



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**Síntesis y caracterización de copolímeros de injerto binario
PP-g-DMAEMA/PEGMEMA, PE-g-DMAEMA/PEGMEMA
con respuesta a la temperatura y pH, usando radiación gamma**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

INGENIERÍA QUÍMICA - INGENIERÍA EN POLÍMEROS

P R E S E N T A :

M. EN I. ANGEL RAMÓN HERNÁNDEZ MARTÍNEZ

TUTOR:

Dr. EMILIO BUCIO CARRILLO



2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Rafael Herrera Najera
Secretario: Dr. M. Javier Cruz Gómez
Vocal: Dra. Delia López Velázquez
1^{er}. Suplente: Dra. Sofia Guillermina Burillo Amezcua
2^{do}. Suplente: Dr. Emilio Bucio Carrillo

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. Emilio Bucio Carrillo



FIRMA

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

A DIOS, por darme salud y estar a mi lado cada día, tomando las riendas de mi vida y mostrándome el camino a seguir.

A MI ESPOSA ANA LILIA, por estar a mi lado apoyándome en cada decisión tomada, por su impulso en cada cuesta arriba que se ha presentado en los últimos años, por su sonrisa siempre jovial y amable a cada error mío cometido, por su infinita tolerancia a mi intolerancia y mal humor ocasional. Pero sobre todo quiero agradecerle dedicándole este trabajo por las muchas horas de felicidad proporcionadas con su sola presencia.

A MIS PADRES, HERMANOS Y ABUELOS, por estar siempre a la vuelta de la esquina con un buen consejo o con una frase de apoyo.

A LORENZO Y TERESA, por creer siempre en mí y apoyarme con mis primeros estudios profesionales.

A MI SUEGRA, por tener una hija tan hermosa como ella, por las horas de charla en su casa, por la paciencia a mi ensimismamiento y sobre todo por esos deliciosos pasteles que solo ella puede cocinar.

A MIS CUÑADOS Y A MI SUEGRO, por su amistad a pesar de crearme un vago irresponsable que no trabaja.

A MI TUTOR; por su guía y sus consejos; por su ritmo acelerado y celo al trabajo; y por su oficio para hacerme crecer y ayudarme a ser un poco más independiente.

A LA Dra. BURILLO, por ser una dama, amiga y excelente mentor.

A LA UNAM, por mantener siempre sus puertas abiertas y por ser la vía de superación de muchos que como yo, no hubiéramos podido estudiar si esta excelente institución no existiera.

AL CONACyT, por su excelente labor como institución encargada de apoyar e impulsar el desarrollo de jóvenes y no tan jóvenes interesados en la continuidad de sus estudios. Gracias a su programa de becas de postgrado por soportar económicamente mis estudios de Doctorado.

AL POSTGRADO DE INGENIERIA Y A LA FACULTAD DE QUÍMICA, por abrirme sus puertas y darme excelentes horas-clase con los mejores maestros y profesionistas en su campo.



ÍNDICE

INDICE DE FIGURAS.....	4
ABREVIATURAS.....	7
1 RESUMEN.....	8
2 OBJETIVO.....	10
3 HIPOTESIS.....	10
4 ALCANCE.....	10
5 INTRODUCCION.....	11
6 GENERALIDADES.....	14
POLIMEROS.....	14
Copolímero de injerto.....	15
Morfología en los polímeros.....	15
Mecanismos y técnicas de polimerización.....	16
Polimerización por adición, vía radical.....	16
Polímeros “inteligentes”.....	18
Formas físicas de los polímeros inteligentes.....	19
Estímulos externos empleados.....	20
Polímeros sensibles a la temperatura.....	21
Polímeros sensibles al pH.....	21
MATERIALES USADOS.....	23
Sustratos.....	23
Poliétileno (PE).....	23
Polipropileno (PP).....	23
Injertos.....	23
PDMAEMA.....	24
PEGMEMA.....	25
Comportamiento del sistema.....	26
RADIATIVIDAD Y QUÍMICA DE RADIACIONES.....	29
Conceptos básicos.....	29
Unidades de medición.....	30
Tipos de radiación ionizante.....	32
Interacción entre la radiación y la materia.....	33
Procesos primarios.....	36



Procesos Secundarios	36
Cambios inducidos en macromoléculas por la radiación	37
Copolimerización de injerto inducida por radiación	39
Pre-irradiación.....	39
Pre-irradiación oxidativa	40
Irradiación directa	40
Irradiación directa en presencia de vapor	40
Copolimerización de injerto binarios	42
Factores que influyen en un injerto por radiación	42
Efecto de dosis e intensidad de irradiación	43
Rendimiento radioquímico	44
Disolvente	44
Concentración de los monómeros	44
Temperatura de reacción.....	44
Espesor del sustrato	45
MECANISMOS DE REACCIÓN PROPUESTOS	46
7 DESARROLLO EXPERIMENTAL	55
MATERIALES Y REACTIVOS.....	55
REACTIVOS	55
Materiales	55
Preparación de los reactivos y materiales.	56
Síntesis de PE-g-PEGMEMA/DMAEMA y PP -g- PEGMEMA/DMAEMA.....	56
Método directo.....	56
Método de pre-irradiación oxidativa.....	58
CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE INJERTO	58
Espectroscópica Infrarroja (IR)	59
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	60
Análisis Termogravimétrico (TGA).....	61
Medición del modulo de elasticidad.....	61
Determinación de la temperatura crítica de solución	62
Determinación del pH crítico	64
8 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	66
SÍNTESIS	66
Método directo.....	66
PE-g-DMAEMA/PEGMEMA	66
PP-g-DMAEMA/PEGMEMA	68
Método de pre-irradiación oxidativa	71
PP-g-DMAEMA/PEGMEMA en un paso.....	71
CARACTERIZACIÓN	74
Espectro en el infrarrojo	74
PE-g-DMAEMA/PEGMEMA	74
PP-g-DMAEMA/PEGMEMA	75
Análisis Termogravimétrico (TGA)	77
PE-g-DMAEMA/PEGMEMA	77



PP-g-DMAEMA/PEGMEMA	78
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	79
PE-g-DMAEMA/PEGMEMA	79
PP-g-DMAEMA/PEGMEMA	80
Determinación del módulo de elasticidad	81
PE-g-DMAEMA/PEGMEMA	81
PP-g-DMAEMA/PEGMEMA	82
Determinación del estímulo – respuesta.....	84
Método directo.....	84
Respuesta a la temperatura a pH neutro	85
Respuesta al pH.....	87
Pre-irradiación oxidativa.....	89
Respuesta a la temperatura a pH neutro	89
Respuesta al pH.....	90
Respuesta a la temperatura a pH ácidos y básicos.....	91
9 CONCLUSIONES.....	93
BIBLIOGRAFIA.....	95



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Estructura del DMAEMA con agua formando puentes de hidrógeno.....	12
Figura 2A.	PDMEEMA a temperatura menor de LCST	13
Figura 2B.	PDMEEMA a temperatura mayor de LCST	13
FIGURA 3.	Polímeros con diferente constitución	14
FIGURA 4.	Iniciación química.....	17
FIGURA 5.	Iniciación térmica.....	17
FIGURA 6.	Iniciación fotoquímica.....	17
FIGURA 7.	Iniciación por radiación.....	17
FIGURA 8.	Representación de la etapa de propagación	17
FIGURA 9.	Terminación por combianción.....	18
FIGURA 10.	Terminación por desproporción	18
FIGURA 11.	Terminación por transferencia.....	18
FIGURA 12.	Terminación por impurezas.....	18
FIGURA 13.	Hidrogel.....	20
FIGURA 14.	Micelas	20
FIGURA 15.	Interfase modificada	20
FIGURA 15b.	Soluciones conjugadas.....	20
FIGURA 16a.	Pirámide de Estímulos	20
FIGURA 16b.	Pirámide de Respuestas	20
FIGURA 17.	Molécula de DMAEMA.....	24
FIGURA 18.	Molécula de PDMAEMA.....	24
FIGURA 19.	Molécula de PEGMEMA.....	26
FIGURA 20.	Representación esquemática de un injerto	27
FIGURA 21.	Grupos ionizables y sensibles al pH	28
FIGURA 22.	Efecto de la radiación ionizante sobre la materia.....	34
FIGURA 23a.	Efecto fotoeléctrico.....	35
FIGURA 23b.	Efecto Compton.....	35
FIGURA 23c.	Formación de pares.....	35
FIGURA 24.	Procesos primarios en química de radiaciones	36
FIGURA 25.	Procesos secundarios en química de radiaciones	37
FIGURA 26A.	Método directo	41
FIGURA 26B.	Método de pre-irradiación.....	41
FIGURA 26C.	Método de pre-irradiación oxidativa.....	41
FIGURA 27A.	Injerto sucesivo, “varios pasos”	42
FIGURA 27B.	Injerto sumultaneo, “un paso”	42
FIGURA 28.	Molécula del injerto DMAEMA/PEGMEMA en PE por el método directo	53
FIGURA 29.	Molécula del injerto DMAEMA/PEGMEMA en PP por pre-irradiación oxidativa.....	54
FIGURA 30.	Porcentaje de injerto de DMAEMA/PEGMEMA sobre PE en función de la relación de concentraciones de los materiales, disueltos en tolueno, dosis 200 kGy e intensidad 12.9 kGy/h.....	66



FIGURA 31. Porcentaje de injerto de DMAEMA/PEGMEMA sobre PE en función de la dosis de radiación. Concentraciones; 50% tolueno 40% DMAEMA, 10% PEGMEMA, intensidad 12.9 kGy/h.....	67
FIGURA 32. Porcentaje de injerto de DMAEMA/PEGMEMA sobre PP en función de la relación de concentraciones de los materiales, disueltos en tolueno, dosis 200 kGy e intensidad 10.5 kGy/h.	68
FIGURA 33. Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo para diferentes disolventes. Los copolímeros usados fueron del 60% de injerto en peso de DMAEMA en PE.....	69
FIGURA 34. Porcentaje de injerto de DMAEMA/PEGMEMA sobre PP en función de la dosis de radiación. Concentraciones; 50% disolvente, 40% DMAEMA y 10% PEGMEMA, intensidad 10.5 kGy/h.....	70
FIGURA 35. (%) injerto de DMAEMA/PEGMEMA en PP en función de la dosis de radiación, a diferentes tiempos de reacción 20 h () y 5 h (•), 70 °C, concentraciones; 25% PEGMEMA, 25% DMAEMA y 50% tolueno.....	71
FIGURA 36. Rendimiento de injerto de DMAEMA y PEGMEMA en PP, por pre-irradiación oxidativa en función de la temperatura de reacción; 80 kGy (•) y 40 kGy (), 10.4 kGy/h, y 5 h.	72
FIGURA 37. Porcentaje de injerto del sistema binario en PP por pre-irradiación oxidativa en función del tiempo de reacción. dosis: 80 kGy () y 40 kGy (•); a 50°C and 10.5 kGy/h.....	73
FIGURA 38. Espectro FTIR-ATR de PE (A), DMAEMA (B), PEGMEMA (C) y PE-g-(DMAEMA/PEGMEMA) con 70% de injerto (D).....	74
FIGURA 39. Espectro FTIR-ATR de PP, DMAEMA, PEGMEMA y PP-g-(DMAEMA/PEGMEMA) por método directo.....	75
FIGURA 40. Espectro FTIR-ATR de PP, DMAEMA, PEGMEMA y PP-g-(DMAEMA/PEGMEMA) por método de pre-irradiación oxidativa.....	76
FIGURA 41. Curva “TGA” de: PE-g-(DMAEMA/PEGMEMA) 80% de injerto (A), PDMAEMA (B) y PE (C).....	77
FIGURA 42. Curva “TGA” de: PP-g-(DMAEMA/PEGMEMA) 220% de injerto (A), PDMAEMA (B) y PP (C).....	78
FIGURA 43. “DSC” de : PE-g-(DMAEMA/PEGMEMA) 80% de injerto (A) y segundo calentamiento de PE (B).....	79
FIGURA 44. “DSC” de : PP-g-(DMAEMA/PEGMEMA) 220% de injerto.....	80
FIGURA 45. Tensión en función la deformación de PE virgen (A), Injerto 88% 150 kGy (B).....	81
FIGURA 46. Tensión en función la deformación de PP virgen, Injerto 113% e Injerto de 225%, método directo.....	82
FIGURA 47. Hinchamiento en función del tiempo a pH 7. PE virgen (■), PE-g-(DMAEMA/PEGMEMA); 80% de injerto(♦) y 88% de injerto (▲).....	84
FIGURA 48. Hinchamiento (◇) y ángulo de contacto (■) en función de la temperatura, pH 7 y 80% de injerto; para el copolímero de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PE por método directo.....	85
FIGURA 49. Hinchamiento (◇) y ángulo de contacto (■) en función de la temperatura, pH 7 y 400% de injerto; para el copolímero de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PP por método directo.....	86



FIGURA 50. Hinchamiento (◇) y ángulo de contacto (■) en función del pH, Temp. amb. 80% de injerto; para el copolímero de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PE por método directo.....	87
FIGURA 51. Hinchamiento en función de l pH, temp. amb. y 119% de injerto para el copolímero de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PP por método directo.	88
FIGURA 52. Hinchamiento (◇) y ángulo de contacto (■) en función de la temperatura, pH 7 y 220% de injerto; para el copolímero de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PP por pre-irradiación.....	89
FIGURA 53. Hinchamiento en función de l pH, temp. amb. 320% (◇) 220% (■) y 119% de injerto de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PP .por pre-irradiación.	90
FIGURA 54. Hinchamiento en función de la temperatura, pH 3.5 y 320% de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PP por pre-irradiación oxidativa.	91
FIGURA 55. Hinchamiento en función de la temperatura, pH 8 y 220% de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PP por pre-irradiación oxidativa.	92



Abreviaturas

DMAEMA	Metacrilato del dimetilaminoetilo , su acrónimo de acuerdo al idioma inglés es; N,N-dimethylamino ethyl methacrylate (DMAEMA)
HCST	Temperatura crítica alta de solución , su acrónimo de acuerdo al idioma inglés es High Critical Solution Temperature.
LCST	Temperatura crítica baja de solución , su acrónimo de acuerdo al idioma inglés es Low Critical Solution Temperature.
MAA	Ácido metacrílico , su acrónimo de acuerdo al idioma inglés es Methacrylic acid.
PAAc	Poli(ácido acrílico)
PDMAEMA	Poli-metacrilato del dimetilaminoetilo , su acrónimo de acuerdo al idioma inglés es; poli (N,N-dimethylamino ethyl methacrylate) (PDMAEMA)
PE	Poli(etileno) de acuerdo a su nombre tradicional, pero su nombre IUPAC es Poli(metileno)
PEG	Polietilenglicol
PEGMEMMA	Metacrilato del eter metílico del polietilenglicol , su acrónimo de acuerdo al idioma inglés es; poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMEMMA)
PEO	Poli(óxido de etilo)
PET	Poli(tereftalato de etilo) , su acrónimo de acuerdo al idioma inglés es Polyethylene Terephthalate.
PNIPAAm	Poli(N-isopropil de acrilamida), su acrónimo de acuerdo al idioma inglés es; Poly-N-isopropylacrylamide (PNIPAAm)
PP	Polipropileno
UCST	Temperatura crítica alta de solución , su acrónimo de acuerdo al idioma inglés es Upper Critical Solution Temperature.
dps	Decaimientos por segundo
nm	Nanómetros
µm	Micrómetros
4VP	4-vinilpiridina



1 RESUMEN

En el presente trabajo se propuso el injerto de un sistema polimérico interesante; el formado por el copolímero de poli (metacrilato de dimetilaminoetilo) y metacrilato del éter metílico del polietilenglicol, que en base a su nombre en inglés se usarán a partir de este punto y en todo el texto las siglas (PDMAEMA) y (PEGMEMA) respectivamente, para referirse a ellos.

Este sistema ha sido estudiado recientemente y se ha encontrado que dicho sistema polimérico presenta respuesta a la temperatura y al pH. Lo que lo ubica dentro del selecto grupo de materiales llamados “inteligentes”.

Las matrices seleccionadas para realizar el injerto fueron el polietileno de baja densidad (PE) y polipropileno (PP), debido a que presentan buenas propiedades mecánicas y térmicas frente a otros polímeros, además de ser de bajo costo.

No existe hasta el momento una investigación acerca de la síntesis de los copolímeros de injertos PP-g-DMAEMA/PEGMEMA y PE-g-DMAEMA/PEGMEMA, sin embargo el potencial de estos polímeros en diversas aplicaciones demandaban un estudio de esta naturaleza.

