en superficies durante y después del proceso de injerto. Debido a su gran versatilidad y la capacidad de discriminar átomo por átomo esta remplazando a el IR para análisis superficial. Su principio de operación se basa en la discriminación y conteo de las energías de enlace de los electrones que resultan de la exposición de una muestra a un flujo monocromático y colimado de rayos X de Mg:  $K_{\alpha}$  o Al:  $K_{\alpha}$ ; el ángulo de incidencia del haz resulta en una alcance diferente del mismo y por tanto nos puede dar información de la homogeneidad de la muestra. Los electrones expulsados del átomo pueden ser de varios niveles energéticos en este caso de los niveles internos debido a que la energía es del orden de los keV, pero la energía de enlace o de amarre del electrón, así como la energía del haz de radiación X son parámetros esencialmente constantes, por lo que estos fotoelectrones presentan un patrón monoenergético, y es posible relacionar la frecuencia de estos con la concentración relativa de un átomo en particular en una muestra dada y átomo. El es tan sensible que pueden discriminarse y esteroisomerismos moleculares estados de oxidación diferente, análisis puede deiscriminar La intensidad de estos picos sin embargo depende de factores adicionales a la concentración, como son sección eficaz de emisión del átomo en particular, intensidad de rayos X, un factor de rugosidad de superficie, un factor de asimetría angular, eficiencia de detección, de la trayectoria libre media inelástica. Sin embargo utilizando patrones de composición conocida podemos hacer un análisis cuantitativo por relación de áreas de elementos específicos y seguir comportamientos cinéticos como en el caso de injertos.

**3.12.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM ) (Rabek, J., 1983).** Es una técnica en la que se forma una imagen de una región microscópica de la superficie de una muestra. Un haz de electrones de entre 5 y 10 nm choca con el espécimen. La interacción de los electrones con la muestra produce varios fenómenos: electrones retrodispersados de alta energía, electrones secundarios de baja energía, absorción de electrones, todos los cuales pueden medirse en su conjunto como corriente en la muestra, rayos X y luz visible (catodoluminiscencia).

Las muestras que no son buenas conductoras tienen que recubrirse de oro, plata, carbón u oro-paladio, por evaporación en alto vacío para poder tener buena resolución en las imágenes formadas.

Entre las aplicaciones de la SEM tenemos el estudio de: la morfología de polímeros, copolímeros, copolímeros de block y polimezclas, la microestructura de las dos fases de polímeros, redes de polímeros, rugosidad de superficies, superficies fracturadas, fallas específicas de adhesividad, llenado y reforzado de fibras plásticas, recubrimientos orgánicos, polímeros espumados e injertados y desarrollo de extrusión y moldeado de plásticos.

En nuestro caso los electrones retrodispersados fueron utilizados para producir imágenes de la superficie. Como nuestras muestras no son buenas conductoras de la electricidad, fueron sometidas a un recubrimiento con grafito al vacío y

posteriormente fueron tomadas imágenes a diferentes ampliaciones, las imágenes de la secciones transversales se lograron fracturando por enfriamiento con nitrógeno.

**3.12.6. La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)** (Gunzler 2001) Es una técnica de reciente desarrollo (1985). Está siendo utilizada para estudio de sistemas electrónicos, telecomunicaciones, biológicos, químicos, aeroespaciales e industrias energéticas. Los materiales que han estado siendo investigados van desde recubrimientos, cerámicas, compositums, vidrios, metales, polímeros, semiconductores y membranas biológicas. Los fenómenos que se han estudiado son abrasión, adhesión, limpieza, corrosión, ataque, fricción, lubricación, recubrimiento metálico y pulido.

Mediante AFM podemos tener imágenes de resolución atómica y podemos medir la fuerza que se genera por fricción de una punta piezoeléctrica (materiales que pueden generar una respuesta eléctrica al aplicarles una presión o generarla mediante un estímulo eléctrico) del orden de los nano-newtons. Las puntas en cantilever son de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  o Si. La fuerza generada entre la punta y la superficie de la muestra es muy pequeña alrededor de  $10^{-9}$  N. De acuerdo al modo de interacción entre la punta y la muestra el AFM puede ser clasificado como de contacto o repulsivo. El modo de operación del equipo consiste en barrer la punta sobre la superficie de una muestra, manteniendo una fuerza constante con un piezoeléctrico (para obtener información sobre alturas) o altura constante (para obtener información de fuerzas). El control de las señales de voltaje está automatizado mediante un laser dirigido a un cantilever reflectivo, el cual trasduce a voltaje en función de los cambios en la altura de la punta. De esta forma se obtienen barridos e información sobre la distribución o rugosidad de la muestra y mapas topográficos tridimensionales. (Gunzler, 2001).

La resolución que podemos obtener es del orden de los 2 nm.

Comparando esta técnica con otras podemos decir que es más versátil que la Microscopía de Barrido de efecto Túnel, ya que permite también el análisis de muestras no conductoras. Se obtiene un mejor contraste de las imágenes comparado con SEM, además que el recubrimiento no necesario. En el plano bidimensional obtenido por Microscopía Electronica de Transmisión (TEM) por AFM tenemos unas imágenes tridimensionales sin los costos adicionales en la preparación de la muestra.

**3.12.7. Dosimetría.** Se utilizó el Dosímetro químico de Fricke (Ver sección 3.11).

**3.12.8. Determinación de Carboxilos del AAC mediante Azul de toluidina.** Para determinar los carboxilos del AAC mediante azul de toluidina se siguió el método descrito por Youngjun Chen et. al (2000), el cual consiste en dejar reposar durante 5 horas a temperatura ambiente ( $20^{\circ}\text{C}$ ) las películas injertadas con solución  $10^{-4}$  M, previa elaboración de una curva de calibración con estándares de concentración conocida. Posteriormente se mide el cambio en la densidad óptica con radiación ultravioleta, cuya diferencia en densidad óptica corresponde a la cantidad de acrilatos de Acc en la superficie, considerando una correspondencia molecular de uno a uno. (En Química Analítica este método se conoce como valoración por retroceso). Los resultados se muestran en la sección 5.8.

## **CAPITULO 4**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### **4.1 MATERIALES**

El NIPAAm fue adquirido de Aldrich Chemical Company Inc. Milwaukee USA, y fue purificado por recristalización en 1/1 en volumen de hexano y tolueno de Aldrich Chemical. El AAc fue obtenido de Materiales Plásticos S. A. de C. V. y purificado mediante la destilación al vacío ( $T=60^{\circ}\text{C}$ ). Los ensayos se realizaron sin el uso de inhibidores comúnmente usados para controlar el proceso de homopolimerización que compite con el injerto en el caso del AAc, esto con el fin de evitar contaminación de nuestros injertos con inhibidor. El teflón (de  $85\ \mu\text{m}$ ) fue donado por el Laboratoire de Chimie Macromoléculaire sous Rayonnement del CNRS, France y fue previamente lavado con metanol durante un día y secado al vacío. La solución reguladora a pH 7 de fosfato de potasio y de sodio fue adquirida de J.T. Baker. El gas para burbujeo fue Argón de alta pureza (99.997 %) INFRA S. A. de C. V.

#### **4.2 PREPARACIÓN DEL INJERTO**

Empleando el método de preirradiación oxidativa películas de  $1.5 \times 2\ \text{cm}$  de PTFE fueron irradiadas en atmósfera de aire en el irradiador Gamma Beam 651 PT del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM a razones de dosis de 5.7 y 2.3 kGy/h (figura 5.1). Posteriormente en ampollitas de vidrio pyrex de  $12\ \text{cm} \times 1.5\ \text{cm}$  de diámetro se les agregó 7 ml de una solución 3 M de AAc y 3 M de NIPAAm en agua, éstas fueron sometidas a 10 min de burbujeo en Argón (debido a que la eliminación de oxígeno clásica por sistema de vacío no pudo ser aplicada debido a que se eligió por prueba y error agua como disolvente y esta hace que se rompan las ampollitas al ser

congeladas) e inmediatamente selladas. Las ampollitas fueron sometidas a temperaturas entre 40 a 60 °C durante diferentes tiempos de reacción por el método de irradiación indirecto (ver sección 3.3), ya que probando primero con el método de irradiación directo no obtuvimos injertos apreciables debido al proceso de homopolimerización; aquí determinamos que el tiempo de 15 h era el óptimo, a partir del cual injerto adicional no es obtenido. Se reportarán estos injertos para diferentes fracciones molares de AAc y NIPAAm (Figura 5.5).

A continuación las películas injertadas se separaron del homopolímero por extracción primero con agua durante un día y después con metanol por otro día y se secaron al vacío hasta peso constante para eliminar el homopolímero formado. Los resultados característicos pueden verse en las figuras (5.1-5.6). El método de ajuste para los resultados experimentales en las gráficas en este tipo de experimentación es en función de la continuidad y repetitividad de los experimentos, para ello se podría emplear aproximaciones matemáticas que son continuas en cada punto, como por ejemplo el método del polinomio de Lagrange, sin embargo, ésta no es la tendencia general de los trabajos reportados en la literatura, sino solo la suavización manual de las curvas.

#### 4.3 MEDIDAS DE HINCHAMIENTO Y DE TEMPERATURA DE SOLUCION CRITICA BAJA (LSCT)

El LSCT es estudiado desde un intervalo de temperatura de 5 a 50<sup>0</sup>C en una solución buffer pH 7. El procedimiento consistió en llevar fracciones de muestra previamente injertadas y pesadas a pruebas iniciales de hinchamiento aumentando paulatinamente el tiempo de inchamiento y midiendo lo más rápido posible el aumento de peso previa eliminación de humedad excesiva superficial, con esto se estableció que un periodo de 24 horas era suficiente para lograr la saturación de las muestras con agua; el procedimiento se repitió para muestras de varios contenidos de injerto y para varias temperaturas. El motivo de usar pH constante fue con el fin de eliminar la respuesta al pH que presenta el PAAc.. La LCST de las muestras se obtuvo a partir del punto de inflexión formado. El % de hinchamiento máximo en equilibrio se calculó como:

$$\%H = ((W_f - W_i) / W_i) \times 100 \quad (4.1)$$

$W_f$  es el peso de la muestra hinchada y  $W_i$  es el de la muestra seca injertada, lo que representa el porcentaje de agua retenida referida a la base seca injertada.

Los resultados de las medidas de hinchamiento se muestran en la sección 5.2.

#### 4.4 CALCULO DE LA REACTIVIDAD.

Con el objeto de conocer la reactividad del sistema estudiado se prepararon 8 muestras de películas injertadas con diferente % mol de monómeros (NIPAAm/AAC) 0, 15, 25, 35, 50, 65, 75, 85 y 100% Mol de AAC. Esta relación se hizo manteniendo una concentración total constante de 3 M, 15 h de reacción, temperatura de 50 °C, rapidez de dosis de 2.3 kGy/h y una dosis de 5.5 kGy, por medio de la aproximación de Fineman Ross (Paul W. et. al. 1965). Los resultados del ajuste de reactividad se dan en la sección 5.3.

##### 4.4.1 ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental fue determinado por el laboratorio Deserts Analytics en Tucson, Arizona y consistió en someter a las muestras a combustión y posterior análisis de los gases producidos mediante la adsorción selectiva y cuantificación de los productos. Para realizar los cálculos se plantearon ecuaciones de balance de masa aplicadas a los resultados reportados en porcentaje en masa, una por cada elemento analizado y se procedió a calcular las relaciones molares de los monómeros y base involucrados. Esto a su vez sirvió para el cálculo de las fracciones molares y las razones molares necesarias para los modelos empleados en el cálculo de la reactividad. Por ejemplo:

$$\%C = \frac{(No. \text{átsdeCenNIPAAm} \times 12)N + (No. \text{átsdeCenAAC} \times 12)A + (No. \text{átsdeCenPTFE} \times 12)F}{PM(AAC)A + PM(NIPAAm)N + PM(PTFE)F} \quad (4.1)$$

Donde A es el número de moles de AAC en la muestra analizada, N es el número de moles de NIPAAm y F es el número de moles de PTFE. Para resolver esta ecuación se plantearon ecuaciones similares para el % de hidrógeno (%H) y % de nitrógeno (%N) y se resolvió el sistema de ecuaciones lineales de nXn. La metodología para el cálculo de las reactividades por el modelo penúltimo es la que se reporta Odian (1991), la cual se obtiene por prueba y error de la ecuación 3.31 con los datos experimentales y las reactividades propuestas, las gráficas obtenidas son continuas punto a punto como se ve en la figura 5.11. El paquete de apoyo utilizado para los cálculos fue el Excel básico.

#### 4.5 DETERMINACIÓN DE CARBOXILOS DISPONIBLES.

Esta determinación se llevó a cabo indirectamente de acuerdo al método descrito por Younjun Chen et. al. 1999 y consistió en colocar las muestras injertadas en una solución de azul de toluidina con una concentración de  $1.25 \times 10^{-4}$  M, un pH ajustado de 10 con solución de NaOH durante 5 horas a temperatura ambiente, el azul de toluidina se adsorbe uno a uno por cada mol mediante interacción iónica. La cantidad de AAC superficial injertado fue calculado de la diferencia de densidad óptica entre a 662

nm de la solución original y de la solución resultante. Estas mediciones se realizaron en un espectrofotómetro UV Perkin-Elmer 553 Fast Scan a 25 °C ajustando a pH 10 como el estándar. Los resultados se dan en la sección 5.8.

#### **4.6 MEDICIONES DE XPS**

Los cambios químicos que ocurren en la superficie fueron estudiados por XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), usando un espectrofotómetro CAMECA-MAC-3. La fuente de rayos X fue Al K $_{\alpha}$  (1486.6 eV). La escala de energía del espectrómetro se calculó con una energía de enlace del Cu 2p $_{3/2}$  en 932.7 eV y Ag $_{5/2}$  en 368.3 eV. La máxima resolución con estas condiciones fue 1.0 eV, medido desde la transición del C $_{1s}$  en un blanco de grafito quemado. Los cambios adicionales en picos de energías asociadas con cambios de electrones superficiales fueron monitoreados siguiendo la transición O K $_{LL}$  en 978 Ev. Los resultados se dan en la sección 5.6.

#### **4.7 MEDICIONES DE DSC**

El equipo empleado fue un DSC 2010 TA Instruments, las muestras se corrieron en atmósfera inerte de nitrógeno y con las muestras parcialmente selladas. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C por minuto, el intervalo de calentamiento abarcó desde -5 °C a 360 °C con el fin de observar el punto de fusión del teflón realizando un recocido previo así como para mejorar la resolución de la muestra. La finalidad perseguida en éste análisis fue determinar puntos de transición vítrea, puntos de fusión y también la de ver si se trata de una muestra integrada y no de una mezcla física de los materiales involucrados. Los resultados se muestran en la sección 5.7.

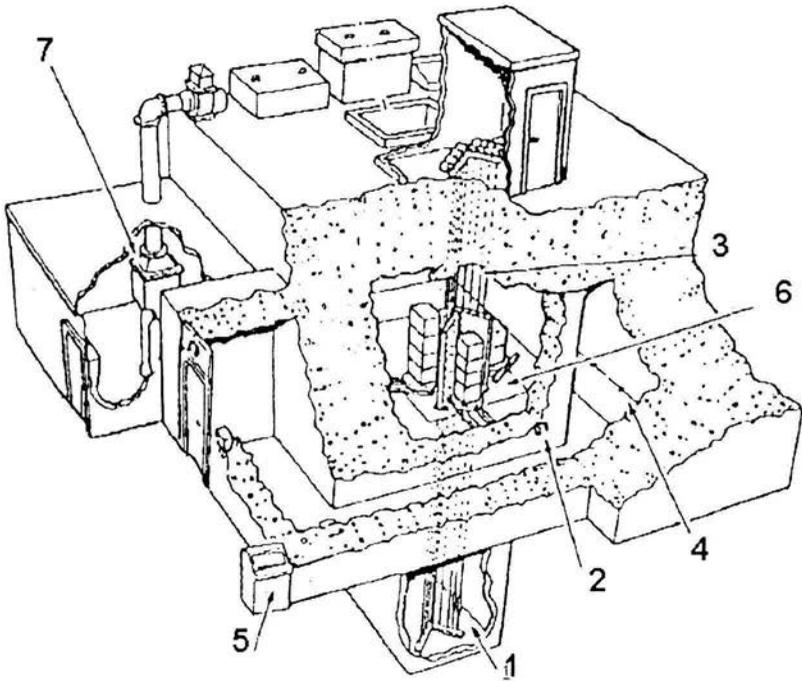
#### **4.8 MEDICIONES DE FTIR-ATR**

El infrarrojo utilizado fue un Perkin Elmer Paragon 500 y un aditamento de ATR. El ajuste de los espectros fue realizado manualmente, bajo condiciones controladas de humedad y temperatura. La finalidad de este análisis fue la de comprobar si efectivamente hubo un injerto en la base polimérica, mediante las vibraciones de los grupos de átomos de los monómeros involucrados. El equipo consta de un prisma de selenuro de zinc (ZnSe) y con 12 reflexiones en el ángulo de 45°; la penetración es solo de unas pocas micras (alrededor de 5). Se utilizó un barrido en 16 pasos, el ajuste de suavización y línea base se hizo manualmente. Los resultados se muestran en la sección 5.5.

#### **4.9 FUENTE DE IRRADIACIÓN**

La fuente de irradiación de  $^{60}\text{Co}$  Gammabeam 651 PT del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM tiene una actividad aproximada de 32,939 Ci, al 1 de Junio de 2003 es de tipo investigación y se ha empleado en actividades tan diversas como estudio de cambios en materiales, esterilización, conservación de alimentos etc. Fue diseñado por Nordion International Inc. Consta de las siguientes partes:

1. Alberca.
2. Cámara de irradiación.
3. Mecanismo para el movimiento de fuentes.
4. Laberinto a la cámara de irradiación.
5. Consola de control.
6. Posición de las fuentes.
7. Cuarto de compresores de aire, filtro de aire, planta purificadora para la alberca.



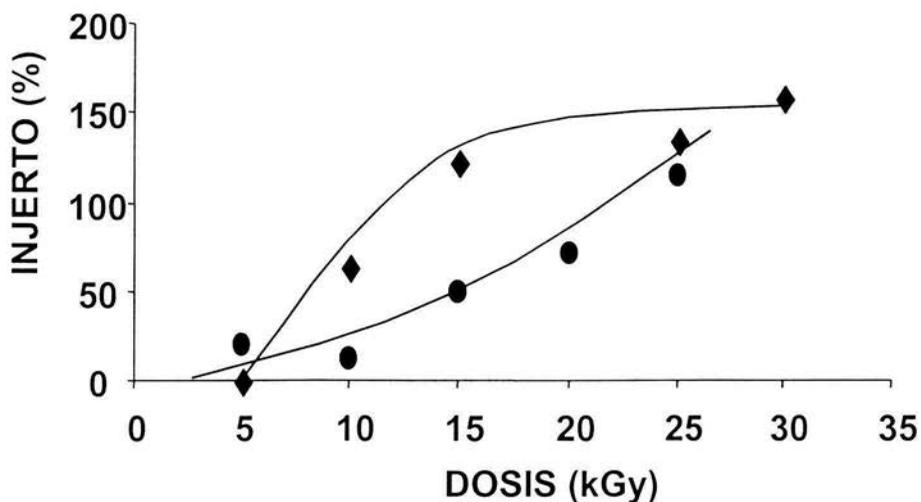
**FIGURA 4.1** Disposición de los elementos del irradiador Gamma-Beam 651 PT del ICN.

## CAPITULO 5

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

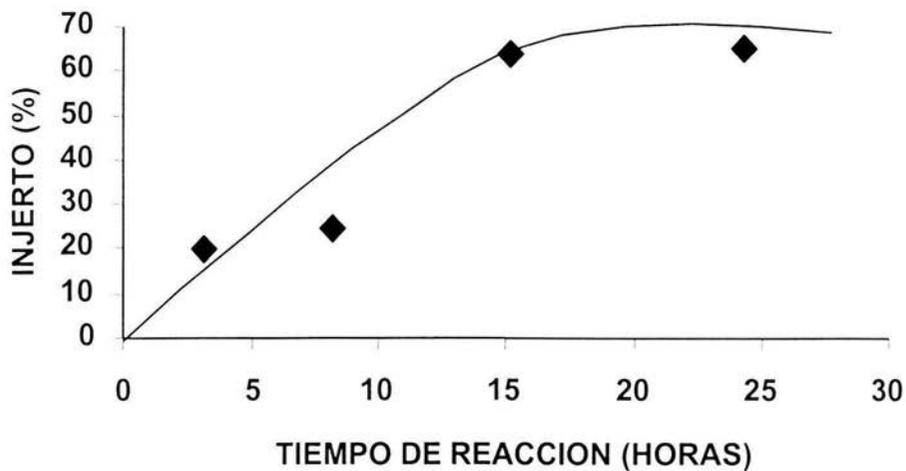
#### 5.1 DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES ÓPTIMAS DE INJERTO

Como se ve en las curvas experimentales 5.1, 5.2, y 5.3, las cuales fueron ajustadas en función de la repetitividad y la continuidad de los puntos experimentales, como se acostumbra hacer en este tipo de experimentación, este ajuste en este caso es suficiente sobre todo si consideramos que tratamos de ver la tendencia general de los experimentos cuando los parámetros que afectan directamente la cinética del injerto son modificados. Desde luego el orden de los experimentos mostrados aquí no correspondió con los seguidos experimentalmente en el laboratorio, ésto obedece a práctica experimental y sentido del progreso. A groso modo inicialmente se empezó con el método de injerto directo por radiación (ver sección 3.3), sin embargo, este método no nos reportó injertos significativos (arriba de 5%), es decir, se obtuvo predominio de la homopolimerización. Intentando con método de preirradiación oxidativa se obtuvieron mejores porcentajes de injerto. El primer parámetro que se estudió fue la temperatura y posteriormente el tiempo de reacción, utilizando primero una razón de dosis de 5.7kGy/h y posteriormente una razón de 2.3kGy/h, gráfica que es mostrada en la figura 5.1 debido a la importancia de este resultado. Para cada parámetro optimizado se tuvieron que realizar por lo menos 2 experimentos manteniendo todos los parámetros independientes constantes (tiempo de reacción= $t$ , dosis= $D$ , rapidez de dosis= $\dot{D}$ , concentración y temperatura de reacción= $T$ ) y variando el de interés para ver el comportamiento general del sistema. De hecho solo se muestran las gráficas representativas del comportamiento general.



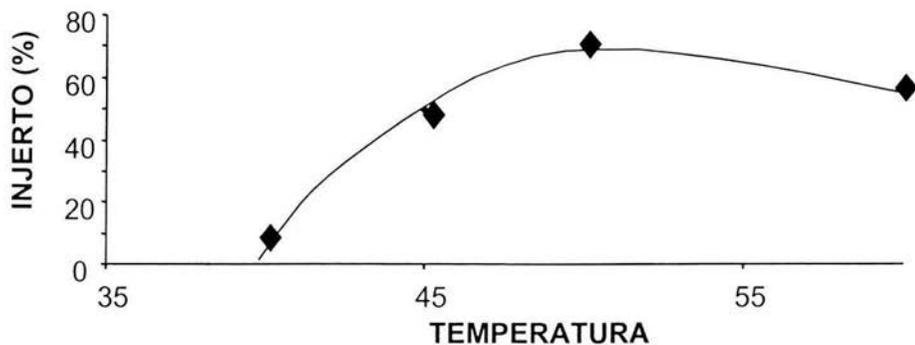
**FIGURA.5.1.** Comportamiento de injerto en función de dosis de preirradiación recibida a rapidez de dosis de 2.3 kGy/hora (♦), y 5.7 kGy/hora (●), concentración 1/1 molar de monómeros, 6 molar total, tiempo de reacción 15 horas y temperatura 50°C.

De la Figura 5.1 podemos ver que el % de injerto llega a una meseta a partir de 20 kGy para el caso de 2.3 kGy/h, por lo que decidimos utilizar esta última  $\dot{D}$  para casi todos los experimentos. A razón de dosis de (5.7 kGy/h) hay recombinación de los radicales formados, que no dan tiempo a una buena difusión del  $O_2$  para formar los peróxidos, por lo que se requiere de dosis más altas para lograr el mismo % de injerto,



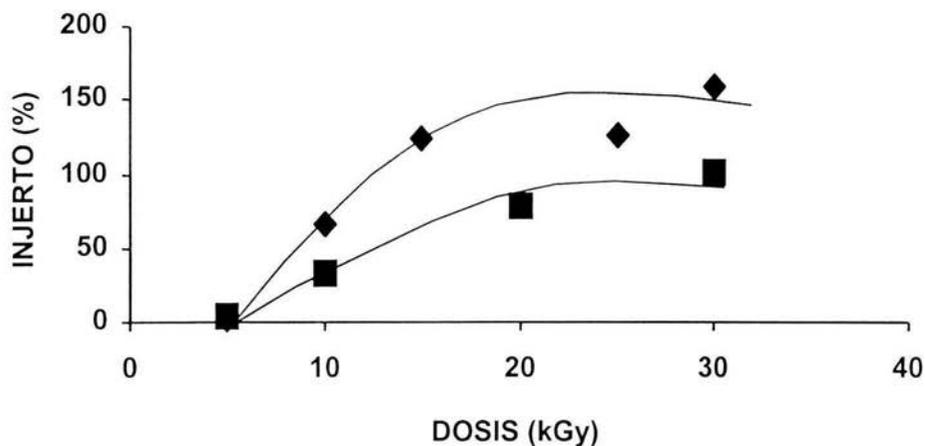
**FIGURA .5.2.** Relación del % de injerto con el tiempo de reacción,  $D= 10$  kGy,  $\dot{D} = 2.3$  kGy/h 1/1 relación molar de monómeros, 6 M total y temperatura de reacción  $T=50^{\circ}C$ .