Por esta razón, este trabajo se basó en la búsqueda de las condiciones apropiadas para obtener copolímeros de injerto de PP-g-DMAEMA/PEGMEMA y PE-g-DMAEMA/PEGMEMA usando radiación gamma, así como el estudio del comportamiento de los mismos bajo condiciones dinámicas del medio con respecto a la temperatura y el pH.

Se verificó que la síntesis se llevara a cabo, comparando las bandas características de los compuestos en el espectro de infrarrojo. Su comportamiento ante las variaciones de pH y temperatura se analizó utilizando las técnicas de hinchamiento en solución acuosa de los copolímeros de injerto, así como la medición del ángulo de contacto sobre los mismos copolímeros.

Se compararon las temperaturas de descomposición entre los copolímeros de injerto y los sustratos originales de PP y PE, empleando el Análisis Termogravimétrico (TGA)¹. Así como su comportamiento térmico por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)¹, desde una temperatura ambiente hasta temperaturas por debajo de su temperatura de descomposición. Se obtuvieron diagramas de esfuerzo para analizar la conservación o no sobre las propiedades mecánicas de los copolímeros de injerto con respecto a los sustratos de PP y PE.

La aportación de este trabajo de investigación gira en torno de la mejora de las propiedades mecánicas del sistema DMAEMA / PEGMEMA injertándolo en una matriz polimérica de soporte usando radiación gamma; determinación de los valores críticos de pH y temperatura de los nuevos sistemas, así como los estudios de caracterización con técnicas térmicas, mecánicas y espectroscópicas.

¹ Las siglas corresponden al acrónimo en el idioma inglés.



SUMMARY

In this work the radiation grafting of poly(N,N-dimethylamino ethyl methacrylate) (PDMAEMA) and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMEMA) onto polypropylene (PP) and low density polyethylene (PE) films was synthesized. This polymeric system (PDMAEMA / PEGMEMA) has been studied recently and displays answer to the temperature and the pH.

The selected matrices to realize the graft were low density polythene (PE) and polypropylene (PP), because they display good mechanical and thermal properties in front of other polymers, besides being of low cost.

Until today, there is not a research that studies the synthesis of graft copolymers PP-g-DMAEMA/PEGMEMA and PE-g-DMAEMA/PEGMEMA, nevertheless these polymers have excellent potential for diverse applications.

Therefore this work was based on the search of the appropriate conditions to obtain copolymers of graft PP-g-DMAEMA/PEGMEMA and EP-g-DMAEMA/PEGMEMA being used gamma radiation, as well as the study of the behavior of the grafts under dynamic conditions of the media with respect to the temperature and pH.

FTIR-ATR spectra of the starting and modified polymeric films were analyzed to verify that the synthesis would take it finish; comparing the characteristic bands of compounds by the infrared spectra. The temperature and pH behavior of the grafted films were determined by swelling and contact angle.

The graft copolymers decomposition temperatures were determined using a Thermogravimetric Analyze (TGA) and this temperature was compared whit the original matrices of PP and PE. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was performed using a DSC from room temperature to near decomposition temperature. Finally the mechanical properties of graft copolymers were comparing with the substrates of PP and PE.

The contribution of this work turns about; the improvement of the mechanical properties of grafts of DMAEMA/PEGMEMA onto PP and PE, using gamma radiation; determination of the new material critical pH and temperature and in the studies of thermal, mechanical and spectroscopy characterization.



2 OBJETIVO

Determinar las condiciones de síntesis de un copolímero de injerto del PDMAEMA / PEGMEMA sobre una matriz polimérica de PE y PP, el cual presente respuesta a estímulos externos como pH crítico y temperatura baja crítica de solución, además de poseer buenas propiedades mecánicas para poder ser aplicado en diversos campos tales como; el biotecnológico, industrial y farmacéutico.

3 HIPOTÉISIS

Es posible obtener un material con excelentes propiedades térmicas y mecánicas; que presente respuesta a la temperatura en un intervalo de 40 a 80 °C, así como un pH crítico, a través de la síntesis de un copolímero de injerto que contenga PDMAEMA y PEGMEMA, usando radiación gama.

4 ALCANCE

El presente trabajo esta orientado únicamente a la síntesis por radiación gamma del copolímero de injerto por el método de irradiación directa y pre-irradiación de PDMAEMA / PEGMA sobre PP y PE; y al estudio de las condiciones de injerto como dosis, concentración de reactantes, temperatura y tiempo de reacción. Así como la caracterización mediante:

- Infrarrojo (FTIR-ATR),
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC),
- Análisis termogravimétrico (TGA),
- Hinchamiento límite.
- Determinación del pH crítico por hinchamiento y ángulo de contacto.
- Determinación de la temperatura crítica de solución por hinchamiento y ángulo de contacto. (LCST)¹

Para que posteriormente este conocimiento se pueda utilizar y darle un aprovechamiento aplicado en la industria.

¹ Las siglas corresponden a su acrónimo en el idioma ingles; “Low Critical Solution Temperature”.



5 INTRODUCCIÓN

El hombre siempre está en busca de lo novedoso: nuevo conocimiento, fuentes de energía, tendencias culturales o políticas, nuevos materiales, etc. Lo importante para él, es satisfacer sus necesidades.

Bajo esta tónica, existe en el mercado mundial una variedad considerable de materiales poliméricos que cubren diversas necesidades. Muchos de estos materiales son de origen natural, es decir que otros seres vivos los sintetizan y el hombre los extrae para su uso, otros en cambio son de origen industrial, sintetizados por el hombre para un uso específico.

En este contexto la polimerización de injerto resulta una importante herramienta para modificar las propiedades iniciales de un polímero, tales como: propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, térmicas, químicas o propiedades mucho más específicas como; permeabilidad, adherencia, hidrofiliidad, etc., esto se logra introduciendo algunos grupos funcionales y cadenas poliméricas completas [1].

La copolimerización de injerto no es otra cosa que la adición de energía a una mezcla polimérica para romper ciertos enlaces y crear otros nuevos, dando origen a un material polimérico nuevo. La forma en la cual se adiciona dicha energía determina el nombre de la técnica.

La vía más común para sintetizar un copolímero de injerto es la vía química, sin embargo otra vía para la copolimerización es el uso de radiación ionizante, la cual funge como iniciador en el proceso de copolimerización, creando radicales libres. El uso de radiación ionizante tiene la ventaja de no requerir de otros agentes iniciadores o catalizadores.

En el caso del grupo de trabajo de Macromoléculas del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la UNAM, se ha venido trabajando fuertemente desde finales del siglo pasado en la síntesis y caracterización de nuevos materiales poliméricos usando radiación gamma y de electrones; si bien es cierto que los copolímeros de injerto pueden y son obtenidos por métodos químicos, también es cierto que el uso de radiación de energía ionizante presenta algunas ventajas que se discutirán en posteriores capítulos.

En este grupo de trabajo, al igual que otros grupos de corte internacional, se ha trabajado en la síntesis de materiales poliméricos a partir del DMAEMA [2]. Actualmente se sabe que el polímero del DMAEMA presenta temperatura crítica baja de solución (que por su nombre en inglés se denomina LCST) en el intervalo de 38 – 40 °C [3]. Esto significa que a temperaturas menores a la LCST el polímero presenta un comportamiento hidrofílico; es decir que presenta interacciones electrostáticas *atractivas* para formar puentes de hidrógeno, (se disuelve con facilidad en agua o en soluciones acuosas), sin embargo a temperaturas superiores a la LCST el polímero presentará un comportamiento predominantemente hidrofóbico; es decir que presenta interacciones electrostáticas *repulsivas* para formar puentes de hidrógeno, (forma micelas en disoluciones acuosas y precipita), este proceso es totalmente reversible lo que le ha dado un gran valor científico e industrial para aplicaciones en campos como la biotecnología, inmovilización de biocompuesto, liberación controlada de fármacos, desarrollo de biosensores, análisis químico o clínico, catálisis enzimática, etc.

El DMAEMA genera puentes de hidrógeno entre la parte de COO y la parte de la amina terciaria, con los hidrógenos de las moléculas del agua [4], Fig.1.

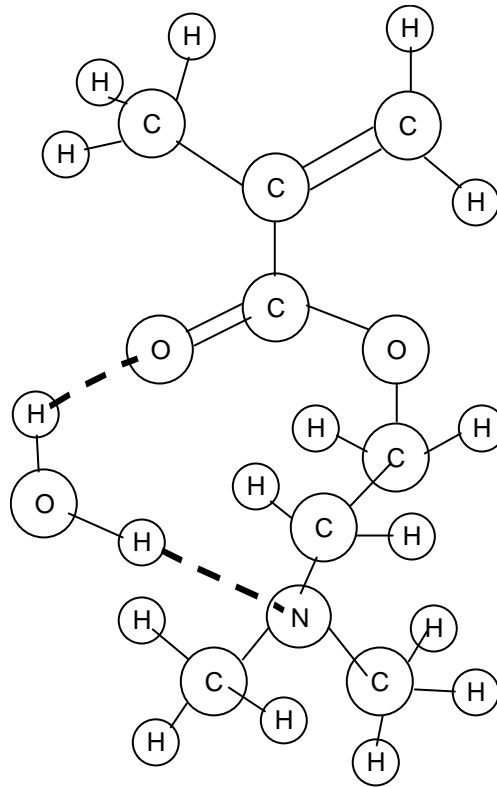


FIGURA 1. Estructura del DMAEMA con agua formando puentes de hidrógeno.

Los polímeros del DMAEMA conservan esta propiedad de formar puentes de hidrógeno por que siguen existiendo las partes hidrofílicas carbonilo – amina. Pero al verse modificada su estructura de monómero a macromolécula y existir la cercanía entre carbonos similares, existe competencia entre uniones de las partes afines a los puentes de hidrógeno (partes hidrofílicas) y las partes afines a unirse a lo similar (partes hidrofóbicas), esta competencia es totalmente energética.

En el PDMAEMA se ven favorecidas las uniones hidrofílicas cuando el medio está por debajo de la LCST y se favorecen las uniones hidrofóbicas cuando el medio está a temperaturas superiores a la LCST. Por lo que a temperaturas superiores de la LCST se dice que predominan las interacciones intramoleculares y se presenta la precipitación. (Fig. 2A y 2B)

Este equilibrio electrostático se puede cambiar modificando la estructura del polímero, por ello otros grupos de trabajo han intentado sintetizar copolímeros, agregando cadenas de polímeros de óxido de etileno (PEO), polímeros de etilenglicol (PEG) o cualquier otra cadena de polímero que presente LCST [5], para alterar el valor de la LCST. Los resultados hasta ahora obtenidos han sido buenos, sobre todo si se considera que se ha logrado acercarse a una LCST de 36 °C que es la temperatura del cuerpo

humano sano, lo cual es excelente para aplicaciones de liberación controlada de fármacos. Todos los trabajos de copolímeros de injertos realizados en el grupo de macromoléculas del ICN-UNAM han logrado modificar la LCST original. Pero no se había encontrado un sistema copolimérico que variara la LCST dentro de un intervalo amplio de temperaturas dependiendo de la relación en masa de los materiales involucrados.

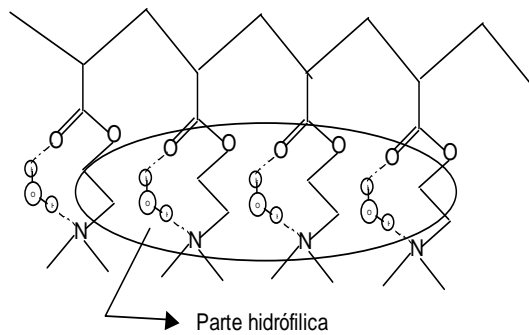


FIGURA 2A. PDMEMA a temperatura menor de LCST

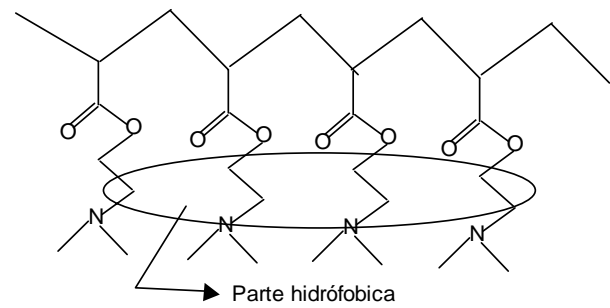


FIGURA 2B. PDMEMA a temperatura mayor de LCST

Un trabajo reciente demostró que la combinación DMAEMA / PEGMEMA si presenta LCST dentro de un intervalo amplio de temperatura, no se ha reportado hasta este momento ningún otro sistema copolimérico con esta característica. El copolímero de DMAEMA/PEGMEMA puede presentar una LCST, dependiendo de la relación masa del PEGMEMA desde un valor de 46 a 71 °C a pH 7, y en un rango de 35 a 64 °C a pH 10, este sistema se ha logrado obtener químicamente en forma de copolímero [6]. En la sección dedicada a los “materiales usados” se describirá con mayor detalle al PEGMEMA, por convenir así a una estructura adecuada del texto.

Resulta atractivo el intentar sintetizar este mismo copolímero en forma de copolímero de injerto y utilizando energía ionizante en lugar del método químico ya que existe la posibilidad de mejorar algunas propiedades mecánicas, logrando un material más interesante.

En el ICN-UNAM se ha venido trabajando con gran éxito en la técnica de injertar un polímero o un copolímero en una matriz polimérica con buenas propiedades mecánicas como; el PP, el PE, etc. Esta experiencia que posee el grupo de macromoléculas comandado por la Dra. Burillo y el Dr. Bucio da la certeza de poder encontrar las condiciones de síntesis de un copolímero de injerto de DMAEMA/PEGMEMA injertado en una matriz polimérica que le dé buenas propiedades mecánicas. Esta es la aportación del presente trabajo: sintetizar un copolímero de injerto de DMAEMA/PEGMEMA en una matriz polimérica que presente buenas propiedades mecánicas y que posea una LCST dentro del rango de 40 a 70 °C.



6 GENERALIDADES

POLIMEROS

Una clasificación de los polímeros con base en su forma constitutiva los divide en homopolímeros si están constituidos por la misma unidad monomérica y en heteropolímeros si están constituidos por dos o más unidades monoméricas. Los heteropolímeros también son conocidos con el nombre genérico de copolímero [1, 7-11].

Los copolímeros a su vez, se dividen en: copolímeros alternados, copolímeros en bloque, copolímero al azar y en copolímeros de injerto (Fig. 3). Estos surgen de la polimerización de dos o más monómeros de estructura química diferente. Los copolímeros, normalmente presentan propiedades diferentes a los monómeros originales y a sus respectivos homopolímeros [7, 11, 13]. Las propiedades, es decir la naturaleza del copolímero estará determinada por:

- La naturaleza propia de los monómeros que lo conforman
- Las concentraciones relativas de los monómeros presentes
- De la estructura resultante del copolímero

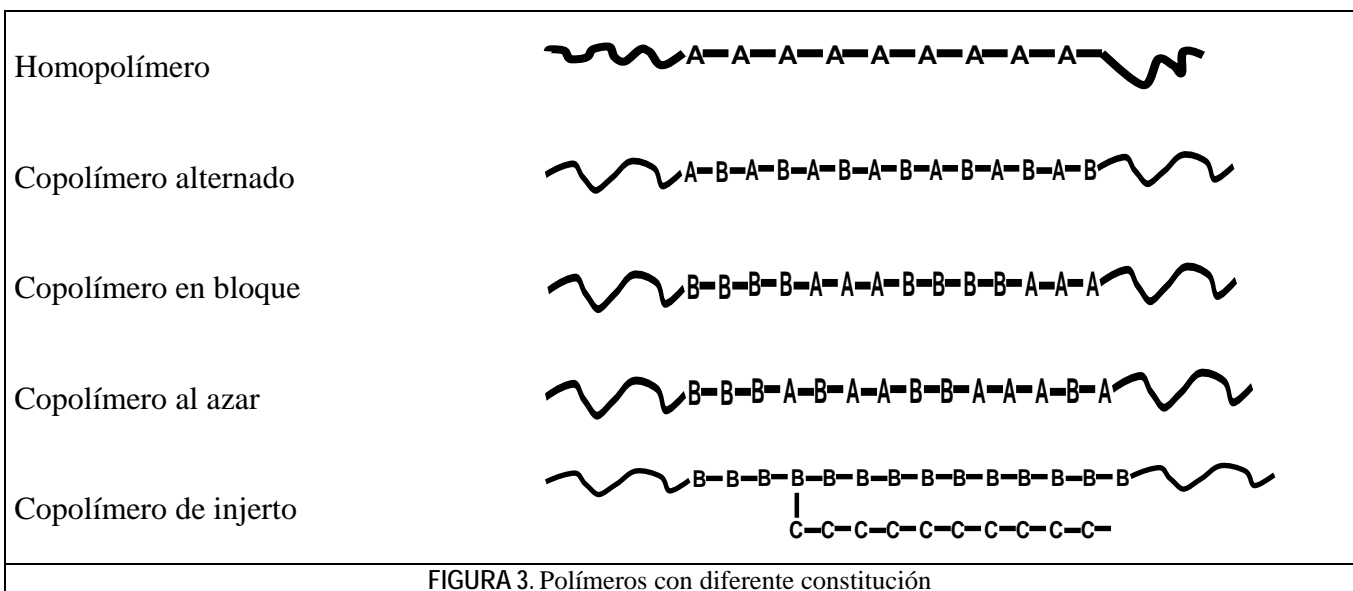


FIGURA 3. Polímeros con diferente constitución



Copolímero de injerto

Las ramificaciones o injertos pueden ser cadenas de una sola unidad monomérica; homopolímero o un copolímero del tipo: Alternado, en bloque o estadístico. La nomenclatura indicada para estos polímeros es la siguiente [7]: poli(B-g-C), donde “B” es la unidad monomérica de la cadena principal, “C” es la unidad monomérica de la ramificación y “g” proviene del vocablo inglés “graft” que significa injerto.