En la Figura 5.2. se observó que se logra el máximo de injerto a 15 h, con lo cual podemos decir que el tiempo óptimo es 15 h; a tiempos mayores el injerto será igual, es decir, la meseta se presenta después de 15 h.



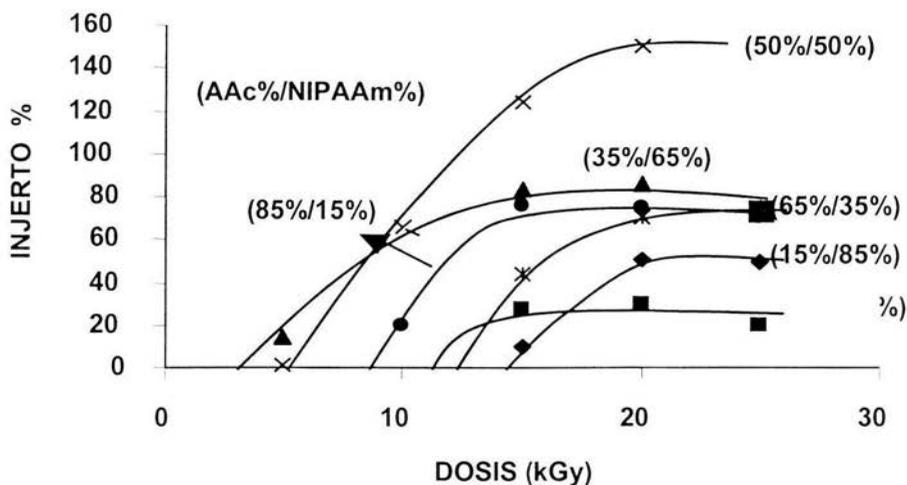
**FIGURA 5.3.** Por ciento de injerto en función de la temperatura, a una dosis de preirradiación de 20 kGy, concentración molar de monómeros en agua 1/1 (6 m total), tiempo de reacción 15 horas,  $\dot{D} = 5.7$  kGy/h.

En la gráfica de injerto en función de la temperatura se observa que al incrementar la temperatura se incrementa el % de injerto hasta los 50 °C, que es la temperatura necesaria para romper todos los grupos peróxidos formados. A temperaturas mayores hay una recombinación de radicales entre sí de los monómeros, siendo mayor la homopolimerización y por esto observamos una ligera caída del injerto a mayor temperatura.



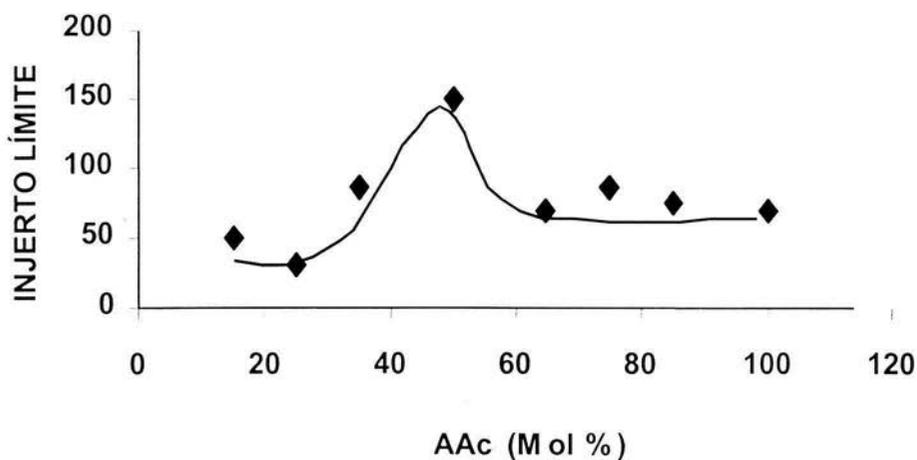
**FIGURA. 5.4.** % Injerto en función de la dosis, 1/1 molar, temperatura de reacción  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\dot{D}=2.3\text{ kGy/h}$ , tiempo de reacción  $t=15$  horas a diferentes concentraciones molares. ◆ 6 molar total y ■ 3 molar total.

De la Figura 5.4 se observa que al incrementar la dosis se incrementa el % de injerto, encontrándose una meseta después de 20 kGy. Además se observa que a mayor molaridad en la mezcla inicial de monómeros, mayor porcentaje de injerto.



**FIGURA 5.5.** Variación del injerto en función de la razón molar de los monómeros (AAc/NIPAAm), 6 molar total,  $\dot{D}=2.2$  kGy/hora, 15 horas de reacción, temperatura 50 °C.

De las figura 5.5 podemos apreciar que prácticamente para cualquier relación molar, a partir de la dosis de 20 kGy no se obtiene injerto adicional, es decir, se obtiene una meseta para todas las curvas y que al incrementarse el contenido de NIPAAm, la dosis de inicio de injerto es mayor. Sin embargo se observa que para todos los casos se requiere una dosis mínima de umbral para iniciar el injerto la cual no sigue una tendencia predeterminada.



**FIGURA 5.6.** Injerto máximo en la meseta observada en la figura 5.5 en función del % mol de AAc en la mezcla de monómeros y concentración total 6 molar, dosis de preirradiación de 20 kGy.

De la Figura 5.6, que de hecho son los puntos de las mesetas de la figura 5.5, podemos apreciar que el injerto máximo se da para un % mol del 50 %, resultado que pudo ser comprobado para las distintas dosis en las distintas relaciones molares empleadas. El error experimental asociado en las mediciones es de alrededor de 4 %. La razón de esta tendencia puede ser explicada en función de la respuesta al pH del AAc, ya que la NIPAAm proporciona carácter básico a la solución, es decir existe un pH óptimo para obtener un injerto máximo siendo los extremos (básico, ácido) no favorables para el injerto. En este caso el pH óptimo se encontró alrededor de  $1 \pm 0.5$ , que se midió con el cambio de color en papel.

## 5.2. RESULTADOS DE HINCHAMIENTO

Las muestras no mostraron el comportamiento anómalo reportado por Byung Chunl Shin et. al. (1998) en redes de polímeros inter penetrantes (IPN) para los mismos monómeros, el cual consiste en que se forma un colapso después de la temperatura crítica límite (LST) en la curva temperatura vs. % de hinchamiento; sin embargo este comportamiento suele darse debajo de un valor de 4.3 de pH. 4.3 en geles, sino que mostraron el hinchamiento característico sigmoïdal reportado por Xianzheny Zhang et al. (2002) para el gel de NIPAAm como el de la Figura 5.7. En nuestro caso particular observamos que la LST se encuentra cerca de la reportada para NIPAAm de 32 °C. Este fenómeno de hinchamiento se explica por las interacciones de los grupos carboxilos del AAc con los grupos acrilamidas del NIPAAm mediante puentes de hidrógeno, sin embargo solamente el NIPAAm presenta normalmente este comportamiento. En general observamos que a 5 °C existe ya un hinchamiento máximo y es mínimo en 50 °C, por lo que solo es necesario estudiar estos dos puntos para determinar la cantidad máxima relativa de buffer retenido por unidad de masa de la muestra seca, es decir el %HMR

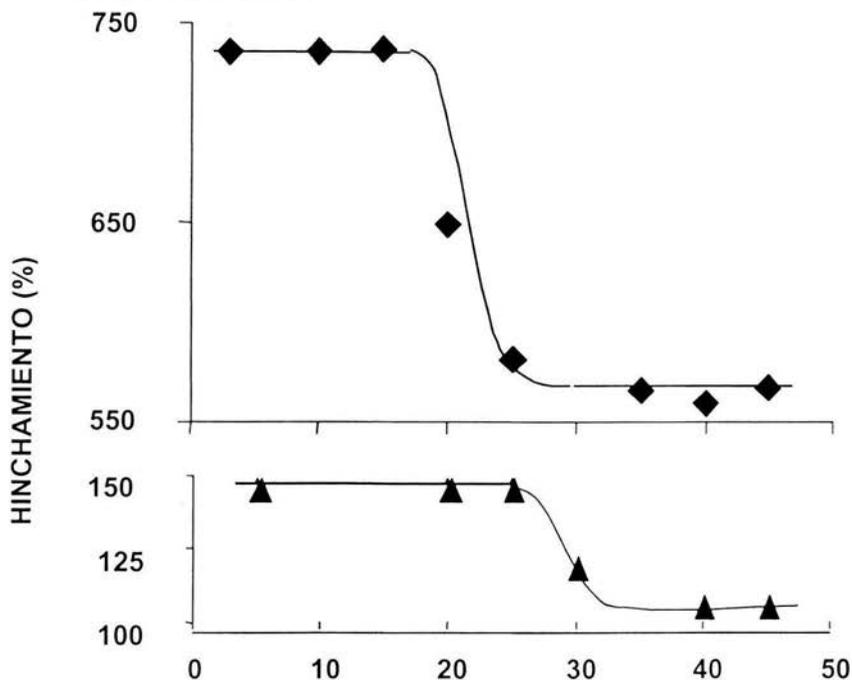
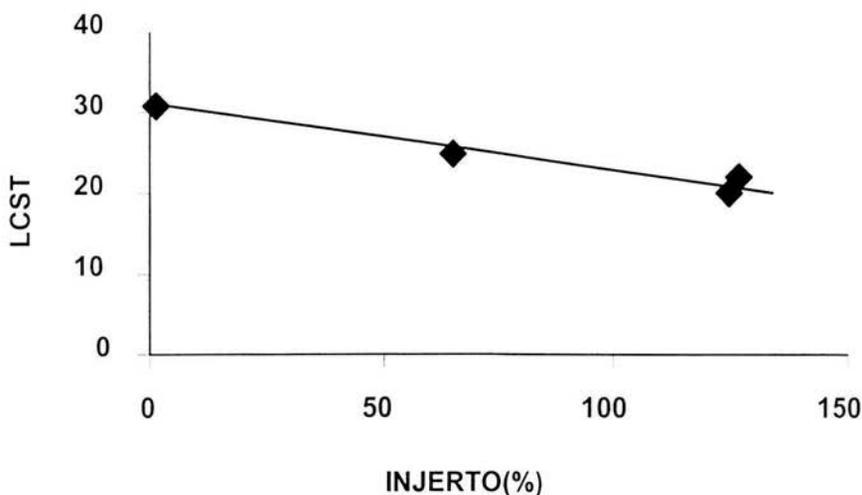


FIGURA 5.7. Dependencia del equilibrio de hinchamiento en solución buffer pH=7 con la temperatura, a diferentes porcentajes de injerto para muestras 3.3 molar de

monómeros, tiempo de reacción 15 h, temperatura de injerto 50 °C,  $\dot{D} = 2.3$  kGy/h  
1) 124 % de injerto, gráfica superior 2) 65.4% de injerto, gráfica inferior.

Se puede observar que el % de hinchamiento es proporcional al porcentaje de injerto. Resultó ilustrativo ver que incluso a 1.6 % de injerto hay una respuesta típica de la NIPAAm aunque no bien diferenciada y con un corrimiento de temperatura, en la Figura 5.7 no se ilustró porque el error en la medición es grande.

Los puntos de inflexión nos marcaron la tendencia en el LCST.



**FIGURA 5.8.** Dependencia del % de injerto y el LCST

Se ve claramente que en esta zona de injerto tenemos una dependencia lineal de LCST respecto del porcentaje de injerto lo cual es importante debido a que esta zona puede utilizarse para una aplicación práctica de la temperatura crítica (linealidad en la respuesta) y que solo depende de la concentración de NIPAAm a este pH de 7.

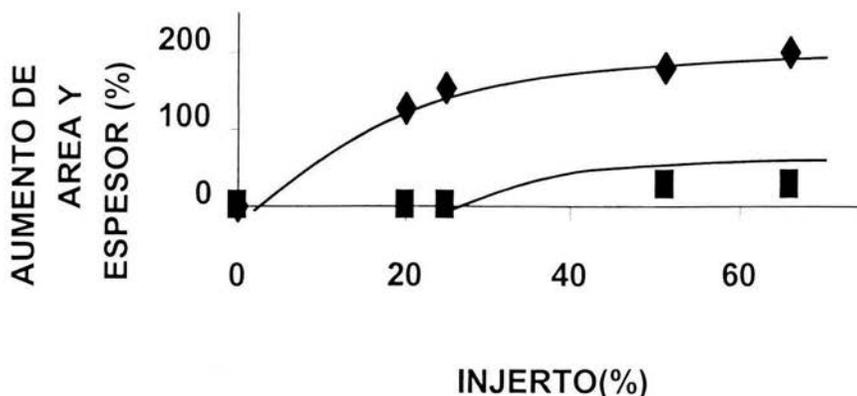


FIGURA 5.9. Aumento del % de área ■ y de espesor ♦ en función del % de injerto.

De la figura anterior podemos apreciar que el aumento de espesor es considerablemente mayor que el de área, de aquí suponemos que el injerto se inicia en la superficie y posteriormente se introduce en todo el volumen ( como observó Hegazi et. al. 1981 al injertar AAc en PTFE).