La copolimerización de injerto es prácticamente la unión de dos macromoléculas de estructura regular, lo que da como resultado largas secuencias de monómeros con la peculiaridad de ser ramificados. La probabilidad de obtener este tipo de arreglo en cualquier otro copolímero es muy baja.

La forma de obtener un copolímero de injerto es generando sitios activos a lo largo de una molécula polimérica llamada comúnmente “matriz polimérica”, estos sitios activos serán atacados posteriormente por más de un monómero. Este proceso sucede normalmente por vía de radicales libres que se inicia por la extracción de un átomo de hidrógeno para formar al radical.

Morfología en los polímeros

Los polímeros en estado sólido pueden presentar morfología cristalina o amorfa dependiendo de la intensidad de las fuerzas intermoleculares y de la facilidad interna existente para formar estructuras regulares y ordenadas, llamadas cristales. Sólo existen dos opciones para las cadenas macromoleculares al acomodarse en una estructura sólida; se empaquetan en forma ordenada formando zonas cristalinas o se entrelazan de forma anárquica constituyendo zonas desordenadas denominadas matrices amorfas [1].

Este empaquetamiento es al azar dependiendo del método y condiciones de polimerización, pero en la mayoría de los casos en un mismo material sólido coexisten ambas morfologías. Por esta razón las zonas cristalinas son discontinuas, encontrándose dispersas en la matriz amorfa del sólido. Estas zonas cristalinas se visualizan como agrupaciones ordenadas de tramos de cadenas macromoleculares que quedan paralelas unas a otras, seguidas de grandes imperfecciones, a estas zonas se les llaman cristalitas. La suma de las masas de todas las cristalitas divididas entre la masa neta del sólido se denomina grado de cristalinidad.

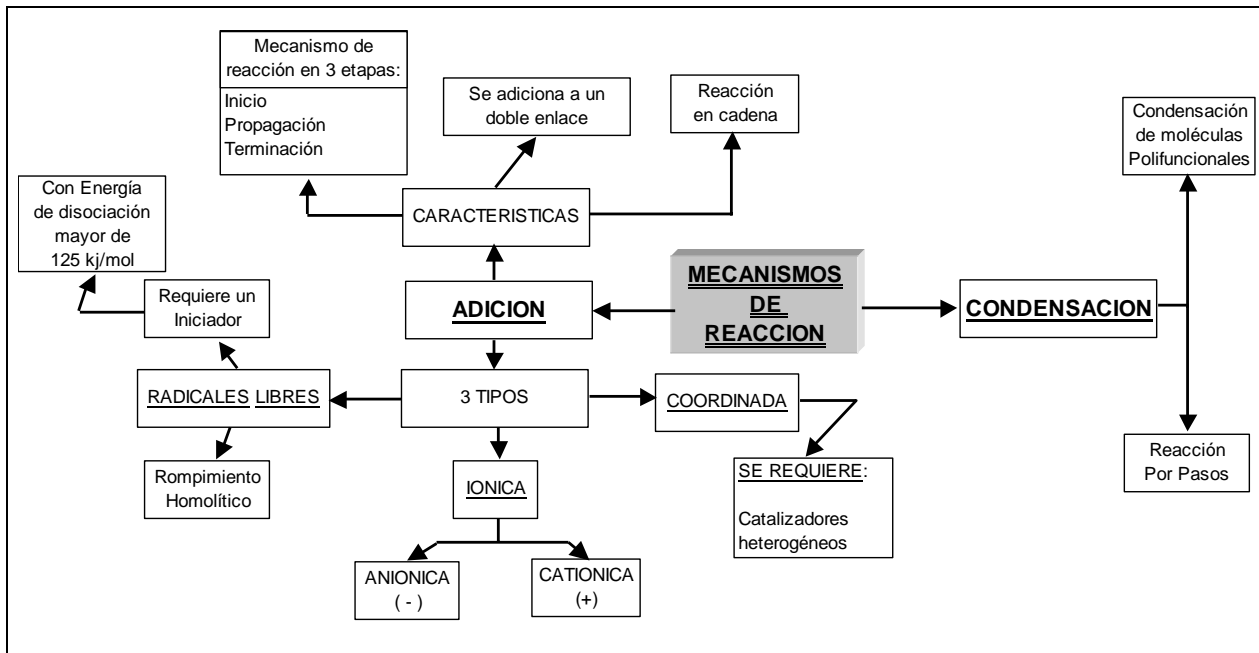
El injerto de un monómero o copolímero sobre una matriz polimérica se da con mayor facilidad en la parte amorfa de la matriz, debido esto a dos factores primordiales; en la parte amorfa existe mayor espacio para la difusión del material por injertar y también las fuerzas intermoleculares son más débiles debido a la distancia existente entre moléculas.



Mecanismos y técnicas de polimerización

Polimerización por adición, vía radical

Los mecanismos en este trabajo, se refieren al camino químico que sigue la polimerización. En estos términos podemos usar la clasificación propuesta por Carothers y Flory en dos grupos conocidos como; polimerización de adición y de condensación o, como algunos autores la manejan, polimerización en cadena y por etapas [7 – 13]. Para entender de forma rápida esta clasificación ver el mapa conceptual 1.



MAPA CONCEPTUAL 1. Mecanismos de polimerización

En este trabajo nos interesa la parte de polimerización por adición y de ésta, la vía por radicales libres.

La polimerización por adición, en cualquiera de sus tres vías, (por radicales, iónica o coordinada), tiene tres etapas bien definidas

- Iniciación
- Propagación
- Terminación



La etapa de iniciación y la forma en la que se da la adición define el tipo de polimerización por adición; La adición por vía de radicales se inicia por una reacción de adición entre el monómero y un radical libre (R^*), el cual se puede general de la descomposición de un iniciador (I), térmicamente, con fotones o con energía ionizante (radiación).

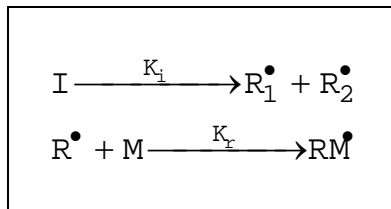


FIGURA 4. Iniciación química

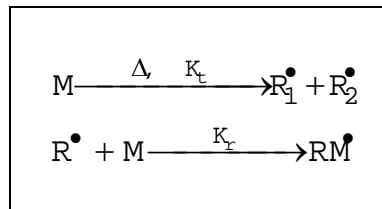


FIGURA 5. Iniciación térmica

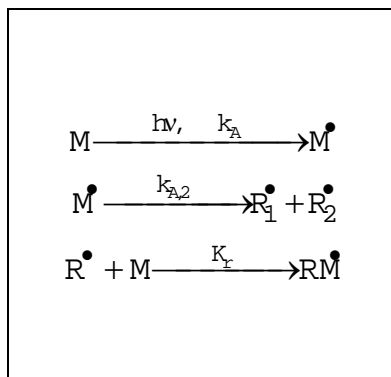


FIGURA 6. Iniciación fotoquímica

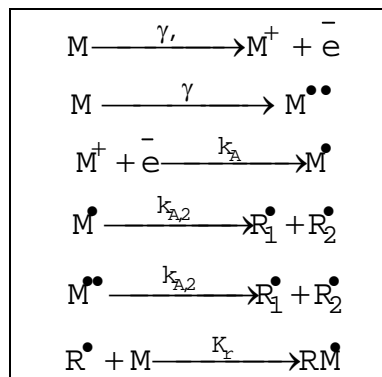


FIGURA 7. Iniciación por radiación

Una vez que esta reacción sucede se genera el primer eslabón del polímero, que es un monómero-radical e inicia la etapa de propagación donde se van añadiendo monómeros al monómero-radical formado en la etapa anterior.

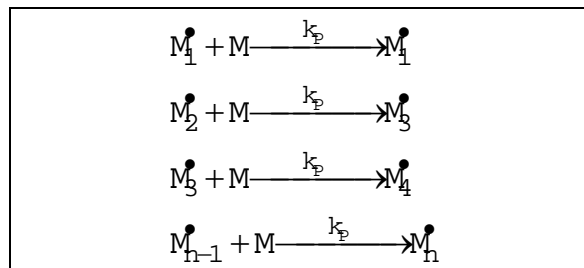


FIGURA 8. Representación de la etapa de propagación

La etapa de propagación es una reacción en cadena, por eso mucho autores llaman a este método como “polimerización por cadena”. La propagación debe terminar por algún mecanismo y este se conoce como terminación y se pueda presentar por 4 razones principales como se ve en las Figuras (9 – 12).

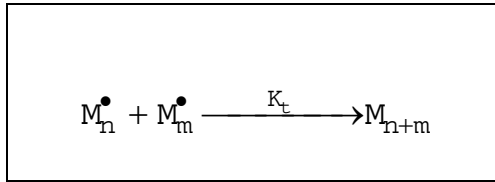


FIGURA 9. Terminación por combinación

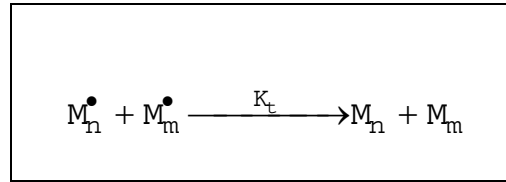


FIGURA 10. Terminación por desproporción

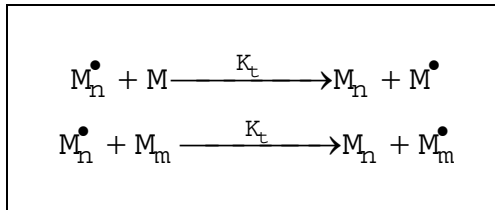


FIGURA 11. Terminación por transferencia

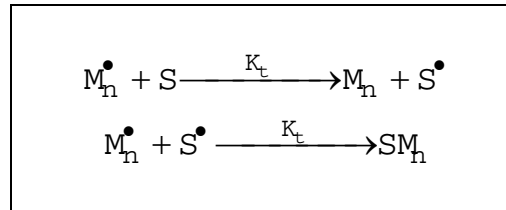


FIGURA 12. Terminación por impurezas

Polímeros “inteligentes”

Los polímeros inteligentes son materiales poliméricos capaces de presentar cierto cambio reversible físico o químico (que no implique formación o rompimiento de enlaces primarios), como respuesta ante un estímulo externo, también de naturaleza química o física como; la luz, el calor, el cambio de pH, la radiación, un campo eléctrico, etc. [14, 15].

Estos materiales sufren cambios en su conformación pasando de un estado normal a otro estado temporal ante un cambio en su medio, manteniendo este estado conformacional mientras el estímulo dure.

Ya sea en solución; donde la macromolécula está rodeada por moléculas pequeñas de disolvente o en estado líquido; donde está en medio de cadenas similares, la molécula de polímero está en continuo movimiento debido a su energía térmica, tomando muchas conformaciones diferentes. [13] Este comportamiento puede verse disminuido ya sea enfriando el polímero fundido (el efecto es de disminución en la energía interna), o restringiendo el movimiento molecular introduciendo fuerzas de atracción entre las cadenas cuando se encuentra en solución diluida. Este es el principio que se usa con la mayoría de los polímeros inteligentes, en donde las fuerzas intermoleculares son inducidas o aumentadas por algún cambio en el medio o estímulo externo.

Un término mucho más apropiado para estos materiales es el de “polímeros con respuesta a estímulos externos”, pero en esta parte usaremos el termino “inteligente” por su simplicidad.



Formas físicas de los polímeros inteligentes

Los polímeros con respuesta a los estímulos se han venido usando en las siguientes formas físicas:

- Hidrogeles
 - Permanentes
 - Reversibles
- Micelas
- Interfaces modificadas
- Soluciones conjugadas

Los hidrogeles son estructuras tridimensionales que poseen la capacidad de absorber grandes cantidades de algún disolvente, a esta capacidad se le llama capacidad de hinchamiento; los hidrogeles permanentes conservan su estructura tridimensional aún después de alcanzar su máximo hinchamiento, mientras los hidrogeles reversibles son aquellos que después de hincharse pierden su estructura tridimensional para formar soluciones. Ambos hinchan ante un estímulo externo, por ejemplo aumento de temperatura. Pero una vez que desaparece dicho estímulo recuperan su forma física original[17].

Las micelas son materiales que ante algún cambio de su medio tienen como respuesta la formación de pequeñas agrupaciones polímero – polímero y una vez que regresa el medio a su estado original estas agrupaciones se disuelven en el seno del disolvente predominando las interacciones disolvente – polímero. Hay ocasiones que resulta difícil diferenciar entre un hidrogel reversible y las micelas.

Las interfaces modificadas (o superficies modificada) son polímeros que se forman con una matriz y una macromolécula inteligente, como un polímero de injerto. Que presentan respuesta en la interfase sólido – líquido presentando estado de encendido – apagado que les permite ser buenos candidatos para dos usos; para modular el diámetro de poro de una matriz porosa como puertas responsivas de la temperatura, y controlar la permeabilidad de las superficies no porosas de la matriz. Las interfases modificadas pueden cambiar su comportamiento de hidrofílico a hidrofóbico ante el cambio en su medio.

Las soluciones conjugadas son polímeros que pueden cambiar su grado de solubilidad como respuesta ante un estímulo externo, esto lo logran extendiendo su cadena polimérica para formar disoluciones o contrayéndola para formar un precipitado (Fig. 13, 14 y 15).