A medida que comienza a injertarse en la superficie, la superficie misma tiende a ser mas susceptible de hinchamiento, se trata de un injerto no homogéneo, ya que hinchar el teflón es una tarea muy difícil pero hinchar al teflón injertado desde la superficie hacia adentro es más factible.

La termosensitividad se define como la relación entre las meseta superior del porcentaje de hinchamiento con la inferior ( $W_5/W_{50}$ ), es decir, la razón entre el porcentaje de hinchamiento a 5 y 50 °C, para el comportamiento sigmoideal característico de el PNIPAAm y como el que tenemos en la figura 5.7. Este es un parámetro de interés en la literatura especializada.

Definiendo como:

$$\%HMR = \text{Humedad máxima retenida} = ((W_5 - W_{50}) / W_i) \times 100 \quad (5.1)$$

Donde  $W_5$  la muestra hinchada en el equilibrio para  $5^\circ\text{C}$  y  $W_{50}$  es el peso de la muestra hinchada a  $50^\circ\text{C}$  en el equilibrio y  $W_1$  es el peso de la muestra seca.

Las muestras estudiadas mostraron la tendencia de injerto siguiente en función de la dosis recibida:

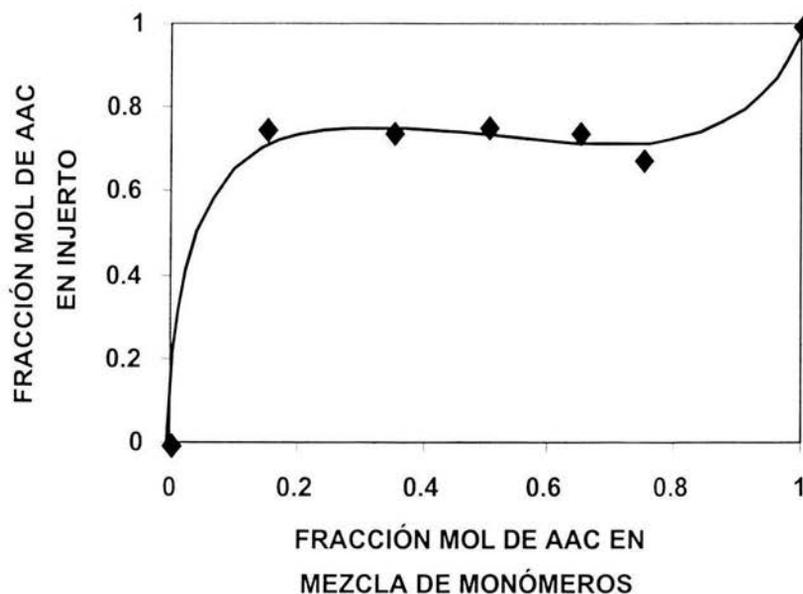
**Tabla 5.1 Datos de %HMR y LSCT para las muestras Fig. 4**

MUESTRA	DOSIS kGy	% INJERTO	AUMENTO DEL AREA %	%HMR	LSCT( $^\circ\text{C}$ )	Termo- sensi- vidad
W2	10.0	65.4	3.0	40	24.6	1.4
W3	15.0	124,4	12.0	170	20	1.3

De la tabla 5.1 podemos ver por el aumento del área que el injerto tiende primero a ser superficial y a medida que aumenta va ocupando todo el volumen de la matriz de PTFE, ésto a partir de un porcentaje de injerto mayor a 20 % como se comprobó con la gráfica 5.9. El HMR es proporcional al % de injerto, lo que se explica en función de los polímeros injertados, pero el predominio del comportamiento lo está dando el NIPAAm, el cual tiende a precipitarse en temperatura mayor a su LSCT y esto hace que se deshinche el material por interacción hidrofóbica.

El LCST, la cual se midió como el punto de inflexión de las curvas de hinchamiento, tiende a ser menor que el reportado para el PNIPAAm en las últimas muestras con mayor injerto, porque la contribución del del PTFE y del AAc llegan a ser importantes en las propiedades volumétricas (Kabanov 1999); este comportamiento todavía no está bien comprendido.

### 5.3 RESULTADOS DEL CÁLCULO DE LA REACTIVIDAD



**FIGURA 5.10.** Tendencia en el comportamiento de la composición molar del injerto.

El comportamiento experimental mostrado en la Figura 5.10 nos dio como resultado de reactividades aplicando el método de Fineman Ross (modelo penúltimo)  $r_2=0.01$  y  $r_2=0.1$   $r_1=0.35$  y  $r_1=3.72$  que coincide con el ajuste mostrado en la Fig. 5.11, que a su vez coincide con el comportamiento mostrado en la Figura 5.10 ya que el ajuste por el método de Fineman-Ross del modelo terminal no se ajustó a nuestros datos experimentales (factor de correlación 0.89, y reactividad de NIPAAm mayor a la reactividad de AAc). Estos datos de reactividad sugieren un copolímero tipo alterno por parte de la NIPAAm, mientras que el AAc tiende a formar con mayor facilidad bloques estructurales injertados en todo el volumen del teflón, o en el volumen de la superficie, dado que el teflón prácticamente no se hincha con nada y se hincha la parte injertada además de que la difusión de la NIPAAm es más difícil por el mayor tamaño del grupo isopropil. Esto nos habla de un copolímero de injerto alterno, con preferencia a dominar el AAc pero que se encuentra en todo el volumen de la película. Los valores de reactividad coinciden con los reportados para el injerto fotoquímico superficial en celulosa de 0.4 y 0.89 (Wen et. Al. 2001), y para el injerto fotoquímico superficial de

ambos monómeros en polietileno de 0.38 y 0.95 para NIPAAm y AAC respectivamente.(Kondo et. al. 1997)

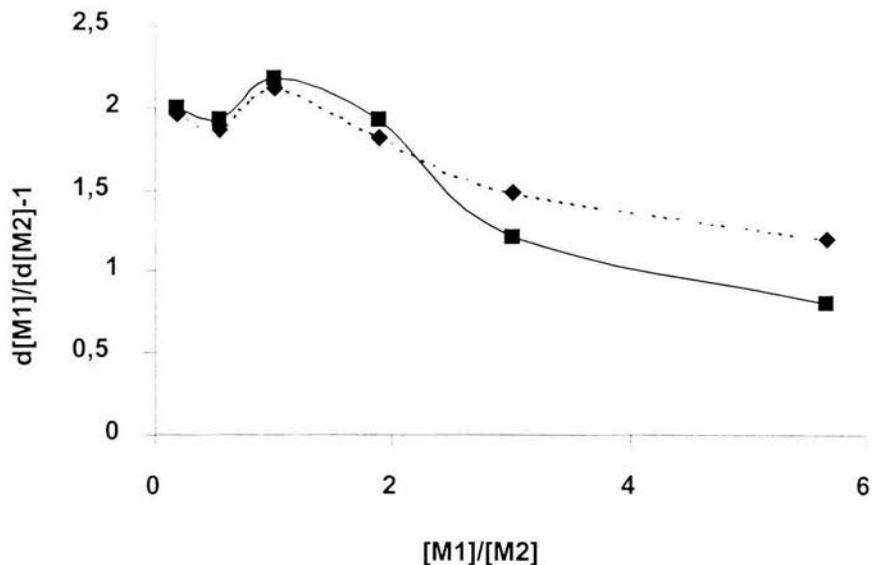


FIGURA 5.11. Datos del ajuste ◆ y datos experimentales ■.

De esta figura podemos observar que aunque el error en el último punto es considerable la tendencia en realidad es la misma y como dijimos la tendencia estructural nos habla de una NIPAAm alterna y un AAC con tendencia a formar bloques

#### 5.4 RESULTADOS DE ANGULO DE CONTACTO

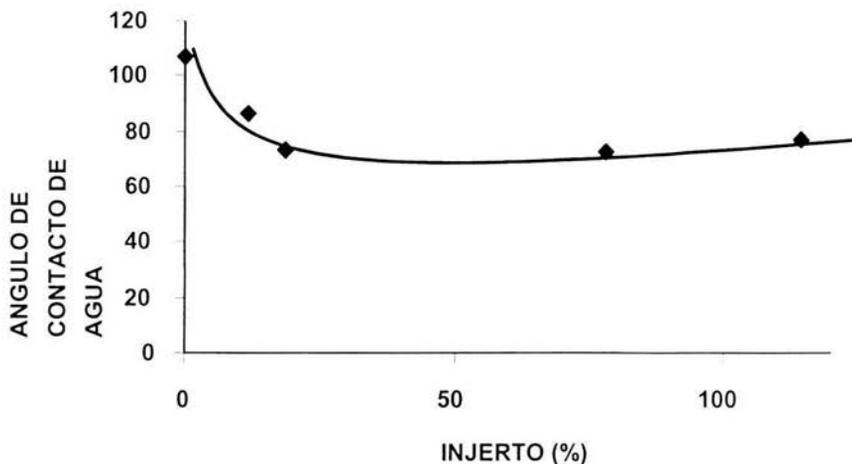


FIGURA 5.12. Relación entre el porcentaje de injerto y el ángulo de contacto de agua.

La Figura 5.12 muestra que no sería necesario mayor contenido de injerto (alrededor de 20 %) debido a que la hidrofiliencia no se ve incrementada adicionalmente, es decir, el ángulo de contacto en agua no es cada vez menor y como se ve por los resultados de incremento de área y espesor es cuando la base polimérica ya se ha cubierto completamente en la superficie de acuerdo a la figura 5.9 y el injerto comienza a introducirse hacia adentro de la matriz polimérica de PTFE.

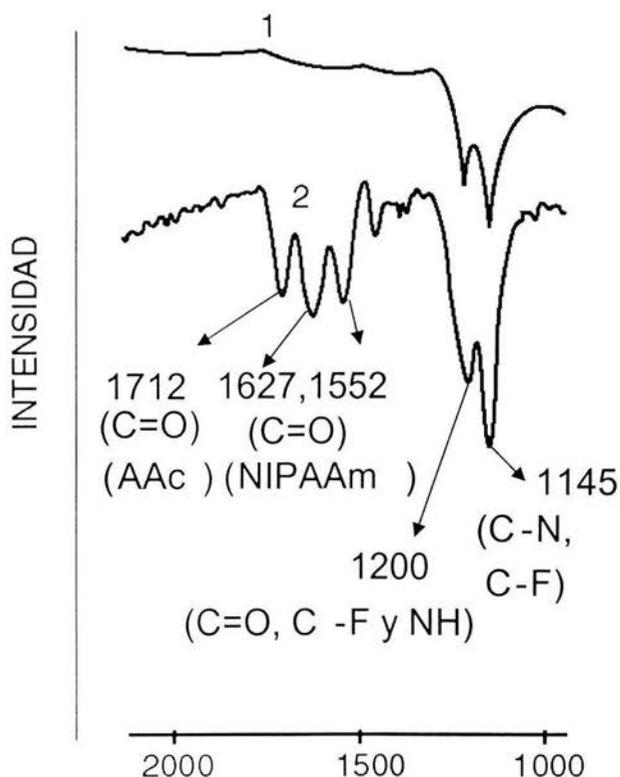
#### 5.5 RESULTADOS DE FTIR-ATR

Las bandas de interés en nuestro caso se encuentran entre  $2000$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a las vibraciones del  $\text{C}=\text{O}$  del AAc y de la NIPAAm en  $1700\text{ cm}^{-1}$  para AAc y  $1650$  y  $1540\text{ cm}^{-1}$  para NIPAAm respectivamente, las demás bandas con intensidad importante desafortunadamente están traslapadas. Esto viene a confirmar la presencia del injerto en nuestra base polimérica.

Las bandas entre  $1500$  y  $1000$  desafortunadamente se traslapan completamente, el grupo  $\text{C-F}$  presenta dos bandas en  $1200$  y en  $1143$ , el grupo  $\text{C-N}$  la presenta en  $1163$

con muy baja intensidad debido a la poca concentración relativa de NIPAAm en el injerto, en 1200 de los C=O y también esta banda para el N-H.

Los resultados de FTIR-ATR muestran que el injerto ha ocurrido efectivamente como se puede ver por la presencia de bandas en 1712 del grupo carbonilo del AAc y dos bandas en 1627 y 1552 atribuidas al grupo amida del NIPAAm, para el caso experimental. El corrimiento de las bandas es debido a que hay interferencia entre los carbonilos de ambos monómeros; de hecho en corridas experimentales para el PAAC aparecen bandas de 1550 y 1524 para el AAc. Esto nos trajo como consecuencia el no poder diferenciar el progreso de la composición relativa en la superficie del injerto que es lo que podemos analizar con este dispositivo. Por este motivo solo presentamos la corrida de dos muestras representativas, es decir, el análisis no pudo determinar el progreso de la composición relativa de cada monómero en la superficie como función del porcentaje de injerto, lo cual si pudo apreciarse en el análisis de XPS (ver sección 5.6).