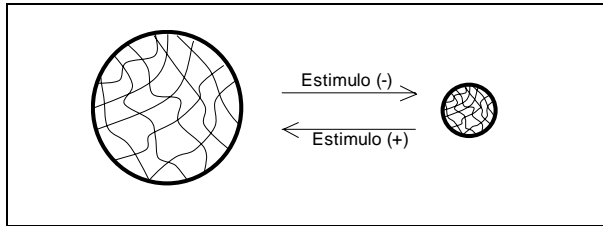


FIGURA 13. Hidrogel

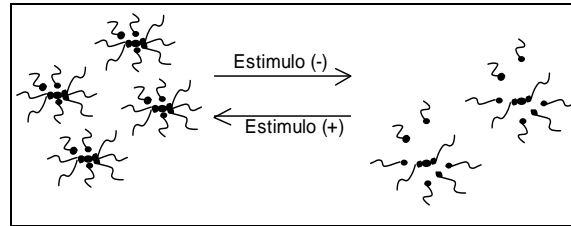


FIGURA 14. Micelas

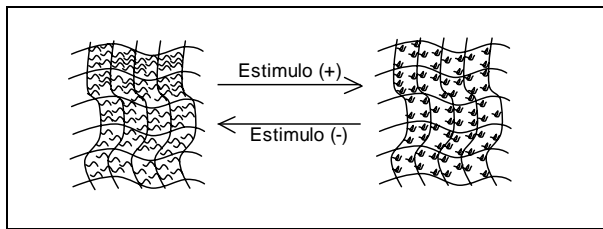


FIGURA 15. Interfase modificada

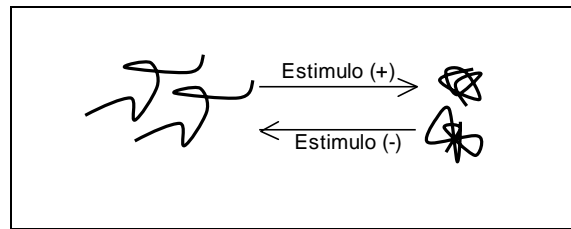


FIGURA 15B. Soluciones conjugadas

Estímulos externos empleados

Se han encontrado monómeros cuyos polímeros responden a diversos estímulos externos, como ya se mencionó líneas antes, estos estímulos son aquellos que logran introducir grandes fuerzas capaces de generar cambios conformacionales, a continuación se presenta un listado de los estímulos hasta ahora encontrados. (Figura 16)

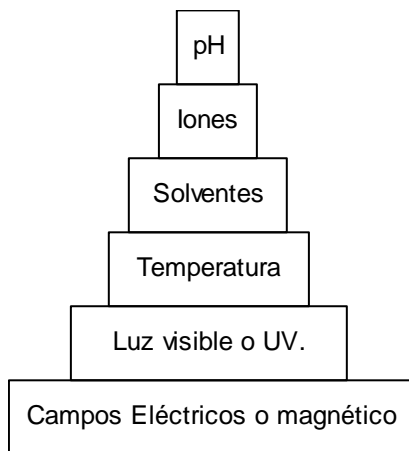


FIGURA 16A. Pirámide de Estímulos

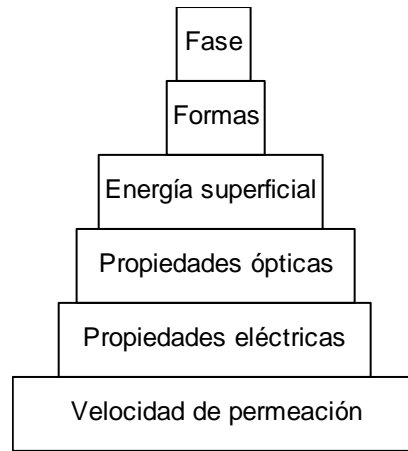


FIGURA 16B. Pirámide de Respuestas

Los estímulos mostrados en la Figura 16a pueden provocar los cambios escritos en la Figura 16b a través de cualquiera de los siguientes mecanismos:

- Intercambio de iones
- Ionización o neutralización
- Repulsión atracción ión – ión
- Ruptura o formación de puentes de hidrógeno
- Aparición o inhibición de movilidad entre las cadenas



De todos los estímulos hasta ahora encontrados, en este trabajo en particular nos enfocaremos en dos; la temperatura y el pH [17].

Polímeros sensibles a la temperatura

La temperatura ha resultado el estímulo más utilizado en sistemas o polímeros sensibles debido a que este parámetro es fácil de medir y controlar. Una de las características de los polímeros sensibles a la temperatura es la presencia de una temperatura crítica de solución [15, 17].

La temperatura crítica de solución es la temperatura a la cual la fase homogénea del polímero y de la solución cambia a una fase heterogénea según su valor. Si la solución del polímero presenta una sola fase debajo de una temperatura específica y a temperaturas mayores el polímero se separa del disolvente, se dice que este polímero tiene una “temperatura crítica baja de la solución” o LCST por sus siglas en inglés (aquí la formación de una o dos fases depende también de la concentración del polímero). Pero si el comportamiento es inverso, es decir; que a una temperatura determinada coexisten el polímero y el disolvente en una sola fase y una vez que la temperatura comienza a descender el polímero se separa del disolvente y se forman dos fases, entonces se dice que el polímero presenta una “temperatura crítica alta de solución” o HCST¹ por sus siglas en inglés.

Por razones meramente históricas, en la mayoría de los textos se usa más UCST² que HCST. Esto se debe a que experimentalmente la forma de encontrar estos puntos críticos es graficando concentración de polímero diluido contra temperatura, y la UCST forma una meseta en la parte superior de la gráfica por eso se le nombra; “temperatura crítica de solución de la parte superior”.

Los casos notables de polímeros sensibles a la temperatura son el PNIPAAm cuyo monómero es la N-isopropilacrilamida y el PDMAEMA, ambos polímeros tienen un LCST, en el cual experimenta una transición de fase reversible del volumen causada por la transición conformacional elíptica a una conformación de glóbulo. [18]

Polímeros sensibles al pH

Estos polímeros poseen grupos ionizables capaces de aceptar o donar protones como respuesta a un cambio en el pH del medio. El punto en el cual una pequeña variación en el pH causa una ionización dramática en ciertos grupos se llama pKa, o dicho de otra forma; el grado de ionización depende del pKa del grupo ionizable y al disminuir el grado de ionización disminuye la magnitud de las fuerzas electrostáticas de repulsión entre cadenas del mismo polímero, lo que provocará su eventual contracción [11, 19].

El cambio en la carga neta de los grupos colgantes ionizables causa una alternación del volumen hidrodinámico de las cadenas del polímero, causando una contracción en la cadena polimérica. Esta

¹ Siglas de acuerdo a su nombre en inglés; High Critical Solution Temperature.

² Siglas de acuerdo a su nombre en inglés; Upper Critical Solution Temperature.



transición se explica por la presión osmótica ejercida por las contra-partes iónicas móviles que neutralizan las cargas del polímero. Hay dos tipos de materiales que presentan respuesta al cambio de pH en el medio; poliácidos débiles y polibases débiles.

El grupo colgante ácido representativo de poliácidos es el grupo carboxílico. Los poliácidos débiles tales como poli(ácido acrílico) (PAAc) aceptan los protones en el pH ácido y liberan protones en pH neutro y básico. Por otro lado las polibases como la 4-vinilpiridina son protonadas a pH básico y se ionizan positivamente a pH neutro o ácido. [20]

En el caso del PDMAEMA existe un grupo amina en sus cadenas laterales y por lo tanto ganan protones en condiciones ácidas y los pierden en medios básicos. El PDMAEMA tiene los grupos hidrofóbicos más largos en el extremo del grupo de la amina, que causa interacciones hidrofóbicas fuertes en medios alcalinos. El PDMAEMA experimenta una precipitación cerca de pH 7.5 debido a una desprotonación de grupos amino, seguido por las interacciones moleculares hidrofóbicas.



MATERIALES USADOS

Sustratos

Polietileno (PE)

Es el polímero más comercializado y popular del mundo. Normalmente se emplea en la manufactura de bolsas de almacén, frascos de champú, juguetes, etc., es una materia prima barata de bajo valor comercial, pero también puede llegar a ocuparse como material especial para la fabricación de chalecos a prueba de balas. Esta versatilidad se debe a su estructura física, como se revisó en el capítulo anterior, puede presentar cadenas lineales o ramificadas.

Polipropileno (PP)

Es PP al igual que el PE es un termoplástico semicristalino debido a su grupo colgante no puede presentar cadenas lineales, es inerte y totalmente reciclable como el PE. Presenta bajo costo, baja densidad, dureza, resistencia térmica y química, pero es más rígido y quebradizo que el PE.

Estructuralmente es un polímero vinílico, similar al PE pero con un grupo metilo unido a uno de sus carbonos. Existe en tres formas isoméricas:

- Isotáctica
- Sindiotáctica
- Atáctica

La forma atáctica, por su configuración es completamente amorfa, presentando pocas aplicaciones. La forma isotáctica presenta la distribución más regular de las tres formas, lo que le da una cristalinidad alta, entre 70 y 80%, es la forma más comercial del PP en la actualidad. Y por último la forma sindiotáctica presenta una cristalinidad baja, lo cual la convierte en la forma más elástica del PP, pero también el menos resistente.

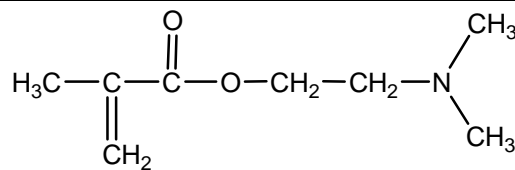
Injertos

En este trabajo en particular se obtuvieron injertos de DMAEMA y de PEGMEMA. El primer monómero forma un polímero (PDMAEMA) cuya importancia radica en tener respuesta a la temperatura y al pH. Esta respuesta se basa en la habilidad de aumentar o disminuir su afinidad con el agua en un valor determinado de temperatura (LCST) o de pH, (llamado pH crítico), el PEGMEMA puede presentar una respuesta a la temperatura, reportada en el artículo de Fuornier alrededor de 75 °C,

pero lo más interesante es que puede ocasionar un cambio en el valor de la LCST y del pH crítico del PDMAEMA[6].

PDMAEMA

El PDMAEMA (Fig. 18) es un material polielectrolito catiónico (poli-base) que presenta respuesta a la temperatura y al pH, por tal motivo se ha estudiado últimamente y se han sintetizado varios sistemas con este polímero “inteligente”. Los valores de su temperatura crítica (LCST) se encuentra entre 38 – 40 °C en condiciones neutras o básicas y un pH crítico cerca de 7.5, debido a una desprotonación de sus grupos amino. Ambos valores; LCST de 38 y pH crítico de 7.5 tienen cercanía con los valores típicos del cuerpo humano y por este motivo el DMAEMA (Fig. 17) ha interesado tanto, por que presenta potenciales aplicaciones en el campo de la biomédica.



N,N-(dimetilamino)etil metacrilato

FIGURA 17. Molécula de DMAEMA

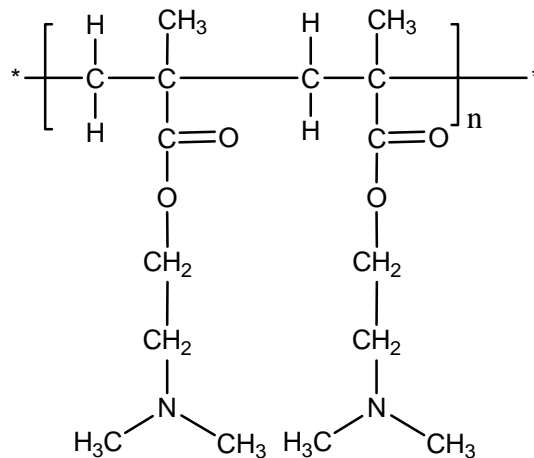


FIGURA 18. Molécula de PDMAEMA

El DMAEMA ha sido objeto de múltiples investigaciones en forma de homopolímero y copolímero pero en la mayoría de los casos se ha trabajado en forma de micelas o soluciones conjugadas, pero existen relativamente, pocos trabajos del DMAEMA como injertos en sustratos [17].



Analizando la molécula del DMAEMA y de su respectivo homopolímero el PDMAEMA, se observa que este material es sensible a la temperatura y al pH de acuerdo a lo descrito en la sección anterior y que podemos revisar en tres partes:

1. El DMAEMA posee un grupo amino y un grupo carboxilo los cuales son capaces de formar puentes de hidrógeno en un medio acuoso, es decir es un material hidrofílico.
2. Pero estos mismos grupos presentan carácter polar, por un lado la amina es un grupo con carácter catiónico y el carboxilo es un grupo de carácter aniónico, por lo que el PDMAEMA presentará cargas atractivas entre sí a lo largo de sus cadenas, es decir es un material con grupos hidrofóbicos
3. Por último, ambos grupos (la amina y el carboxilo) son grupos sensibles al pH y presentarán respuesta ante un cambio de pH del medio.

Con lo anterior se puede entender su comportamiento, queda claro que su respuesta a la temperatura LCST se debe a los puntos 1 y 2, ya que existe siempre un equilibrio entre las fuerzas hidrostáticas hidrofílicas e hidrofóbicas y que la energía agregada al sistema en forma de calor inclina la balanza hacia un lado o hacia el otro.

PEGMEMMA

Otra clase de sistemas que presentan alguna respuesta a las variaciones de temperatura en el medio, se basa en los copolímeros del poli(etilenglicol) (PEG) y ácido metacrílico (MAA). Estos sistemas se han investigado como hidrogeles macroscópicos, como injertos y como copolímeros de bloque [5]. Estos copolímeros pueden formar puentes de hidrógeno entre el ácido y el éter, así como asociaciones hidrofóbicas llegando a ocasionar el derrumbamiento de las macromoléculas en presencia de agua bajo condiciones ácidas, volviéndose insolubles.

La mayor parte de estos estudios se han centrado en la respuesta del pH de estos copolímeros, pero también se ha encontrado que presentan respuesta a la temperatura. [5, 21] Por ejemplo, Klier encontró que un gel ligeramente reticulado que contenía un cociente del 80:20 del PEG con respecto a las unidades de MAA presentaba respuesta alrededor los 15 °C.

El PEGMEMMA es un polímero que presenta en su estructura un grupo metacrilato y una cadena larga de unidades PEG, formando un éter al final de la cadena (Fig. 19). Los segmentos PEG presentes en esta molécula se caracterizan principalmente por ser hidrofóbicos, biodegradables y biocompatibles, pero los grupos carboxilo y éter poseen carácter hidrofílico [22].

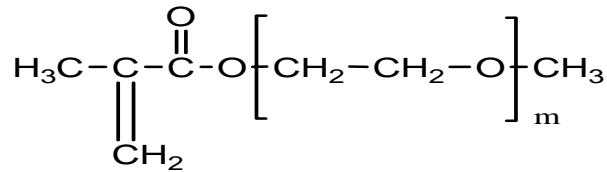


FIGURA 19. Molécula de PEGMEMA

El PEGMEMA en diversos estudios ha presentado termo – respuestas, se ha encontrado que la temperatura a la cual responden depende del largo de la cadena formada por los grupos PEG [6, 21, 22 y 23]. Este polímero existe comercialmente con diferentes largos de cadena y los más comerciales son PEGMEMA300, PEGMEMA500 y el que se uso en este trabajo el PEGMEMA1100. Donde el PEGMEMA 1100 contiene 1,100 unidades de polietilenglicol.

Janevieve [5] estimó que para el PEGMEMA1100 la temperatura crítica debería ser mayor a los 95 °C, mientras que para el PEGMEMA500 encontró una temperatura crítica de 87.1 °C, consistentes con los valores reportados por Nwankwo que encontró temperaturas de 102 y 83.5 °C respectivamente.

Comportamiento del sistema

Es vital entender como funciona el mecanismo de hinchamiento y colapso en los materiales orgánicos que presentan respuesta a cambios de pH y temperatura. Y esto se puede entender desde dos foros del conocimiento, el primero es la explicación fisicoquímica del fenómeno y el segundo más atractivo es explicándolo como un equilibrio de fuerzas hidrofóbicas e hidrofílicas.

Empecemos por lo básico: Un polímero de injerto como los obtenidos durante este trabajo son, una forma de materia sólida y delgada, es decir una película de “plástico” el cual se conforma por dos partes (Fig. 20). El soporte o matriz es responsable de su forma física y de sus propiedades mecánicas, en nuestro caso se usó PP y PE. El injerto o injertos, los cuales son responsables de sus propiedades sensibles a cualquier cambio, en nuestro caso fueron DMAEMA y PEGMEMA.

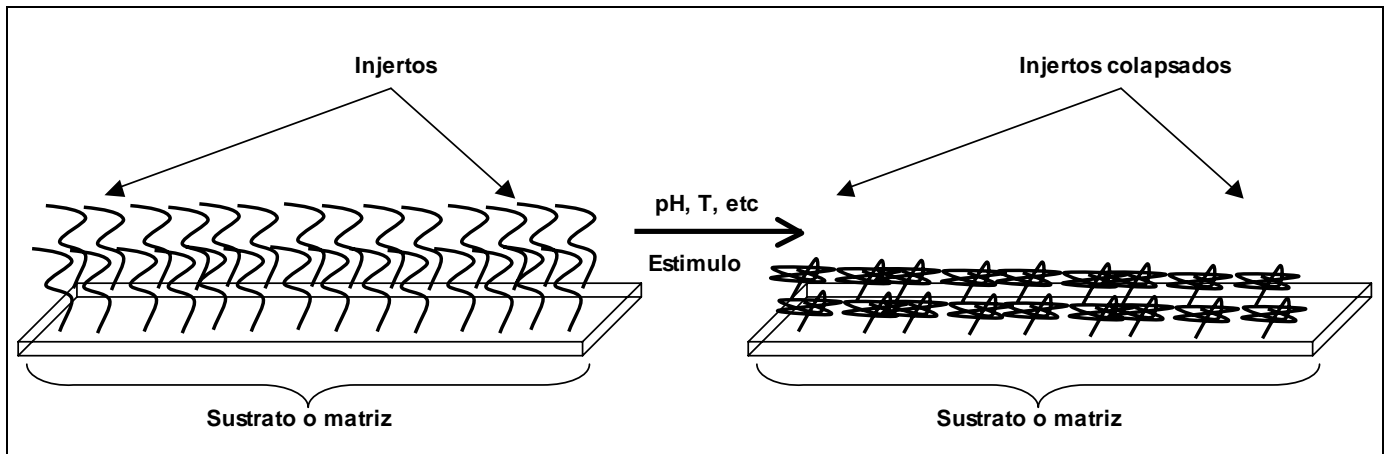


FIGURA 20. Representación esquemática de un injerto

Estas películas se encuentran sumergidas en un medio acuoso en el cual el líquido impide que los injertos colapsen sobre la superficie, mientras que los injertos impiden que el líquido fluya libremente [24 y 25].