**FIGURA 5.13** Variación de las bandas en la región de interés 1) teflón sin injerto, 2) teflón con 124% de injerto

## 5.6 RESULTADOS DE XPS.

En las Figuras 5.14, 5.15 y 5.16, se tiene el esquema de intensidad contra la energía de unión del PTFE sin tratar e injertado con 17.5 y 48.5 % de los 2 monómeros. En las Figuras 5.20, 5.21 y 5.22 se observan los picos característicos correspondientes al F, este disminuye considerablemente de la superficie para el injerto de 17.5 % y aún más para el injerto de 48.5 %. El oxígeno se incrementa con el injerto debido al O de los monómeros y una nueva banda de Nitrógeno aparece debido al injerto de NIPAAm, la cual también se incrementa con el % de injerto.

De manera similar se observa en las figuras 5.23, 5.24 y 5.25 el comportamiento de las bandas de oxígeno en el intervalo de 280 a 300 eV, En la primera figura se tiene el pico del carbono del PTFE sin tratar, con una intensidad de más de 5000, a una energía de unión de cerca de 292 eV. Al ser injertados con la mezcla binaria de los monómeros en un 17 %, la intensidad de éste disminuye a 1250, pero se observa el crecimiento de los diferentes tipos de carbono involucrados en el sistema de injerto, en donde el C<sub>3</sub> del grupo carbonilo -C=O de AAc es más bajo que el del C<sub>4</sub> correspondiente al -C=O del NIPAAm. La intensidad del C del PTFE disminuye considerablemente de una intensidad de 5000 a 1250 y disminuye aún más a una intensidad menor a 300 en la cual prácticamente no aparece debido a que el PTFE está cubierto por los monómeros a 48 % de injerto, la banda correspondiente al C de teflón casi desaparece, con una intensidad menor a 300. A 17.5 % de injerto, el C<sub>3</sub> correspondiente al C=O del AAc es menor que el C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> correspondientes al -C=O y CH del NIPAAm, sin embargo al aumentar a un injerto de 48.5 % las relaciones se invierten mostrando una mayor cantidad de AAc que de NIPAAm en el injerto binario, en la superficie de PTFE, lo cual se confirmó mediante FTIR-ATR.

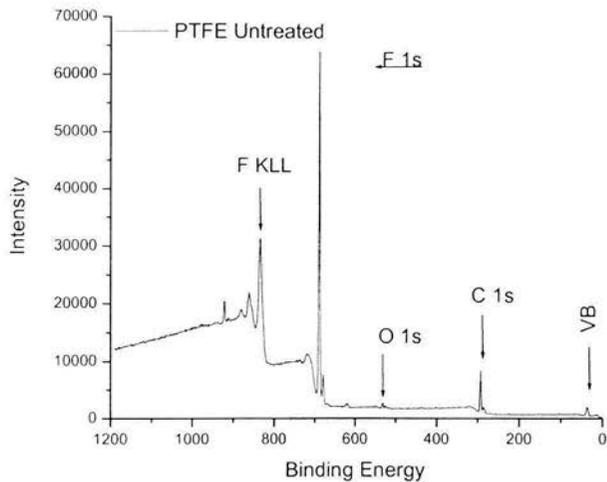


FIGURA 5.14. Espectro de XPS del PTFE sin injertar

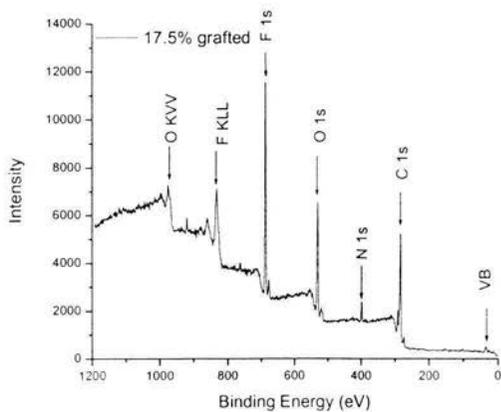


FIGURA 5.15. Espectro de XPS del PTFE con 17.5% de injerto

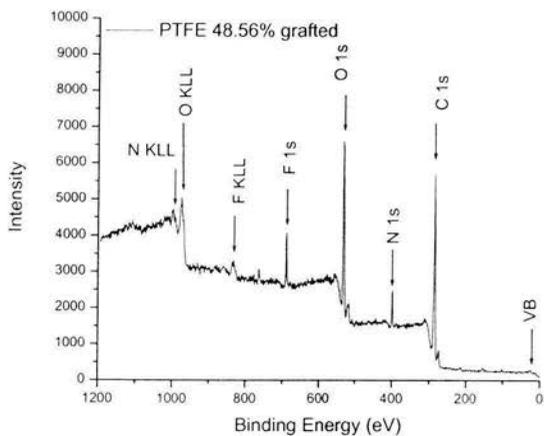


FIGURA 5.16 Espectro de XPS del PTFE con 48.5% de injerto

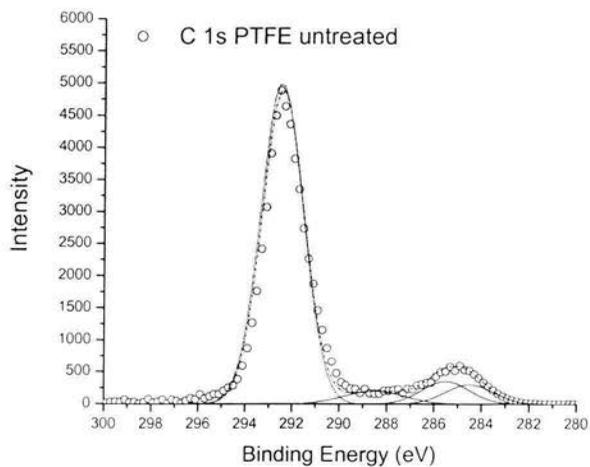


FIGURA 5.17 Espectro de XPS del PTFE del Carbono sin injerto.

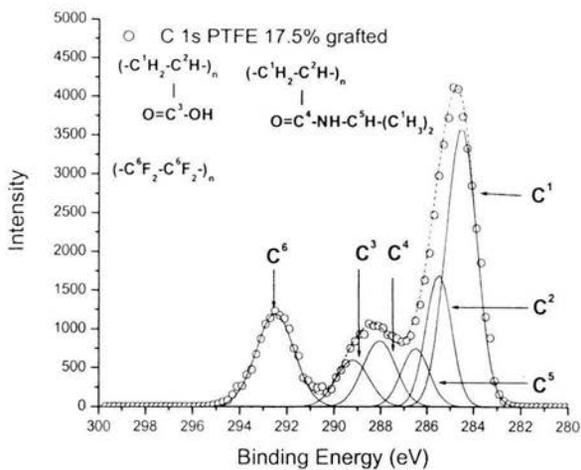


FIGURA 5.18 Espectro de XPS del PTFE del Carbono con 17% de injerto

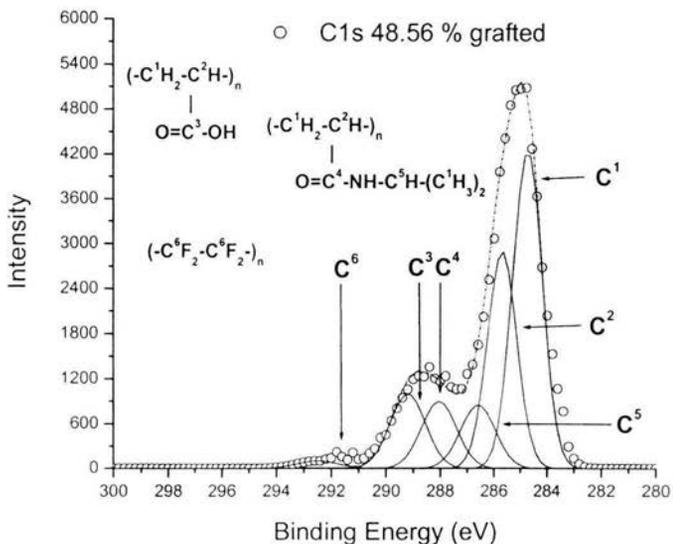


FIGURA 5.19 Espectro de XPS del PTFE del Carbono con 48.5 % de injerto

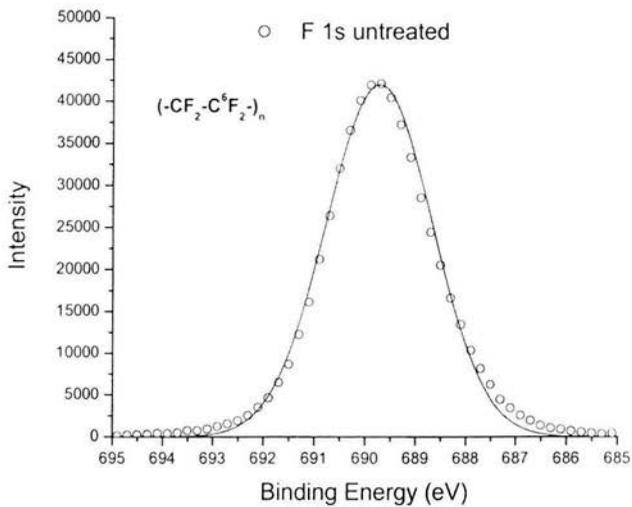
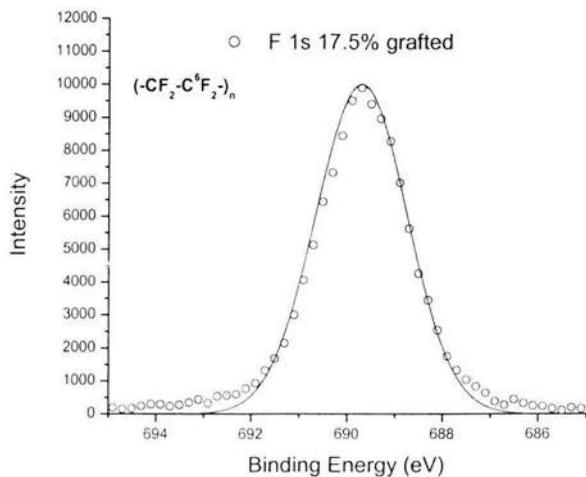


FIGURA 5.20 Espectro de XPS del PTFE del Fluor sin injerto



FUGURA 5.21 Espectro de XPS del PTFE del Fluor con 17.5 % de injerto

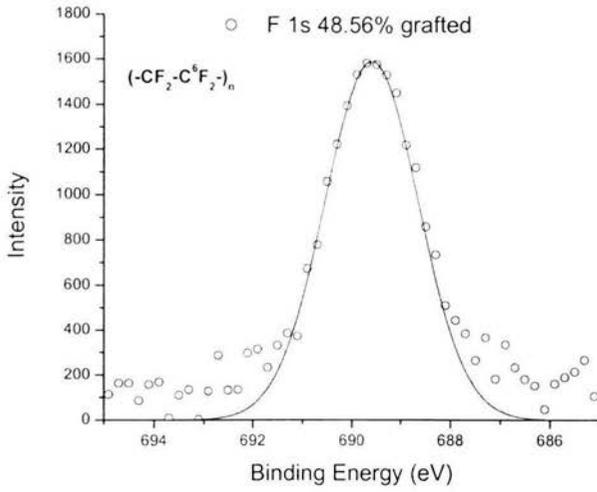


FIGURA 5.22. Espectro de XPS del PTFE del Fluor con 48.5 % de injerto.

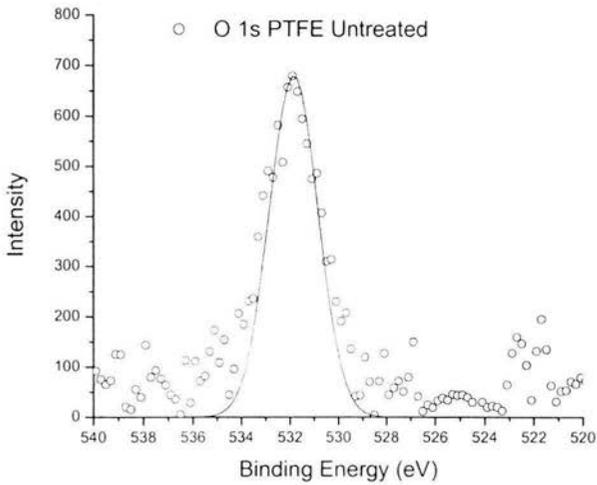


FIGURA 5.23 Espectro de XPS del PTFE del Oxígeno sin injerto.

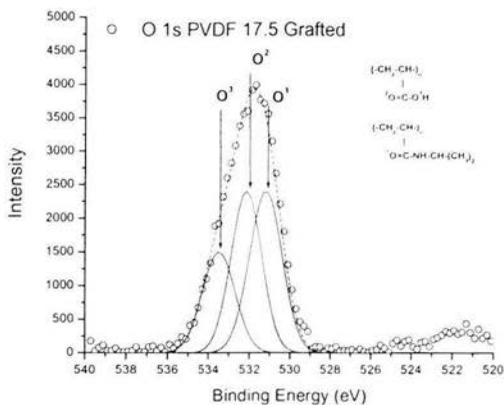


FIGURA 5.24 Espectro de XPS del PTFE del Oxígeno con 17% de injerto.

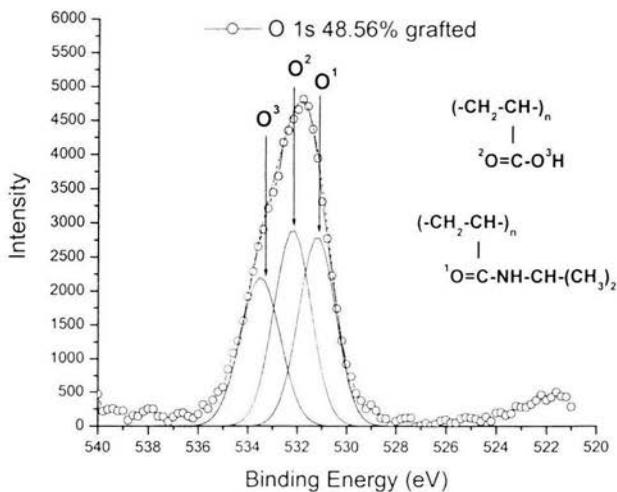


FIGURA 5.25 Espectro de XPS del PTFE del Oxígeno con 48 % de injerto.

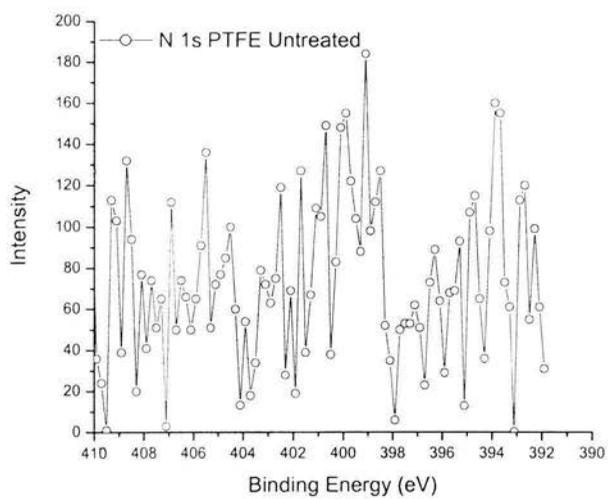


FIGURA 5.26. Espectro de XPS del PTFE del Nitrógeno sin injerto.

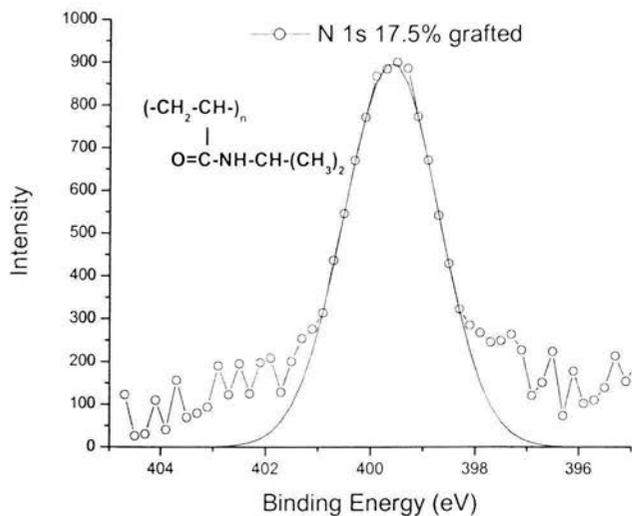


FIGURA 5.27 Espectro de XPS del PTFE del Nitrógeno con 17.5 % de injerto.

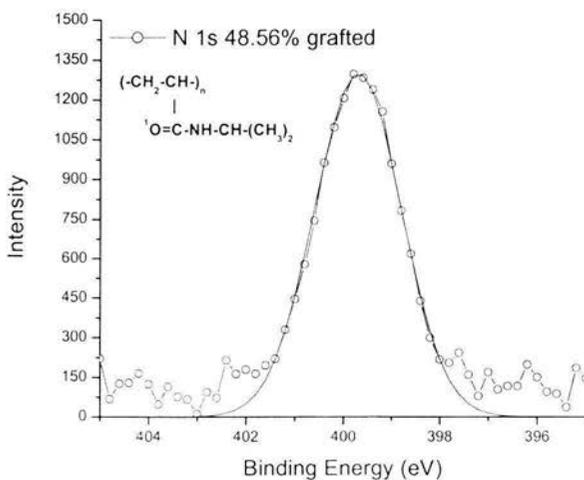


FIGURA 5.28 Espectro de XPS del PTFE del Nitrógeno con 48.5 % de injerto.

## 5.7 RESULTADOS DE DSC

Los cambios térmicos en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del sistema se estudiaron mediante DSC. Aquí observamos un  $T_g$  no diferenciado que correspondería a la mezcla alterna de AAc-NIPAAm, que está desde 150 °C para la muestra con menor injerto y que se incrementa hasta 160 °C para las demás muestras. Este  $T_g$  no corresponde al del AAc que es de 105 °C ni de la NIPAAm que está entre 85 °C; así mismo se observa que el punto de fusión de las muestras está determinado por el punto de fusión del PTFE (333 °C). La  $T_g$  del PTFE no se estudió debido a que se encuentra muy por debajo de cero.

En las gráficas de DSC podemos apreciar que alrededor de 19-20 °C hay una transición de fase cristalina casi instantánea del teflón ( Paul Marx 1955) la cual no modifica apreciablemente la capacidad calorífica del mismo y no es importante desde el punto de vista mecánico, como está reportada en el Handbook (Brandrup 1989) de polímeros. Lo interesante de este punto es que prácticamente coincide con el cambio en el LCST calculado por hinchamiento como fue reportado por M. S. Jones et. al (1997) para el copolímero de PAAc y PNIPAAm en tolueno. Por otro, lado el punto de fusión del teflón no varía significativamente para ninguna relación de injerto; así mismo tenemos que la  $T_g$  observado para muestras con un injerto arriba del 100% no corresponde a ningún  $T_g$  reportado para los 3 materiales involucrados infiriéndose que es un  $T_g$  global del material y que el injerto efectivamente está integrado como un todo y no como una mezcla de componentes.

De la Figura 5.8 se observa que el LCST varía prácticamente en forma lineal al % de injerto, el factor de correlación es 0.95. Es decir a mayor injerto, menor el LCST, para estas condiciones de pH de 7.

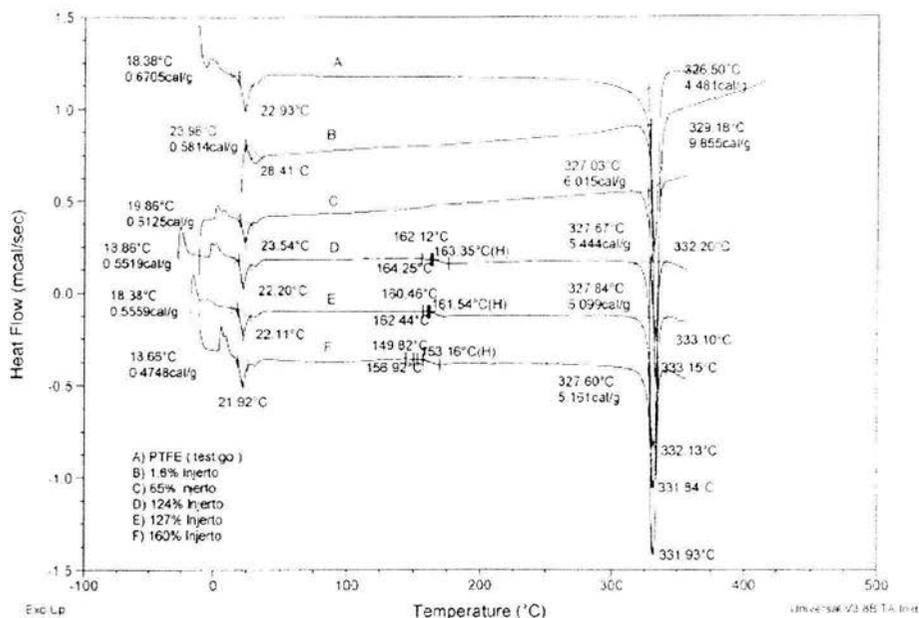


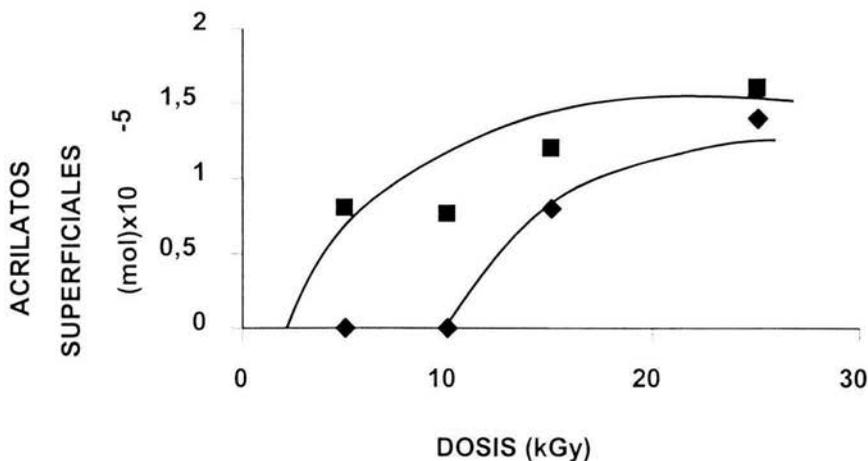
FIGURA 5.29 Espectros de DSC de muestras A)testigo, B)1.6%, C)65%, D)124% E)127% y F) 160% de inerte

## 5.8 ANALISIS DE ACRILATOS EN LA SUPERFICIE

De los resultados de determinación de carboxilos por análisis espectrofotométrico (UV), podemos concluir lo siguiente.

En la figura 5.30. se puede apreciar que los acrilatos van aumentando en función del % de inerte hasta un máximo en el % de inerte máximo obtenido. Posteriormente la acrilamida empieza a ser poco a poco más abundante debido a que no se puede difundir hacia el centro de las películas, como se confirma en los análisis de XPS del aumento de NIPAAm en la superficie (figuras 5.27 y 5.28).

Esto es también evidente ya que a menor concentración inicial de NIPAAm en la mezcla de monómeros la concentración de acrilatos en la superficie es mayor.



**FIGURA 5.30** Determinación de Acrilatos en la superficie mediante el método de Azul de toluidina. ■) 85% mol de AAC y ♦) 75% molar de AAC

De esta figura podemos ver que la muestra injetada tiende a saturarse más rápidamente en AAC en su superficie con mayor concentración inicial de AAC en la muestra.

## 5.9. ANALISIS DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

En este análisis pudimos observar que a mayor contenido de injerto la altura promedio, la rugosidad, y la distribución de tamaños se incrementaron proporcionalmente.

Por otro lado las distribuciones de los tamaños observados primero son normales y posteriormente se hacen incluso con dos picos o bimodales, esto casi a partir de 20 % de injerto. El análisis vino a corroborar también que el injerto tiende a ser básicamente superficial y posteriormente se va introduciendo en todo el volumen como lo observó también Hegazi al injertar AAC en teflón (1981) y como se pudo comprobar por los resultados de hinchamiento y microscopía electrónica de barrido de la sección 5.7.