Desde el punto de vista físico-químico, este es un fenómeno que se presenta cuando el líquido entra en contacto con el polímero injertado e intenta disolverlo; siempre y cuando sean químicamente compatibles, el líquido solvatará a las macromoléculas del polímero intentando separarlas unas de otras. Macroscópicamente esto provocará el hinchamiento progresivo del polímero, pero este proceso tiene un límite (hinchamiento límite), ya que el polímero forma una sola entidad tridimensional unida por enlaces covalentes [12, 26, 27]. Esto es la descripción de un proceso sencillo de solvatación que se explica termodinámicamente por el cambio de energía libre de mezclado (proceso de disolución) y la energía libre elástica (la cual impide el rompimiento de la red polimérica).

$$\Delta G_{\text{total}} = \Delta G_{\text{mez}} + \Delta G_{\text{elast}}$$

En el caso de injertos puros (no hay un solo entrecruzamiento entre las cadenas) la energía libre elástica (ΔG_{elast}) tiene un valor de cero y alcanza su máximo valor cuando el número de entrecruzamientos es el máximo posible, pero aquí ya entraríamos en el terreno de los hidrogeles [28]. En el estado de hinchamiento límite se alcanza el equilibrio por lo que $\Delta G_{\text{total}} = 0$, quedando para el caso específico de los injertos la siguiente ecuación;

$$\Delta G_{\text{mez}} = \Delta H - T\Delta S$$

En el caso de los injertos como el PDMAEMA que posee grupos funcionales ionizables (Fig. 21) [15], reciben el nombre de injertos polielectrolíticos ionizables. Para este tipo de materiales las ecuaciones anteriores resultan una mala aproximación por que existen otros factores que afectan su grado de hinchamiento [29], al menos se debe incluir un término más para considerar estos factores.

$$\Delta G_{\text{tot}} = \Delta G_{\text{mez}} + \Delta G_{\text{elast}} + \Delta G_{\text{ion}}$$



Donde ΔG_{ion} representa la contribución debida a la presencia de los grupos ionizables en el polímero de injerto sobre su grado de hinchamiento [26]. El grado de ionización de un grupo funcional determinado es función del pH del medio y por lo tanto el grado de hinchamiento máximo para un polímero de injerto depende de:

- pH del medio hinchante
- Fuerza iónica de la solución (a su vez depende de la concentración de sales del medio)
- Densidad de entrecruzamiento (ν)
- Parámetro de Flory – Huggins de interacción líquido – Polímero (χ)

Sin embargo, para muchos redactores de artículos, los tres tipos de contribuciones descritas hasta este punto, no son suficientes para el explicar el comportamiento sensible de los polímeros polielectrolíticos [24 y 25]. Tanaka fue uno de los primeros en mencionar la importancia de considerar las interacciones hidrofóbicas al igual que los enlaces por puente de hidrógeno que se forman entre el disolvente y los polímeros sensibles, para explicar su comportamiento. En este aspecto no se ha logrado más que una explicación descriptiva sin tanto desarrollo matemático sobre el tema.

Grupos aniónicos	Grupos catiónicos
-COO ⁻	- N ⁺
- OPO ₃ ⁻	- NH ⁺
- OPO ₃ ²⁻	- NH ₂ ⁺
- OSO ₃ ⁻	- NH ₃ ⁺
- SO ₃ ⁻	- NRNH ₂ ⁺
- OCS ₂ ⁻	- NR ₂ H ⁺
- PO ₃ ²⁻	- NR ₃ ⁺
PO ₂ ²⁻	- S ⁺
- SiO ₂ ²⁻	- P ₋ ⁺

FIGURA 21. Grupos ionizables y sensibles al pH



RADIATIVIDAD Y QUÍMICA DE RADIACIONES

Conceptos básicos

La radiactividad fue descubierta en 1896 en el laboratorio de Henri Becquerel como consecuencia del descubrimiento de los rayos X por Röntgen. Pero el término no apareció sino hasta 1897, en una publicación de Pierre y Marie Curie. A partir de ese momento las radiaciones, los materiales y sus aplicaciones han venido siendo estudiadas en diferentes disciplinas científicas. Una de estas disciplinas es la química de radiaciones, la cual estudia los efectos químicos producidos sobre la materia a causa de la radiación ionizante [30].

Se dice que la materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares o energía electromagnética, sin masa ni carga. Siendo el decaimiento radiactivo el proceso de degradación que sufren los núcleos al perder partículas o fotones de forma espontánea y al azar.

Las radiaciones que puede emitir un núcleo son de 4 principales especies:

- Partículas alfa (α)
- Partículas beta (β)
- Neutrones
- Rayos gamma (γ)

En términos generales; los isótopos de los elementos más pesados (número atómico mayor a 82), emiten partículas alfa para conseguir su estabilidad, las cuales se forman por 2 unidades en carga y 4 en masa. Mientras que los elementos con exceso de protones tienden a emitir positrones (β^+) y los elementos con exceso de neutrones emiten partículas β^- . La emisión de neutrones tiene lugar durante un evento de fisión nuclear.

Los rayos gamma son emisiones electromagnéticas similares a los rayos X, la luz o las ondas de radio o microondas, pero los rayos gamma poseen una longitud de onda mucho menor y en consecuencia mucha mayor energía. El proceso por el cual un núcleo emite un rayo gamma es llamado transición isomérica, dejando al núcleo con el mismo número atómico y de masa pero con un nivel inferior de energía.



Unidades de medición

El número de núcleos radiactivos que decaen por unidad de tiempo es llamado rapidez o velocidad de desintegración, también llamada actividad o radiactividad y sus unidades de medición son:

- El Curie
- El Rutherford
- El Becquerel

El curie (Ci) que se define como la cantidad de material radiactivo que sufre 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo, lo cual equivale a 1 gramo de radio [30].

Mientras que el Rutherford (rd), mucho menos usado que el curie se define como la cantidad de material radiactivo que sufre 10^6 desintegraciones por segundo. Resultando por tanto que 1 Ci sea igual a 3.7×10^4 rd.

Por su parte, el Becquerel (Bq) se define como la cantidad de material radiactivo que sufre 1 desintegración por segundo. Resultando por tanto que 1 Ci sea igual a 3.7×10^{10} Bq.

En cambio para cuantificar el grado e intensidad de la radiación se usan dos conceptos de dosis, al menos en química de radiaciones:

Dosis de absorción

Dosis de exposición

La dosis de exposición da radiación fotónica es el Roentgens (R). En donde 1 R es la cantidad de rayos X o gamma (con una energía de partícula de más de 3MeV) que pasa continuamente a través de 1 cm^3 de aire seco atmosférico en condiciones normales de presión y temperatura (0.001293 g) que genera 2.08×10^9 pares de iones.

En un gramo de aire 1 R corresponde a 87.7 erg ó 5.5×10^{13} eV.

En unidades internacionales 1 R corresponde a 2.58×10^{-4} C/kg.

La dosis de absorción ionizante (D) es la energía absorbida de la radiación ionizante por unidad de masa de material y sus unidades son el rad y el Gray.

Donde el rad es la dosis de radiación que resulta de la absorción de 100 ergios por gramo de material. En este supuesto a iguales intensidades de radiación en un campo dado pueden proporcionar diversas cantidades de energía por gramo de diferentes materiales, de acuerdo a su densidad [30].

El Gray es la unidad en el sistema métrico internacional que representa la cantidad de radiación absorbida que disipa 1 julio de energía por kilogramo de material. Derivado de esto tenemos que:

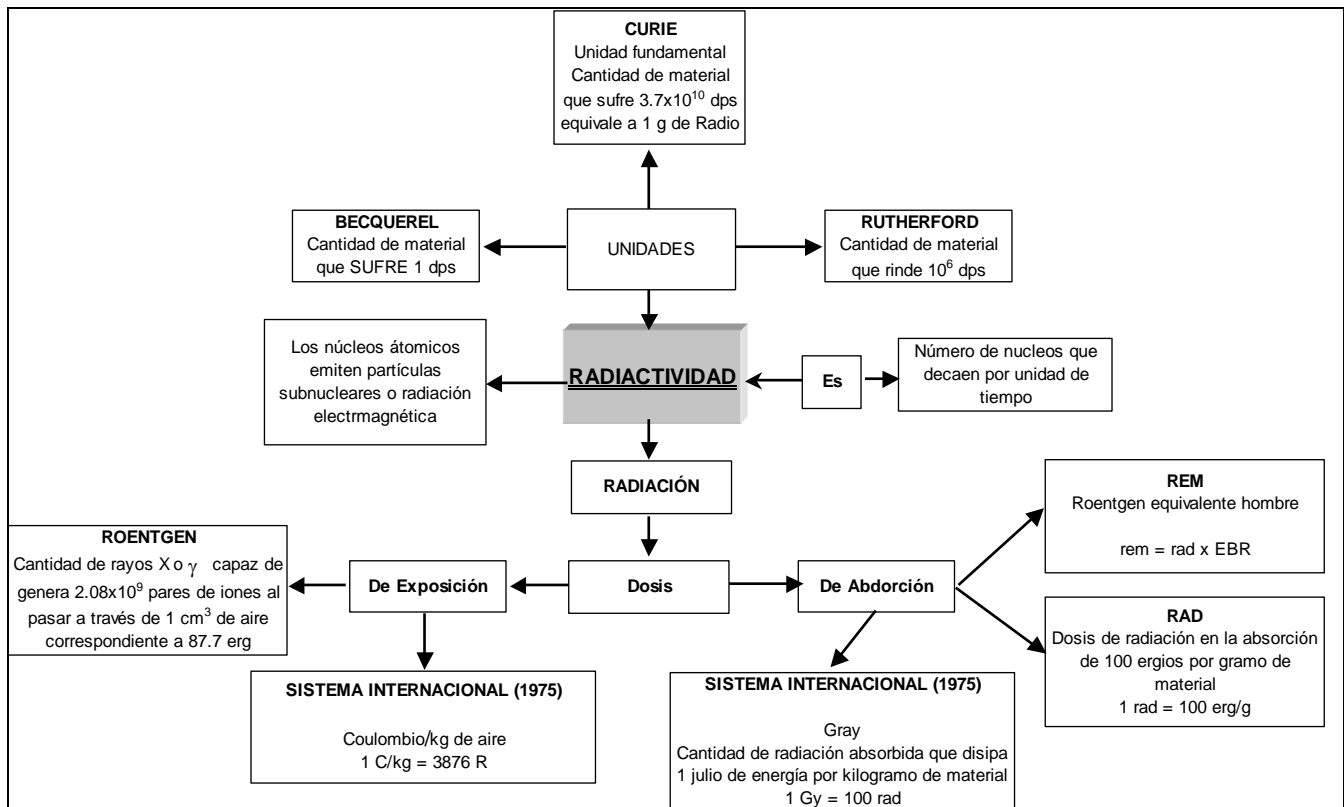


1 Gy es igual a 1 J/kg
1 Gy es igual a 6.24×10^{15} eV/g
1 rad es igual a 0.01 Gy

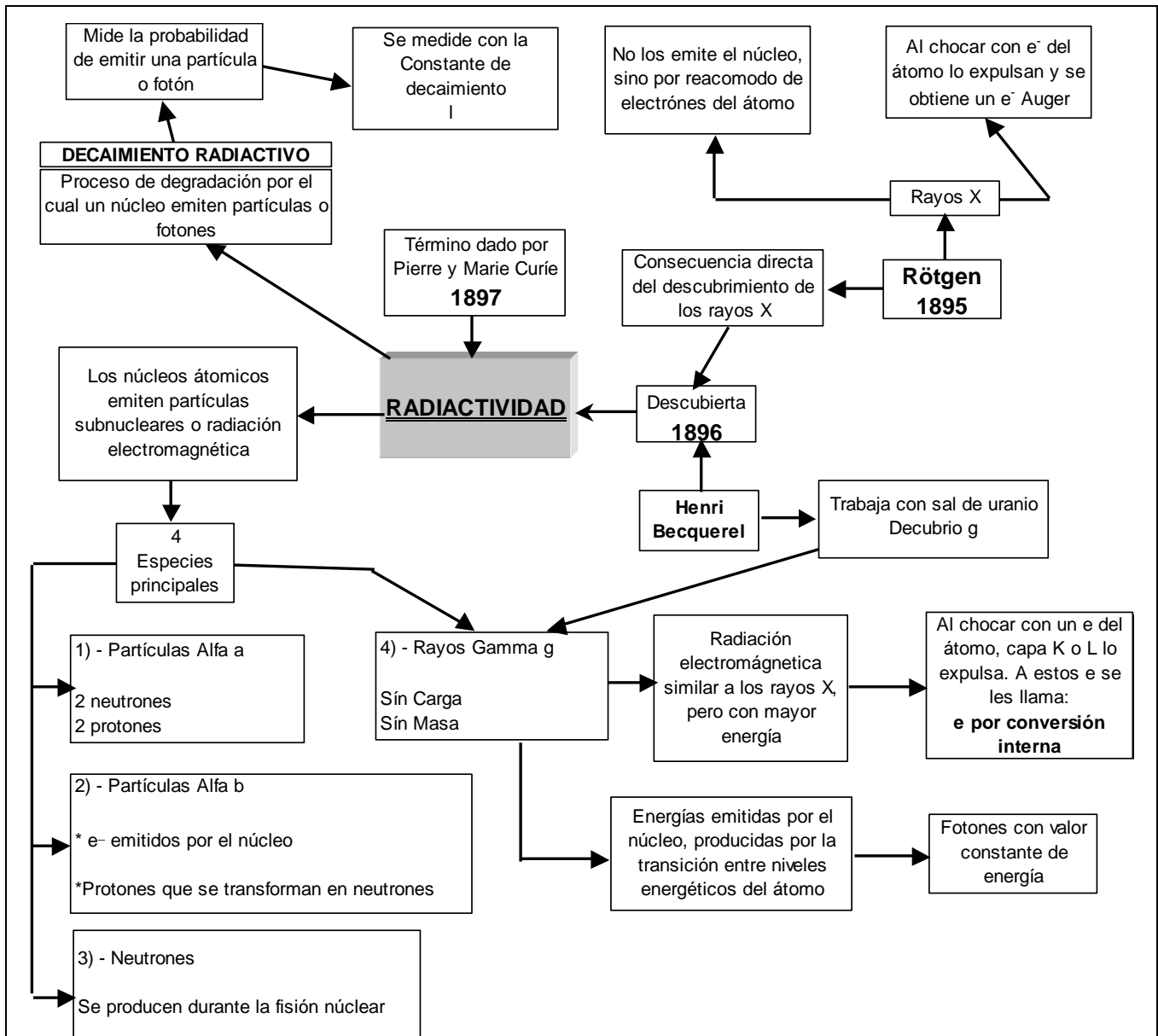
Debido al nivel de energía requerido para romper los enlaces de las moléculas, el rango de dosis usada en química de radiaciones en polímeros es de 10 a 10^6 Gy.

Otra unidad comúnmente usada es la “intensidad de dosis absorbida”, la cual representa la velocidad a la cual la energía es transferida a un material por medio de radiación. La unidad en el S. I. Es el Gy/s.

Lo anterior y un poco más de información puede verse en los dos mapas conceptuales siguientes:



MAPA CONCEPTUAL 2. Unidades de radiación



MAPA CONCEPTUAL 3. Conceptos básicos sobre radiactividad

Tipos de radiación ionizante

Las radiaciones ionizantes o de alta energía se dividen en forma general en dos tipos:

- Radiación fotónica
- Radiación corpuscular



Las radiaciones fotónicas, también llamadas radiaciones electromagnéticas usadas en química de radiación son los rayos X y los rayos gamma. En el estudio o síntesis de polímeros se usan radiaciones del orden de 10^3 a 10^6 eV [31].

En el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM se cuenta con un irradiador tipo “Gammabeam 651 PT” de MDS Nordion. INC. El cual usa una fuente móvil de Cobalto 60 en barras.

Interacción entre la radiación y la materia

La radiación ionizante recibe su nombre del hecho de que al entrar en contacto con la materia, interactúa con ésta, causando ionización o excitación. La ionización ocurre cuando hay energía suficiente para romper enlaces químicos sacando al electrón de la nube, quedando éste libre y dando origen a un par iónico. Mientras que la excitación ocurre cuando la energía ocasiona que un electrón salte a un nivel de energía u orbital superior, esto es similar a lo que sucede con la fotoquímica.