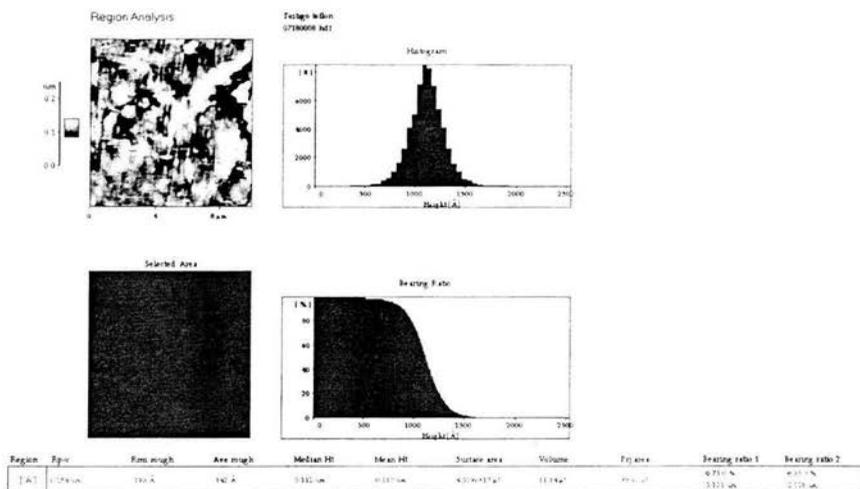


FIGURA 5.31 AFM de la muestra de PTFE sin injerto

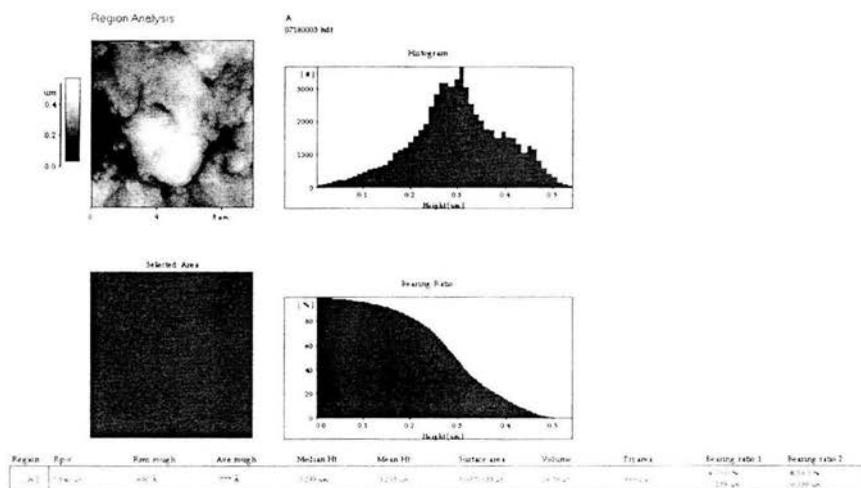


FIGURA 5.32. AFM de muestra con 19% de injerto, D=5kGy, T=50<sup>o</sup> C

A  
0718G005.hdf

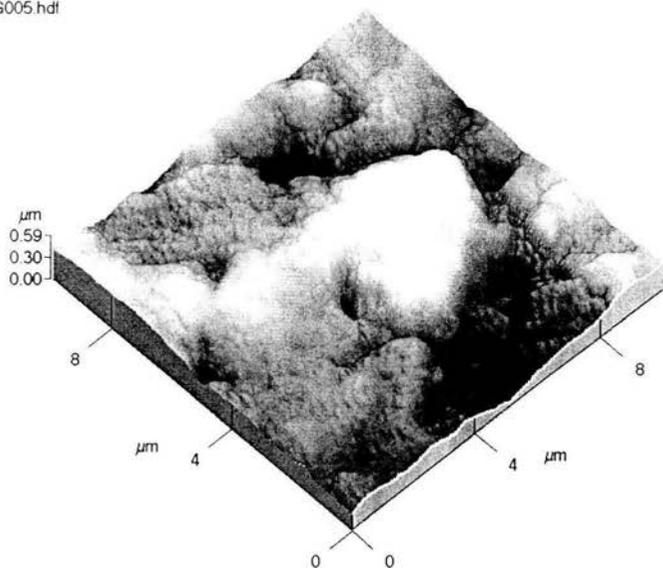


FIGURA 5.33 Imagen de AFM con 19% de injerto,  $D=5\text{kGy}$ ,  $T=50^{\circ}\text{C}$

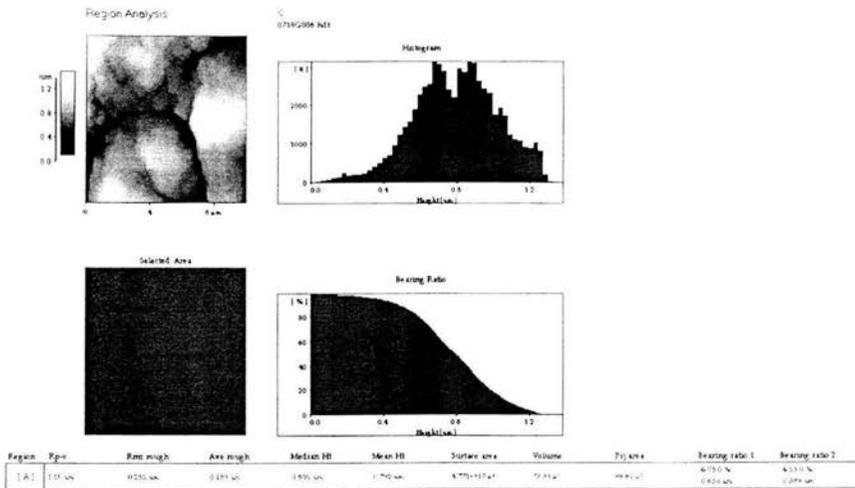


FIGURA 5.34 AFM de muestra con 49% de injerto,  $D=15\text{kGy}$ ,  $T=50^{\circ}\text{C}$

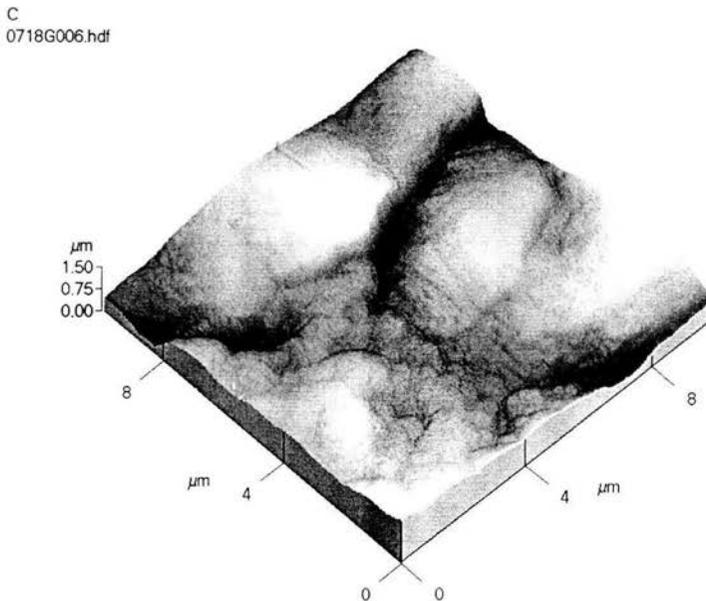
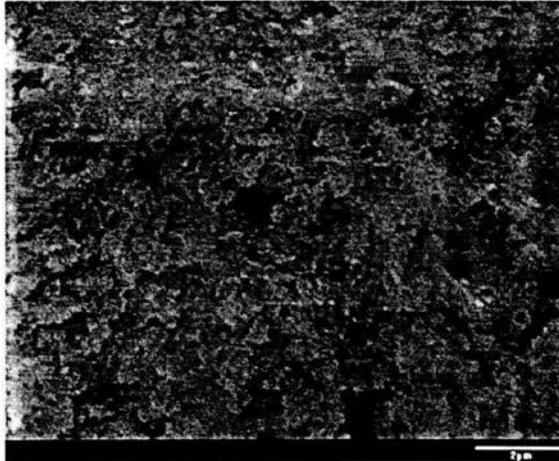


FIGURA 5.35. Imagen de AFM de muestra con 49% de injerto,  $D=5\text{kGy}$ ,  $T=50^{\circ}\text{C}$

### 5.10. RESULTADOS DE SEM.

Las microfotografías de SEM nos muestran básicamente que el injerto empieza a llevarse a cabo en la superficie y posteriormente se empieza a introducir a todo el volumen del injerto, como ya había observado también Sidorova et. al (1986) al injertar AAc en polietileno.

Las imágenes de superficie nos muestran como cambia prácticamente la morfología superficial, prácticamente desde que el injerto empieza, mientras que para las imágenes de sección transversal la morfología rugosa inicial parece ser más compacta y lisa en las muestras con injertos superiores a 20% (figura 5.39), lo que nos habla de un injerto localizado ya en todo el volumen de la muestra. Estos resultados se realizaron para mayor número de muestras (una para cada ampliación usada) con diferentes injertos observándose la misma tendencia mencionada.



**FIGURA 5.36** Microfotografía del PTFE sin injertar ( -- 2  $\mu\text{m}$ ). De la figura podemos ver a esta amplitud una morfología superficial ligeramente rugosa formada por pequeños granulos.

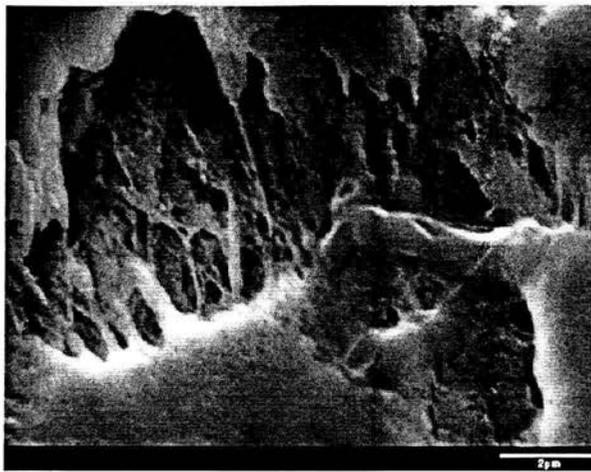


FIGURA 5.37 Microfotografía del PTFE con 20% de injerto ( -- 2  $\mu\text{m}$ ),  $D=10\text{kGy}$ ,  $\dot{D}=2.3\text{ kGy/h}$ ,  $T=50^{\circ}\text{C}$ .

Comparando la Figura 5.36 con la 5.37 podemos ver a esta amplitud ( -- 2  $\mu\text{m}$  ) observamos una superficie con regiones de injerto más lisas pro con una distribución de crestas y valles mucho mayor que han cubierto prácticamente toda la superficie.

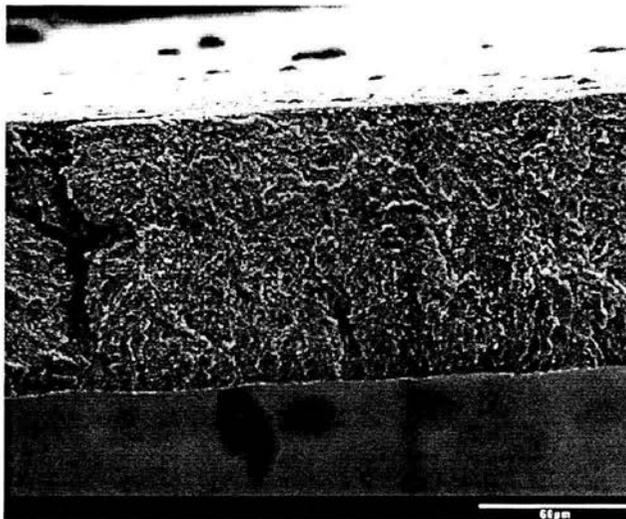
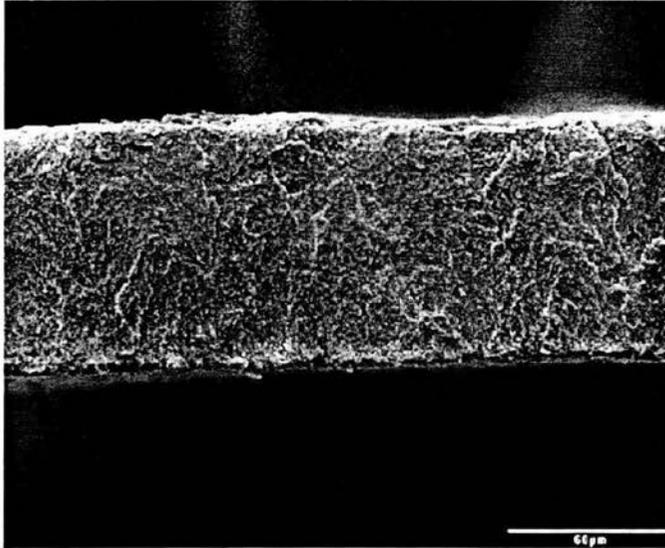


FIGURA 5.38 Microfotografía de la sección transversal de la muestra de PTFE sin injertar ( -- 60  $\mu\text{m}$ ). De esta microfotografía

podemos ver una morfología rugosa.



**FIGURA 5.39** Microfotografía de la sección transversal de la muestra de PTFE con 20% de injerto,  $D=10$  kGy,  $\dot{D}=2.3$  kGy/h,  $T=50^{\circ}$  C. (---  $60 \mu\text{m}$ ). De esta microfotografía podemos ver una morfología más lisa y compacta que para el testigo, así mismo podemos apreciar un injerto superficial no apreciable en el patrón (Figura 5.38).

## 6. CONCLUSIONES.

Se logró el objetivo de obtener un injerto binario. El método más idóneo encontrado en esta investigación fue el de preirradiación debido a la propuesta inicial de no utilizar inhibidores, lo cual limita la aplicación del método directo debido a la alta reactividad del AAc y la formación de homopolímero. Se pudo comprobar que la termosensibilidad es prácticamente independiente del % de injerto, sin embargo la respuesta de hinchamiento es solo función del porcentaje de injerto, como observó Hegazy (1981).

Las pruebas de que el injerto efectivamente ha sucedido es el hecho de que las pruebas de hinchamiento, hasta de 700%, son completamente reversibles y el homopolímero que podría estar retenido mecánicamente no se mantendría ahí debido a la solubilidad de los homopolímeros en la disolución. Otra prueba es la transición de segundo orden vista en el DSC. En este caso el análisis de IR no puede ser determinante debido a la pequeña abundancia del enlace C-O.

Como puede notarse de los resultados obtenidos se espera un comportamiento muy variado en función del % de injerto y de la composición relativa de ambos monómeros, sin embargo puede decirse que el comportamiento dominante a la respuesta térmica de las películas está determinado solo por el contenido de NIPAAm (debido a la meseta en la composición que se observa en la Figura 5.10), además las muestras injertadas presentan una respuesta térmica lineal en un amplio intervalo de temperatura desde 20 a 30 °C. Por otro lado, de acuerdo a los datos experimentales mostrados en la figura 5.10 a partir de 0.2 a 0.8 de AAc de fracción molar en la mezcla inicial de monómeros se tiene prácticamente la misma composición en molar en el injerto, alrededor de 0.75 de fracción molar de AAc; resultado útil desde el punto de vista práctico. La dosis óptima de injerto es la de 20 kGy/h como se puede apreciar de las figuras 5.1 y 5.4, y 5.5. Así mismo se concluye que la temperatura óptima para la formación del injerto es la de 50 °C y un tiempo de reacción de 15 h. Un injerto mayor a 20 % podría no ser más benéfico debido a que el ángulo de contacto de agua no es menor, es decir, la superficie no es más hidrofílica, además de que se obtienen películas

frágiles a injertos mayores a 40%. En futuros trabajos podría estudiarse el efecto del uso de algún inhibidor, pero es factible prescindir de él en concentraciones bajas y usando el método de preirradiación oxidativa.

De la figura 5.8 de hecho se tiene la posibilidad de modelar la LCST, lo cual es importante por la aplicación específica en algún sistema en aplicaciones biológicas. En otras palabras la LCST puede ser modulada a conveniencia y es función solo del % de NIPAAm en la muestra.

Los ángulos de contacto de agua obtenidos nos hablan de una base polimérica con buena hidrofiliidad, mayor que la obtenida con el injerto de AAc sobre PTFE en trabajo previo de Maestría en el Instituto de Ciencias Nucleares (Sadurni et. Al. 2000).

La concentración de acrilatos superficiales es considerable (del orden de  $10^{-5}$ ); es decir, podrían contabilizarse perfectamente considerando que cada mol podría retener una biomolécula.

Las reactividades encontradas nos hablan de una copolimerización alterna con predominio de AAc que se encuentra distribuida en todo el volumen de la película, como puede inferirse debido al aumento de área y espesor de las películas, con regiones de AAc formando bloques, debido a la alta reactividad del AAc y la mejor difusión de éste dentro de la película injertada. Así mismo el injerto primero superficial y después en todo el volumen es un hecho comprobado por el aumento de área y espesor, la microscopía electrónica de barrido e indirectamente comprobada por XPS, ya que a mayor injerto el NIPAAm es más abundante en la superficie pero no en el injerto total en el volumen de nuestra base polimérica.

El material puede seguirse estudiando para entender la respuesta a los cambios de pH del medio, debido a la respuesta del AAc a este parámetro de hinchamiento (Hoffman et. Al. 1983), como ya se está desarrollando en un trabajo de tesis. Por otro lado se podría investigar el uso en retención de biomateriales, toda vez que las películas con injertos menores a 40% tienen propiedades mecánicas al tacto aceptables.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Abdel-Ghaffar M. Hegazy E. A., Ahmed M., Dessouki, El-Assy B.; Radiation-induced graft polymerization of acrylic onto fluorinated polymers-II. Graft copolymer-metal complexes obtained by radiation grafting onto poly(tetrafluoroethylene-perfluorovinyl ether) copolymer.; 1991; Radiat. Phys. Chem.; Vol. 38 No. 4; pp. 369-375.
2. Akihiro Oshima, Shigetoshi Ikeda, Hisaaki Kudoh, Tadao Seguchi and Yoneho Tabata; Temperature effects on radiation induced phenomena in Polytetrafluoroethylene (PTFE) – Change of G-value; Radiat. 1997; Phys. Chem. Vol 50 No. & pp. 611-615.
3. Akinay E., Tincer T. ; Radiation grafting of vinyl monomers onto poly(tetrafluoroethylene) powder produced by  $\gamma$  irradiation and properties of grafted poly(tetrafluoroethylene) filled low density polyethylene.; 2001; J. Applied Polymer Science; Vol. 79 pp. 816-826.
4. Brandrup J. and Immergut E. H. Polymer Handbook, Tirad Edition, 1989, A Wiley Interscience Publication,
5. Byeongmoon Jeong, Sung Wan Kim, You han Bae.. Thermosensitive sol-gel reversible hydrogels. 2001; Advanced Drug Delivery Reviews Vol 54, pp 37-51.
6. Byung Chunl Shin, Mu-Shik Jhon, Hai Rang Lee and Soon Hong Yuk, 1998, pH/temperature depend phase transition of an interpenetrating polymer network: Anomalous swelling behavior above lower critical solution temperature., Eur. Polym. J., vol 34 no. 11, pp 1675-1681.g
7. Candan Erbil and A. Sezai Sarac, Description of the turbidity measurements near the phase transition temperature of poly(N-isopropyl acrylamide) copolymers: the effect of pH, concentration, hydrophilic and hydrophobic content on the turbidity; 2002; European polymer Journal; Vol 38 pp 1305-1310.
8. Chapiro A.; Radiation Chemistry of Polymeric Systems, 1962 Interscience Publishers, J. Wiley Sons

9. El-Assay N. B. and Dessouki M.; Radiation initiated Grafting onto fluoto polymer for membrane preparation; 1987; Radiat. Phys. Chem. Vol. 30, No. 4, pp. 237-242.
10. Doston W. A., Polymerization process Modeling, 1996, Edited by Wiley.
11. Guohua Chen & Hoffman Allan S.; Graft copolymers that exhibit temperature-induced phase transitions over a wide rang of pH; 1995; Letters to Nature, vol. 373 5, p 49-52. Hakim M. Verhoeven V., Mcmanus T., Dubé A.
13. Ghanshyam S. Chauhan, Harinder Lal, Swati Mahajan, monica Bansal; Synthesis and characterization of 4-vinyl pyridine-grafted Teflon-PFA film for water technologies; 2000; Journal of polymer Science Part A: Polymer Chemistry; Vol. 38, pp 4506-4518.
14. Gunzler H., Williams A., Handbook of Analytical Techniques, Edited Wiley-VCH, vol II pp. 855-874, 910-917.
15. Gupta B. D. and Chapiro A. Preparation of ion-exchange membranes by grafting Acrylic Acid into pre-irradiated Polymers Films-1. Grafting into polyethylene, 1989; Eur. Polym. J. Vol 265 No. 11, pp 1137-1143.
16. Hegazi E. A., Ishigaki I., Rabie A., Dessouki A., and Okamoto J., Study on Radiation Grafting of Acrylic Acid onto fluorine-containing polymers. II. Properties of Membrane Obtained by Preirradiation Grafting onto Poly(tetrafluoroethylene), 1981, J. of Applied polym. Science, Vol 26, pp. 3871-3883.
17. Hiroshi Sakurai, Masura Shiotani, hidenori Yahiro; Graft copolymerization of methylmetacrylate onto poly (tetrafluoroethylene): an ESR and XPS study on crystallinity dependence; 1999, Radiat. Phys. Chem.; 56 (1999) 309-313.
18. Hoffman A. S., Cohn D., Hanson S. R., Harker L. A., Horbett T. A., Ratner B. D., L. Reynolds O.; Application of Radiation-Grafted Hydrogels as Blood-Cotacting biomaterials, 1983, Radiat. Phys. Chem., 22, 267-283.
19. Ivanov V. S. ; Radiation Chemistry of Polymers. (1992) VSP, Utrecht, p. 271.
20. Iwata H., Oodate M., Uyama Y., Amemiya H., and Ikada Y., 1991, J. Memmbr. Sci. Vol 55, pp 119.
21. Jianzhen Sun et. al.. "Modification of Polytetrafluoroethylene by Radiation-1 Improvement in High Temperature Propierties and Radiation Stability. 1994 Phys. Chem. Vol. 44. No. 6. pp. 655-659
22. Jones M. S. ; Effect of pH on the lower critical solution temperature of random copolymer of N-isopropylacrylamide and acrylic acid ; 1999 ; Eur. Polym. J., 35 (795-801).
23. Kabanov V. Ya., and P. Yu Apel; Use of radiation Grafting in Preparation of Polymer Track Membranes with Temperature Controlled Permeability; 1999; Higt Energy Chemistry, Vol 33 No. 1, pp 19-24.
24. Kabanov V. Ya. Radiation Chemistry of Smart Polymers, 2000, High Energy Chemistry, Vol 34 No. 4, pp 203-211.
25. Katime I. A., Quimica Física macromolecular. 1994, Servicio Editorial del País Vasco, pp. 190-212.
26. Kondo T., Koyama M., Kubota H., Katakai R.; Characteristics of Acrylic Acid and N-Isopropylacrylamide Binary Monomers-Grafted Polyethylene Film Synthesized by Photografting. 1998; J. Appl. Polym. Sci., 67, 2057
27. Makhlis F. A., Radiation Physis and Chemistry of Polymers 1975 pp. 29-40,

29. Morrison R. t., 1976, Química Orgánica, Fondo Educativo Interamericano.
30. Nasef M. M., Saidi H., Nor H. M., Foo O. M.,; Radiation-induced grafting styrene onto poly(tetrafluoroethylene) films, 2000; Polymer International Vol 49, pp. 1572- 1579.
31. Nacem M. El-Sawy & Fakhreia A. Al Sagheer; 1998; Some Investigations on Radiation-grafting of Acrylic Acid onto Poly(tetrafluoroethylene- ethylene) Copolymer Films and its Complex with Copper Salt Solution; Polymer International, Vol. 47 pp 324-330.
32. Nasef M. M.; Effect of solvents on radiation –induced grafting onto fluorinated polymer films; 2001; Polymer International; Vol. 50 PP 338-346.
33. Odian G., 1991. Principles of Polimerization, 3<sup>rd</sup> Edition Ed. Jhon Wiley & Sons Inc. pp 1-37, 469-523.
34. Paul Marx and Malcom Dole, Specific heat of Synthetic High Polymers in Polytetrafluoroethylene, 1955, J. Am. Chem. Soc., Vol 77, pp 4771-4775.
35. Pendilis A.; High –Temperature Solutuion Polymerization of Butyl Acrylate/Methyl Methacrylate: Reactivity Ratio Estimation.; 1999, J. of Applied Polymer Science, Vol. 77, pp. 602-609.
36. Polic A. L.; Duever T. A., Penlidis A.; Casse Studies and Literature Review on the Estimation of Copolymerization Reactivity Ratios; 1997; J. of Polymer Science Part. Apolymer Chemistry, Vol. 36 pp. 813-822.
37. Rabek, J., Experimental Methods in Polymer Chemistry; 1983; A Wiley Interscience Publication, pp 483-486.
38. Ratner B. D., Johnson A. B, Lenk T. J.; 1987; J. Biomed. Mater. Res., 21, 58
39. Reber N., Omichi H., Tamada. M. Wolf A., and Yoshida M., 1995, Nucl. Instrum. Methods Pjhsic, B, vol105 Nos. 1-4, p 275.
40. Sadurni P., Alagon A., Aliev R. Y Burillo G.; Inmovilización de compuestos derivados de biotina en injertos de politetrafluoroetileno; 2000; Memorias del SLAP pp. 339.
41. Salomone J. C., Polymeric Materials Encyclopedic, CRC Press, Boca Raton, 1996 Cap VI pp 375, Cap VII pp 381, 385
41. Senel S., Isik-Yyurusoy B., Cicek H., Tuncel A., 1997, Thermoresponsive isopropylacrylamide-Vinylpyrrolidone Copolymer by Radiation Polimerization, pp 1775-1784.
42. Schild H. G., Poly (N-isopropylacrilamide): Experiment, Theory and Application, 1992, Prog. Polym. Sci. Vol. 17, pp 163-249.
43. Sidorova L. P., Aliev a. D., Zlobin V. B., Aliev R. E., Chalik A. E., Kabanov V. Ya., Modification of Polyethylene by radiation-induced graft polymerization of Acrylic acid, 1986, Radiat. Phys. Chem. Vol. 28, No. 4 pp 407-413.
44. Spinks J. W. T., Woods R. J., Introduction to Radiation Chemistry, 1990, Third Edition, A Wiley Interscience Publication, pp. 95-106.
45. Uchida E., Iwata H., Ikada Y.; 2000; Surface structure of poly(ethylene tterephthalate) film grafted with poly(methacrylic acid); polymer Vol 41 pp. 3609-3614.
46. Wen O. H., Kuroda S., Kubota H.; Temperature-responsive character of acrylic acid and N-isopropylacrylamide binary monomers-grafted celluloses; 2001; Eur. Polym. J., 37, pp 807-813.
47. Woods R. J., Pikaev A. K.; Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing. 1994; John Wiley & Sons, New York, p. 317.

48. Xianzheng Zhang , Renxi Zhuo, Yiyan Yang; Using mixed solvent to synthesise temperature sensitive poly(N-Isopropylacrylamide) gel with rapid dynamics properties, 2002, *Biomaterials*, Vol 23, pp. 1313-1318.
49. Youngjunn Chen, Kang E: T., 2000, Covalent immobilization of invertase onto the surface – modified polyaniline from graft co polymerization with acrylic acid, *Eur. Polym. J.*, vol 36, pp. 2095-2103.
50. Zhao Maolin, HA Hong Fei and Wu Ju Lian, *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 42 Nos. 4-6, pp 919.G