La principal diferencia entre la química de radiaciones y la fotoquímica está en la ausencia de selectividad para absorber la radiación ionizante. Un fotón de rayos gamma excede por mucho la energía de los enlaces químicos en los monómeros y polímeros, debido a esto es imposible evitar que el fotón interactúe con un electrón o con un enlace químico. Por lo tanto los parámetros de la estabilidad energética de los enlaces en estos compuestos no son criterios confiables para predecir la dirección que tomarán las transformaciones en la materia debido a la radiación de alta energía. Como consecuencia de esto, cuando un material es expuesto ante una radiación de alta energía, la absorción es independiente de su naturaleza y la energía absorbida es directamente proporcional al número total de electrones por unidad de volumen de la sustancia sometida a la radiación.

Por otro lado, como resultado de la interacción entre los electrones expulsados de los átomos o de las moléculas en el proceso de ionización primaria, se forman interacciones secundarias con los átomos y las moléculas de la materia que no habían experimentado la ionización primaria. Esto conforma una distribución irregular de las partículas activas a lo largo del material irradiado. Esta es la principal diferencia entre la radiación con altas energías y la fotoquímica [31].

Desde un punto de vista físico la interacción entre la materia y las altas energías depende de la energía del fotón y del número atómico del elemento. De la dependencia de estos dos factores (Fig. 22), uno de los siguientes efectos puede prevalecer sobre los demás:

- Efecto fotoeléctrico
- Efecto Compton
- Formación de pares

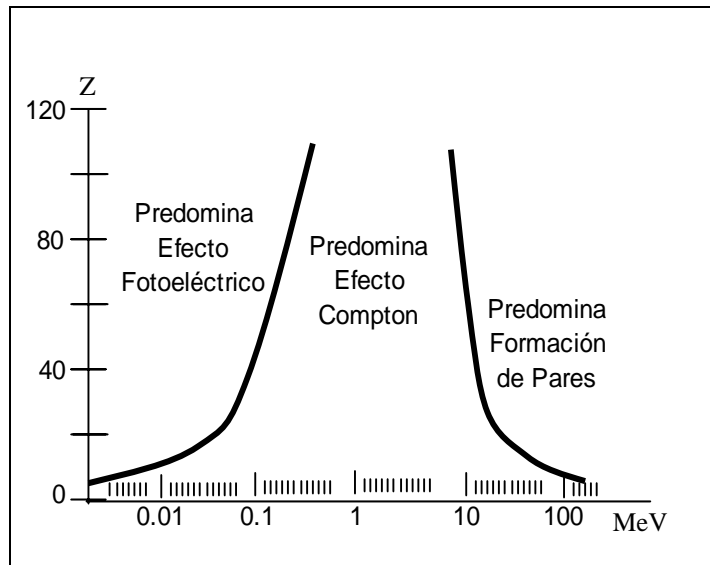


FIGURA 22. Efecto de la radiación ionizante sobre la materia

El efecto fotoeléctrico o la absorción fotoeléctrica; es el proceso de interacción predominante a bajas energías. En este proceso el fotón lleva una energía baja, caracterizada por su longitud de onda (λ) o por número de onda (η), apenas suficiente como para liberar un electrón de algún átomo con cierta energía cinética.

Energía del fotón:
$$E_{\lambda} = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Energía cinética del electrón liberado (fotoelectrón):
$$E_{\epsilon} = h\nu - E_b$$

Donde E_b es la energía de amarre del electrón liberado, esta es la energía necesaria para romper la interacción electronegativa entre el núcleo del átomo y su electrón. Es evidente que el efecto fotoeléctrico solo puede ocurrir cuando $E_{\epsilon} > E_b$.

El fenómeno se presenta con mayor frecuencia entre los electrones de las capas interiores, capa K o L y cuando esto sucede el fotoelectrón deja en su posición original una vacante que debe ser ocupada, por lo que se da lugar a un reacomodo interno de los electrones restantes del átomo. Este reacomodo comienza por la ocupación de la vacante por un electrón de la capa externa vecina (capa de mayor energía), como resultado de este proceso se genera la emisión de un rayo X por la diferencia de energía. Este rayo X tiene posibilidad de golpear algún electrón externo el cual puede ser liberado, este tipo de electrones reciben el nombre de electrones Auger [31, 32].

El efecto Compton; en este fenómeno la energía del fotón que golpea a un electrón es mayor que en el efecto fotoeléctrico, también tiene mayor frecuencia entre los electrones de orbitales exteriores en donde la energía de amarre entre el átomo y el electrón es baja. En este proceso la energía del fotón no es absorbida en su totalidad por lo que se genera un fotón secundario de menor energía, la energía del



fotón secundario puede interactuar con electrones de otro átomo dando cabida al efecto fotoeléctrico o a un nuevo efecto Compton, dependiendo de la energía del fotón.

$$\text{Energía del fotón primario: } E_{\lambda,1} = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{Energía del fotón secundario: } E_{\lambda,2} = E_{\lambda,1} - (E_b + E_c)$$

Donde E_b sigue siendo la energía de amarre del fotoelectrón y E_c es la energía cinética del mismo.

El efecto “formación de pares”; en este proceso se presenta conversión de masa a energía y viceversa de acuerdo a la ley de Einstein, $E = mc^2$. Cuando un fotón con energía superior a 1.02 MeV pasa cerca de un núcleo puede interactuar con este, desapareciendo y siendo remplazado por un par de partículas β , una negativa β^- (electrón) y otra positiva β^+ (positrón) con energía característica de 0.51 MeV cada una. Los fotones que poseen energías superiores a 1.02 MeV reparten su excedente entre e^- y e^+ como energía cinética, no necesariamente en forma equitativa pero para fines prácticos se considera una repartición energética igualitaria. La energía cinética que adquieren las dos partículas se puede expresar de la siguiente forma:

$$\text{Energía del fotón: } E_{\lambda} = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{Energía cinética ganada: } E_{K,e^-,e^+} = \frac{1}{2} (E_{\lambda} - 2mc^2) = \frac{1}{2} (E_{\lambda} - 1.02\text{MeV})$$

El positrón viaja con esta energía cinética hasta que interactúa con un electrón para aniquilarse mutuamente generando dos fotones de 0.51 MeV cada uno, este evento se conoce como aniquilación de pares. El electrón que se forma al igual que los electrones liberados por los dos procesos anteriores viajan colisionando y generando ionización, perdiendo así su energía cinética hasta que son frenados lo suficiente como para unirse a un átomo.

La formación de pares es típica en los elementos pesados y la importancia de sus efectos en química de radiaciones para polímeros es generalmente de poca importancia [30, 31, 32].

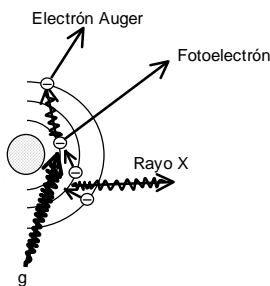


FIGURA 23A. Efecto fotoeléctrico

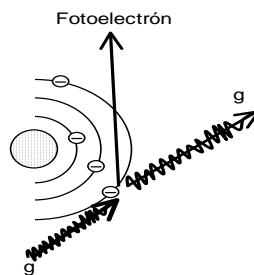


FIGURA 23B. Efecto Compton

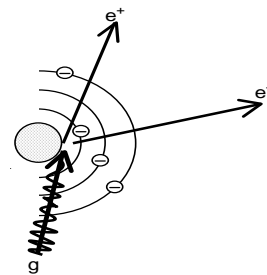


FIGURA 23C. formación de pares



Cuando los rayos gamma interactúan con la materia transmiten su energía a esta última, teniendo lugar los efectos fotoeléctricos, Compton y formación de pares tal y como se ha descrito. Estos efectos dan inicio a diversos procesos en donde existen cambios químicos importantes para la química de radiaciones, estos procesos se dividen en dos grupos, primarios y secundarios dependiendo de quien o que les dé origen.

Procesos primarios

Los procesos primarios son interacciones de la radiación con la materia que dan como resultado ionización o excitación de las moléculas con el consecuente rompimiento de enlaces químicos. Las moléculas excitadas son aquellas que adquieren un exceso de energía grande, pero no suficiente como para generar un rompimiento de enlaces; este exceso de energía puede ser electrónica, rotacional, vibracional, térmica, etc., con alta probabilidad de ser transmitida a otras moléculas, conduciendo a subsecuentes actos de excitación o de ionización de moléculas vecinas.

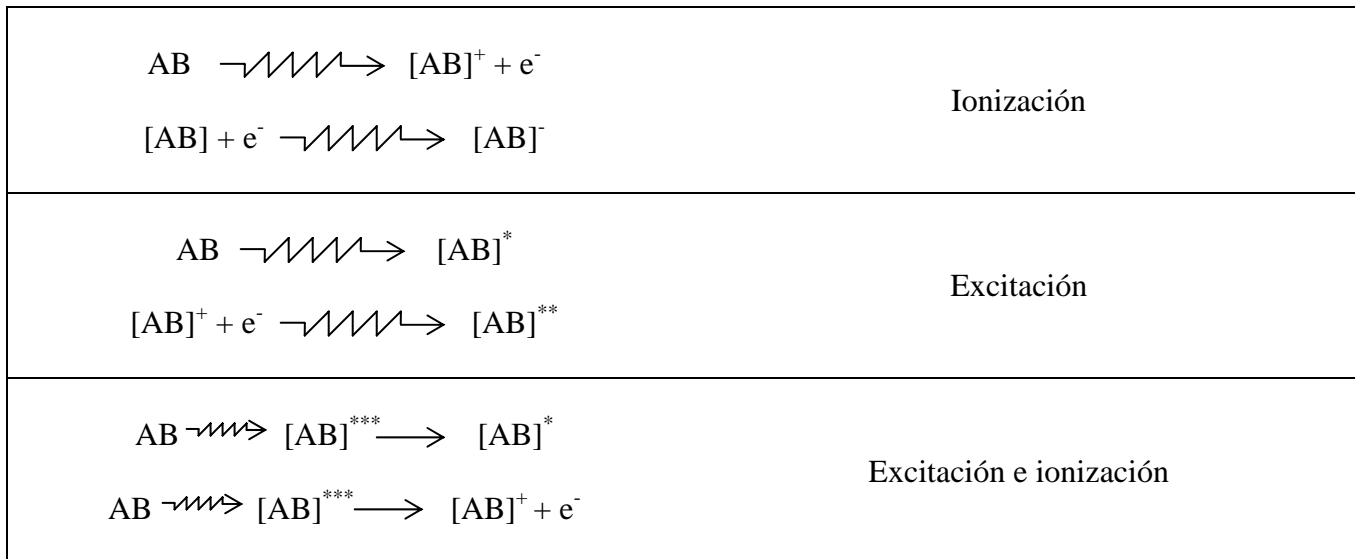


FIGURA 24. Procesos primarios en química de radiaciones

Procesos Secundarios

Los procesos secundarios son resultado de la interacción entre fragmentos activados de moléculas y moléculas que no han sido sometidas a la radiación, donde la energía inicialmente absorbida es distribuida, dando origen a la formación de radicales, iones y moléculas excitadas. Existen dos procesos secundarios principales; fragmentación de moléculas ionizadas y fragmentación de moléculas excitadas, cada uno de estos procesos es capaz de iniciar reacciones químicas como se ilustra a continuación:



1	$[AB]^+ \longrightarrow A^+ + B$	Fragmentación de una molécula “iónica”
	$[AB]^+ + AB \longrightarrow A^+ + A^\bullet + B_2$	Reacción entre un ión y una molécula
	$[RH]^+ + RH \longrightarrow R^+ + R^\bullet + H_2$	
	$[AB]^* \text{ ó } [AB]** \longrightarrow A^\bullet + B^\bullet$	Fragmentación de una molécula “excitada”
	$[AB]^* \text{ ó } [AB]** \longrightarrow A + B$	
	$[C_3H_8]** \longrightarrow CH_3^\bullet + C_2H_5^\bullet$	
	$[C_2H_4]** \longrightarrow C_2H_2 + H_2$	
	$A^\bullet + B^\bullet \longrightarrow AB$	Reacción entre radicales por “recombinación”
	$CH_3^\bullet + C_2H_5^\bullet \longrightarrow C_3H_8$	
	$AB^\bullet + CB^\bullet \longrightarrow A + CBB$	Reacción entre radicales por “desproporción”
	$CH_3^\bullet + C_2H_5^\bullet \longrightarrow C_2H_4 + CH_4$	
	$C_2H_5^\bullet + RH \longrightarrow R^\bullet + C_2H_6$	Reacción entre radicales por “sustitución”
	$C_2H_5^\bullet + CH_4 \longrightarrow C_2H_6 + CH_3^\bullet$	

FIGURA 25. Procesos secundarios en química de radiaciones

Cambios inducidos en macromoléculas por la radiación

Como se ha visto hasta ahora la interacción de la radiación de alta energía con la materia genera una variedad de entidades químicas bastante reactivas, generando la mayoría de las ocasiones cambios irreversibles que se mantienen aún después del cese de la radiación. Estos cambios son generalmente transformaciones químicas como la polimerización, la degradación, oxidación, cambios en la insaturación, cambios en la isomerización, cambios en la estructura cristalina, generación de injertos y/o entrecruzamientos.

En química de radiaciones se sabe que cuando un polímero es sometido a la radiación ionizante, este puede sufrir una reticulación o una degradación. La reticulación se presenta cuando un enlace C–H se



rompe y un enlace C–C se forma en su lugar. Una degradación sucede cuando se rompen los enlaces C–C formando cadenas más pequeñas. Estos dos sucesos son aprovechados para inducir ciertas transformaciones deseables que nos generen modificaciones poliméricas para producir nuevos materiales.

De manera totalmente empírica se sabe que normalmente predomina la reticulación cuando se tienen cadenas alifáticas que contienen al menos un átomo de hidrógeno por cada átomo de carbono. En cambio en átomos de carbono cuaternarios predomina la degradación.

De manera menos empírica debe tomarse en cuenta la energía de formación y disociación de los enlaces involucrados, para enlaces C–C se tiene una energía de 350 KJ/mol y para enlaces C–H de 415 KJ/mol. Con estos dos valores es fácil predecir que predominarán los rompimientos entre carbonos, pero la energía ionizante rebasa por mucho estos valores de disociación por lo que ambos enlaces se romperán simultáneamente. En el caso de polímeros entrecruzables un considerable número de enlaces C–C rotos se recombinan y como resultado los enlaces H–C predominarán [33].

Sin embargo las teorías existentes no nos permiten predecir para todos los polímeros el camino predominante de las transformaciones inducidas por radiación [1], basándose en su estructura por lo que adquiere mayor relevancia la exploración experimental con materiales poliméricos nuevos.

La química de radiaciones en polímeros tiene como campo de investigación a las transformaciones que ocurren en sistemas de monómeros o de polímeros afectados por la radiación ionizante, la cual tiene la capacidad de propiciar la ionización de la materia. Esto ocurre desde energías de poco más de 10 eV en algunos sistemas simples.

El grado de estas transformaciones depende de la naturaleza de la materia, de las condiciones previas y posteriores de tratamiento de la misma y de la dosis de radiación de que absorbe, en algunos sistemas también es importante la tasa a la cual se recibe la dosis. El control de estos factores favorece las modificaciones esperadas en los sistemas poliméricos. Entendiendo como una modificación todo cambio efectuado sobre las propiedades del polímero, por lo que tenemos dos tipos de modificaciones; las estructurales y las químicas.

En la modificación estructural se conserva la estructura química de la macromolécula pero se obtienen cambios en la estructura supramolecular. Por otro lado, en la modificación química existe la ruptura y formación de enlaces covalentes entre las moléculas. Una de estas modificaciones químicas es la transformación de polímeros por copolimerización de injerto.



Copolimerización de injerto inducida por radiación

La copolimerización de injerto es una modificación química que puede ser inducida por la acción de la radiación ionizante.

Los copolímeros de injerto combinan las propiedades características de sus correspondientes sustratos e injertos, de forma similar a los copolímeros en bloque. Mientras que los copolímeros alternados o estadísticos manifiestan un promedio de las propiedades de ambos homopolímeros.

La forma de generar un copolímero de injerto es relativamente fácil, solo se toma al sustrato o matriz y se inducen sobre ella centros activos, los cuales serán usados posteriormente para colocar en ellos un injerto de un polímero distinto. Los centros activos son por lo regular radicales libres, ávidos de encontrar a un monómero o a una macromolécula para iniciar una reacción química.

Al mismo tiempo las radiaciones pueden crear sitios activos en los sustratos, por lo que lo natural es pensar en buscar obtener injertos inducidos por radiación. El injerto inducido por radiación es un método reportado desde la década de los años 60 del siglo pasado hasta nuestros días. En estos reportes se pone de manifiesto que los injertos se pueden obtener en sustratos como fibras o películas, con monómeros en fase líquida o vapor y a cualquier temperatura.

En la actualidad existen cuatro métodos para obtener injertos inducidos por radiación ionizante:

- Pre-irradiación
- Irradiación directa
- Pre-irradiación oxidativa
- Irradiación directa en fase vapor

Pre-irradiación

Como su nombre lo indica existe una irradiación previa al injerto sobre la matriz o sustrato, esto se hace en vacío o bajo atmósfera inerte para evitar que el oxígeno reaccione con la matriz. Durante la interacción de la radiación con la matriz, que normalmente se encuentra en estado sólido, tendrán lugar tanto los procesos primarios como secundarios descritos anteriormente; quedando algunos radicales libres, que actuarán como centros activos para iniciar el injerto vía una o varias reacciones del tipo “transferencia de cadena”.

Por lo tanto una vez que la película (matriz) se coloca en una ampollita en la cual se ha generado vacío o se ha barrido el oxígeno con un algún gas inerte, es expuesta a la radiación ionizante hasta alcanzar la dosis requerida. Posteriormente y sin perder el vacío o la atmósfera inerte se pone en contacto con el monómero o solución de monómeros que formarán los injertos. Una vez realizado esto, los radicales previamente formados sobre las cadenas de la matriz comenzarán a atacar al o a los monómeros que



entren en contacto con ellos, dando inicio a una polimerización vía radicales libres pero unidos a la matriz como ramas al tronco del árbol.

Los rendimientos de injerto por este método son relativamente bajos, debido a que muchos de los radicales formados se recombinan entre sí, con respecto a los tres métodos siguientes.

Pre-irradiación oxidativa

Al igual que el método anterior primero se irradia el sustrato pero aquí se busca la presencia del oxígeno con la finalidad de favorecer la formación de peróxidos y/o hidroperóxidos sobre la matriz. Estos son iniciadores químicos, normalmente usado en las polimerizaciones por adición.

Posteriormente se pone en contacto con el monómero o solución de monómeros y por último se somete a calentamiento durante determinado tiempo para generar los radicales libres a partir de los peróxidos e hidroperóxidos. A partir de aquí la secuencia de sucesos es similar al caso anterior.

Irradiación directa

En este método, a diferencia de los dos anteriores, la interacción de la radiación con la matriz es simultánea al mecanismo de polimerización. Aquí se coloca el sustrato con el monómero y solución de monómeros, posteriormente se elimina el oxígeno presente en el sistema (con vacío o barriéndolo con un gas inerte) y se irradia el sistema para obtener un copolímero de injerto.

En este caso, si se usa algún disolvente se debe seleccionar aquel que no presente efectos secundarios con la radiación, o el que presente menos efectos para que no interfiera con la polimerización.

También se debe considerar que por este método se favorece la homopolimerización debido a que la radiación también interactúa con los monómeros, formando radicales libres entre ellos.

Irradiación directa en presencia de vapor

Este método se ideó para disminuir la formación de homopolímero que se presenta en el método directo. Se requiere de un dispositivo especial, el cual puede ser la misma ampolleta o contenedor de la matriz, en el cual debe quedar el monómero separado del sustrato y por debajo del mismo. A este contenedor especial se le debe eliminar el oxígeno como se ha visto en los métodos anteriores y al momento de ser irradiado, la parte del contenedor en donde se ubica al monómero debe estar protegida contra la radiación, (para evitar la formación de homopolímero) y sometida a calor constante para poder evaporar dicho monómero. De esta manera solo estará en contacto el vapor del monómero con el sustrato al momento de ser irradiado. La radiación también afectará al monómero en estado gaseoso y podrá formarse homopolímero pero por las características del estado gaseoso, disminuirá su formación. El mecanismo de injerto es igual al del método por irradiación directa.

Para una mejor descripción de estos métodos, se representan a continuación en un esquema sencillo cada uno de ellos, (Fig. 26).

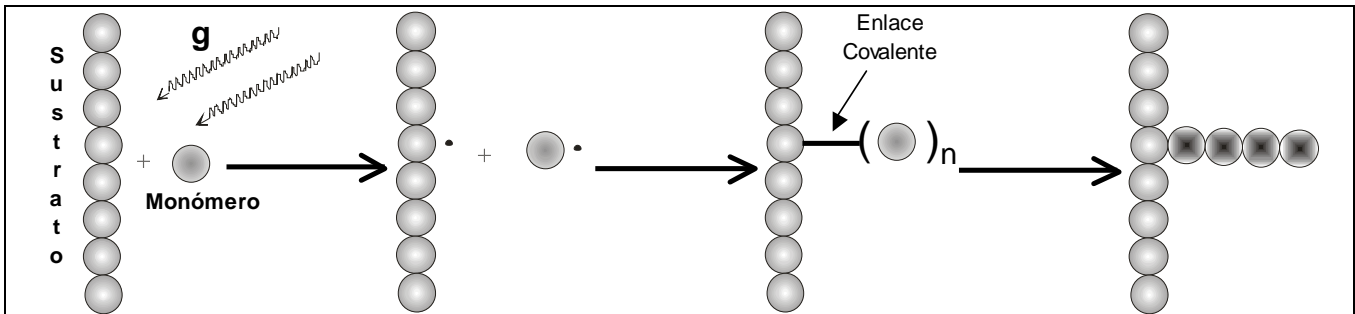


FIGURA 26A. Método de irradiación directa

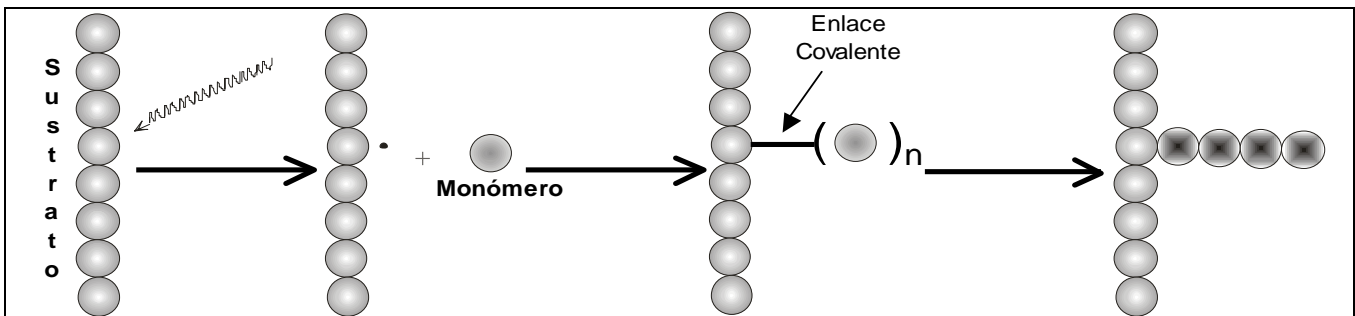


FIGURA 26B. Método de pre-irradiación

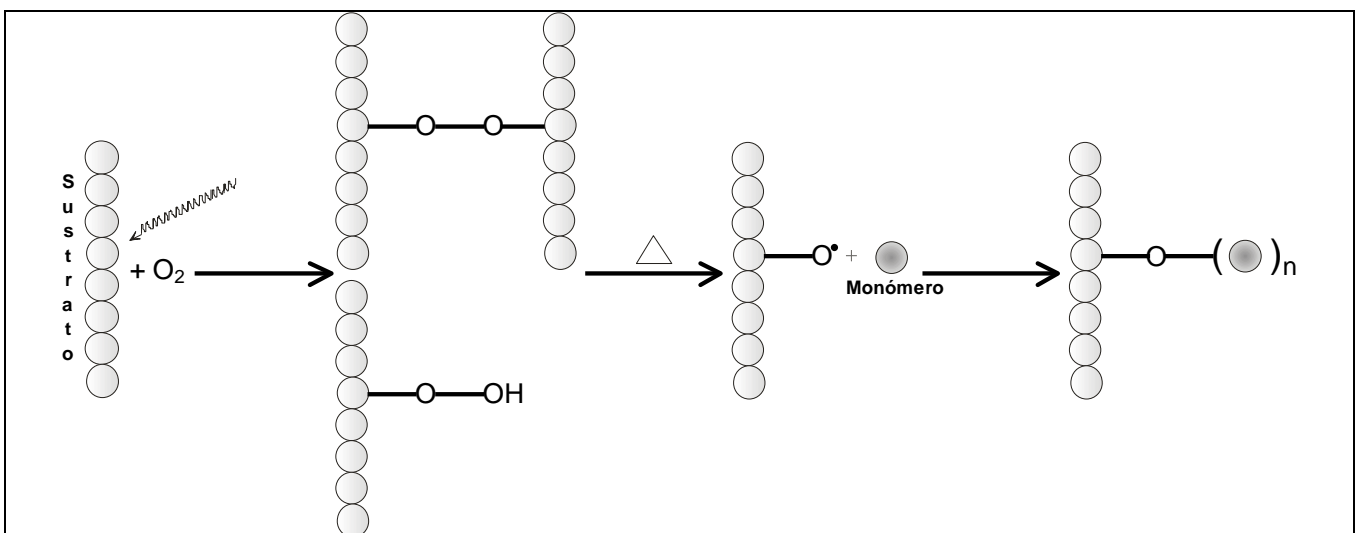


FIGURA 26C. Método de pre-irradiación oxidativa

Copolimerización de injerto binarios

El injerto involucra la formación de enlaces covalentes entre el sustrato y las unidades del o los monómeros involucrados, por lo que las propiedades de la matriz polimérica pueden ser modificadas. Por esta razón es importante poder injertar uno o más monómeros diferentes, por eso hay dos formas básicas para ello.

Cuando se desea injertar un sólo monómero, generalmente se recurre a cualquiera de los métodos anteriores tal y como se han descrito aquí, recibiendo el nombre de injerto en un paso. Pero cuando se desea injertar más de un monómero se puede realizar simultáneamente en un solo paso utilizando una mezcla de los monómeros a injertar o bien se puede realizar mediante una secuencia de pasos para injertar uno a uno los monómeros.

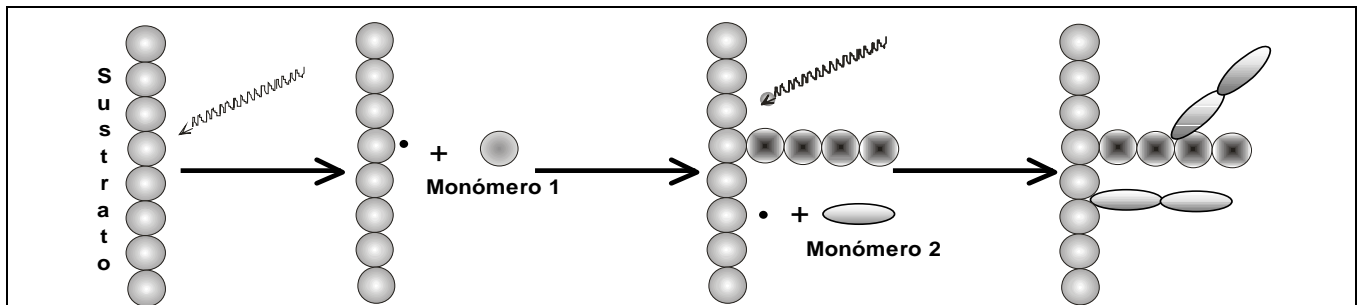


FIGURA 27A. Injerto sucesivo, “varios pasos”

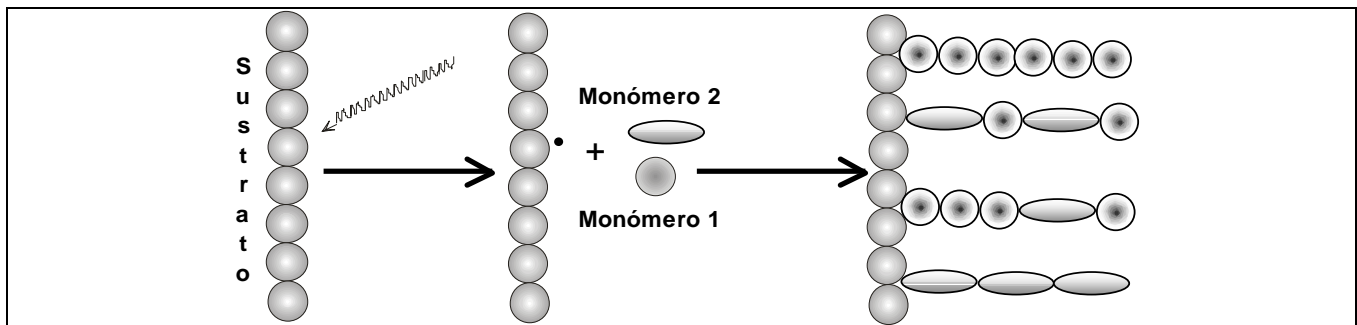


FIGURA 27B. Injerto simultáneo, “un paso”

Factores que influyen en un injerto por radiación

Existen varios factores que influyen en la cinética de polimerización de los injertos inducidos por radiación ionizante. Hay que tener en cuenta que la radiación no es selectiva y por lo tanto interactúa con la matriz, el monómero, disolvente y cualquier otra especie que se encuentra inmersa en el sistema. Consecuentemente el rendimiento logrado será consecuencia de la combinación de las diferentes variables involucradas en la polimerización.



Las variables o factores que más influyen en los copolímeros de injerto son:

- Dosis de radiación
- Intensidad de radiación
- Rendimiento radioquímico
- Naturaleza del disolvente
- Concentración de los monómeros
- Temperatura de reacción (solo el caso de pre-irradiación oxidativa)
- Espesor del sustrato

Efecto de dosis e intensidad de irradiación

La intensidad es la velocidad a la cual se suministra la energía al sistema y una regla sencilla de aprender es que a razones altas de radiación la formación de centros activos es rápida, la probabilidad de una recombinación entre ellos es directamente proporcional al número y a la velocidad de formación de los centros activos (radicales libres). Por lo tanto la polimerización tenderá a decrecer generándose mayor cantidad de homopolímero, en el caso del método directo puede generar longitudes de cadena injertadas menores pero mayor número de injertos.

De acuerdo a Ivanov [31], la velocidad de injerto es proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad ($I^{0.5}$), sin embargo esto es válido a partir de un umbral de dosis el cual varía de monómero a monómero [31].

Por otro lado la dosis total determina el número de sitios de injerto y esto determina en gran medida el grado de injerto logrado, pero altas dosis pueden generar degradación en el sustrato y en el caso del método directo; aumentar la formación de homopolímero.

A altas dosis (algunas decenas de kGy), y dependiendo de la naturaleza del monómero se puede incrementar la velocidad de polimerización debido a que se presenta un proceso de autoaceleración [34], causada por:

- Incremento de la viscosidad del sistema; debido a que se disminuye la probabilidad de terminación y la distribución del peso molecular es muy alta.
- Formación de nuevos centros activos no sólo en la matriz o desde el monómero, sino desde el polímero formado.



Rendimiento radioquímico

La velocidad de polimerización depende de la naturaleza del monómero y por ende de su rendimiento. Cada monómero presenta una reactividad distinta debido a su constitución química, en el caso de los injertos será necesario que el rendimiento radioquímico de asociación de los radicales libres polímero sea mayor que el del monómero, $G_{R(P)} > G_{R(M)}$, o de lo contrario el proceso será nulo o con rendimiento bajo.

Disolvente

Es obvio que la naturaleza del disolvente deber ser adecuada para disolver a los materiales a injertar, sin que disuelva a la matriz o sustrato. Pero además de esto se deben considerar las interacciones del disolvente con la radiación, hay que considerar la hidrólisis del disolvente. La difusión del monómero depende del disolvente, es éste el encargado de transportar al monómero a la vecindad del sustrato y de los radicales libres. Si el disolvente no disuelve a la matriz ni la hincha, el injerto se dará sólo sobre la superficie; pero si el disolvente es capaz de hinchar al sustrato, el injerto tendrá lugar en la superficie y en el seno de la matriz.

Concentración de los monómeros

La cantidad de moléculas de monómero presente en el sistema incide directamente sobre la probabilidad de interacción con los radicales libres en la matriz. A mayor cantidad de monómero presente en el sistema, habrá mayor posibilidad de injerto en el método de pre-irradiación y por el método directo también incrementa la probabilidad de formación de homopolímero. Por otro lado, cuando la cantidad de monómero es alta la difusión del mismo tiende a disminuir, por lo que se debe encontrar la concentración óptima.

Temperatura de reacción

Este parámetro sólo aplica para el método de pre-irradiación oxidativa ya que se ocupa para romper homolíticamente a los peróxidos e hidropéroxidos formados. Los peróxidos orgánicos inician su descomposición a temperaturas dentro del intervalo de 39 – 75 °C, sin embargo hay peróxidos como el peróxido de dicumilo o di-ter-butilo que inician su descomposición en el intervalo de 119 – 140 °C. La velocidad de descomposición de los peróxidos orgánicos se ve aumentada bajo la presencia de pequeñas cantidades de aminas terciarias [7].



Espesor del sustrato

Aquí la difusión vuelve a jugar un papel importante ya que mayores espesores, en términos generales, generan menor difusión del monómero y por lo tanto el rendimiento de injerto será menor o por la velocidad de polimerización disminuirá.

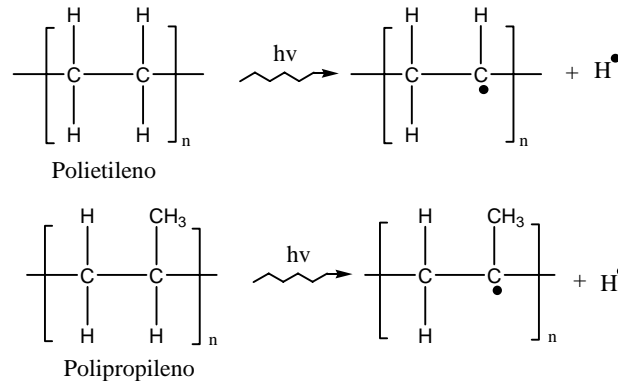
Pero si el sistema matriz-disolvente-monómero presenta un excelente hinchamiento sobre la matriz la difusión aumentará y generará un rendimiento mayor [31].



MECANISMOS DE REACCIÓN PROPUESTOS

Método directo.

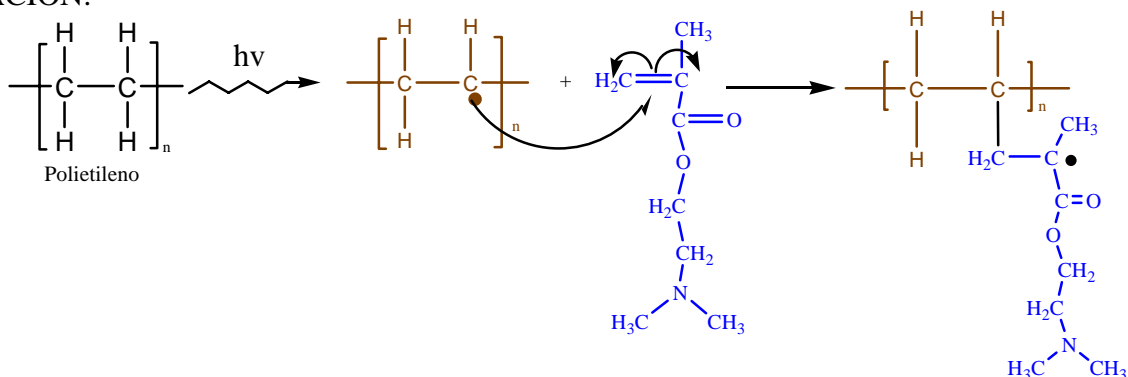
En PP o PE, la radiación generará en la matriz grupos activos por la extracción de un protón.



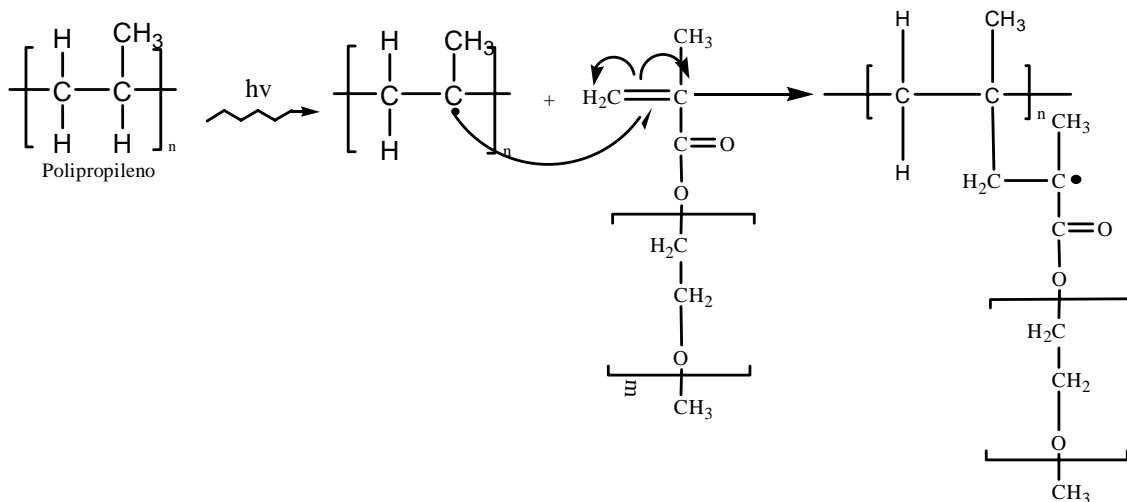
Como también estarán presentes el DMAEMA y el PEGMEMA al momento de irradiar el sistema, estos materiales sufrirán los efectos de la radiación pero considerando la concentración de DMAEMA/PEGMEMA y el LET de la radiación gamma, la probabilidad del evento es bajo. Por esta razón no es considerado en esta propuesta de mecanismo.

Tiene mayor probabilidad el encuentro de un macroradical del polipropileno con una molécula de DMAEMA o PEGMEMA, por lo tanto puede darse inicio al injerto del DMAEMA en PE como se muestra a continuación:

INICIACIÓN:



Por supuesto también es factible que en lugar de injertarse el DMAEMA se injerte el PEGMEMA. Esta etapa es similar para la matriz de PP y para ejemplificarlo se muestra ahora la misma etapa pero con PP y PEGMEMA.

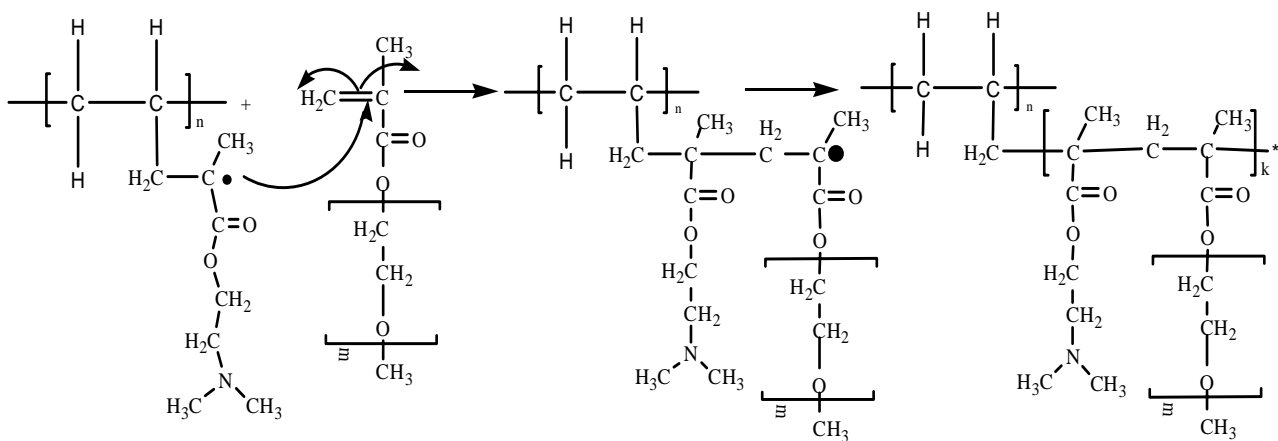


Ambas reacciones ocurren en esta etapa, sólo se puede manipular la probabilidad con la concentración de DMAEMA y PEGMEMA del sistema. Cuando se desea favorecer el injerto del DMAEMA sobre el del PEGMEMA simplemente se coloca mayor cantidad de DMAEMA.

Una vez que se logra este primer injerto, la reacción entra en una etapa de propagación en donde se van adicionando moléculas de PEGMEMA o de DMAEMA al primer injerto.

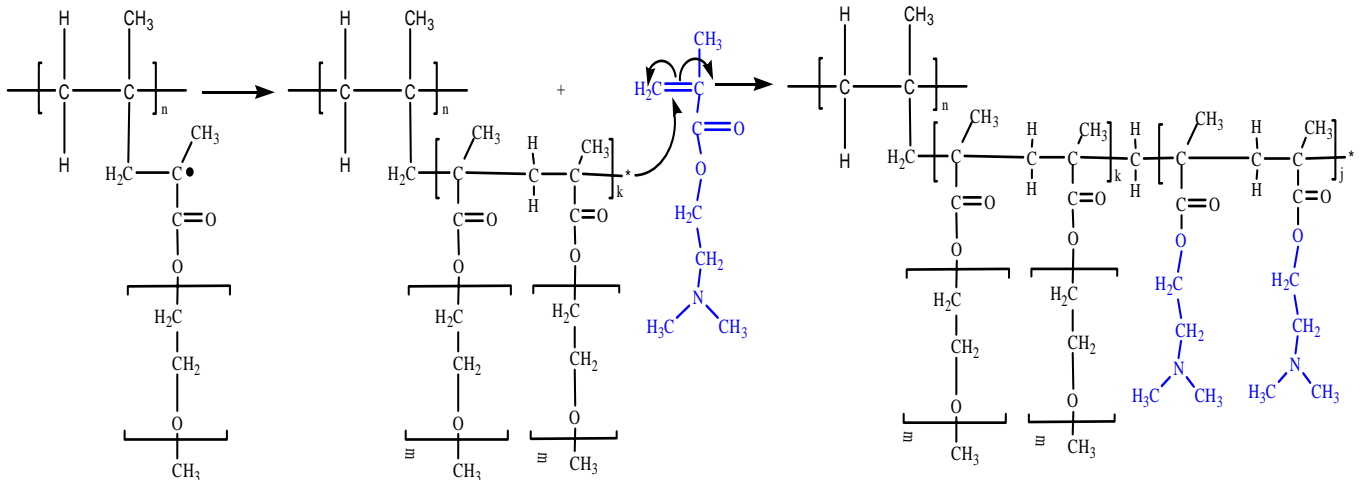
PROPAGACIÓN:

Caso 1, supongamos que el injerto se da de forma aleatoria entre el DMAEMA y el PEGMEMA.





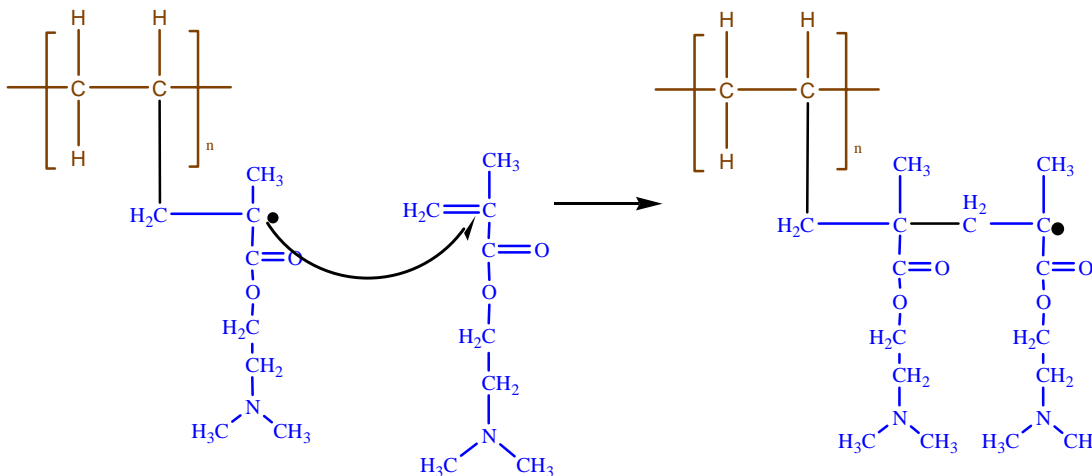
Caso 2, supongamos que se injerta un copolímero de bloque

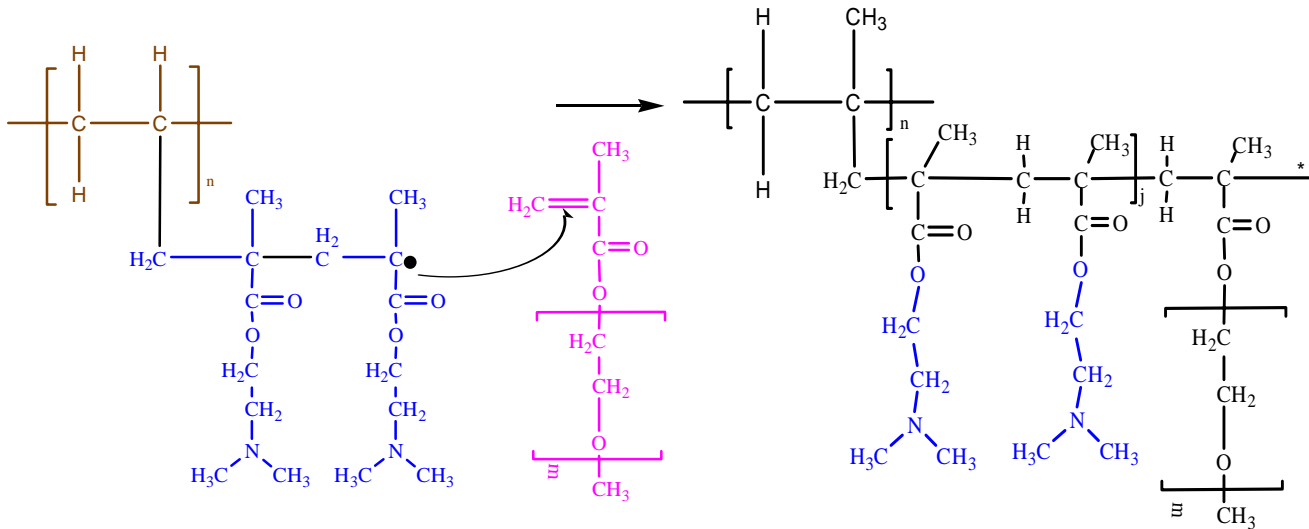


El mecanismo es similar en PP o en PE, por esta razón se utilizan indistintamente ambos sustratos para ejemplificar el mecanismo. Los dos casos arriba mostrados son posibles aunque no necesariamente con el orden mostrado.

Sin embargo se sabe que la naturaleza de los monómeros favorece o no una copolimerización por bloque o en forma aleatoria. Y de acuerdo a lo reportado en la literatura [6 y 7] los coeficientes de reacción entre el DMAEMA y el PEGMEMA presentan unas reactividades de copolimerización de $r_{\text{DMAEMA}} = 0.93$ $r_{\text{PEGMEMA}} = 0.66$. Lo que nos ayuda a descartar al injerto tipo bloque, como se muestra arriba.

El coeficiente de reactividad de ambos injertos nos obliga a pensar en una copolimerización totalmente aleatoria.





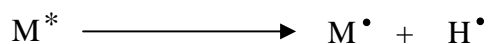
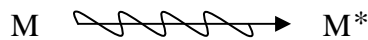
TERMINACIÓN

La terminación se puede dar por dos eventos: cuando se encuentren dos macro-radicales o por desproporción de densidad electrónica.

REACCIONES SECUNDARIAS

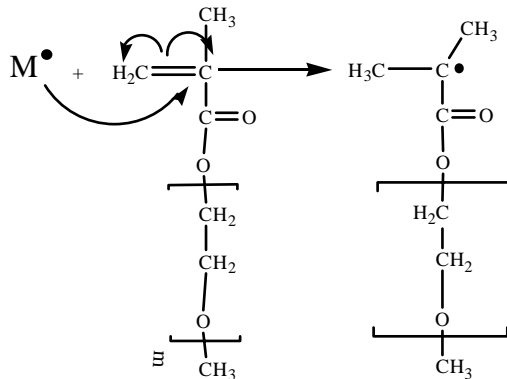
Las reacciones secundarias darán origen a la formación de homopolímeros y copolímeros como se muestra.

Cuando se irradia la matriz, sin importar si es PP o PE, se genera un macroradical sobre el sustrato, el cual ayuda a iniciar el injerto. Pero también se forman radicales en los monómeros (M^*) los cuales inician la reacción de homopolimerización..

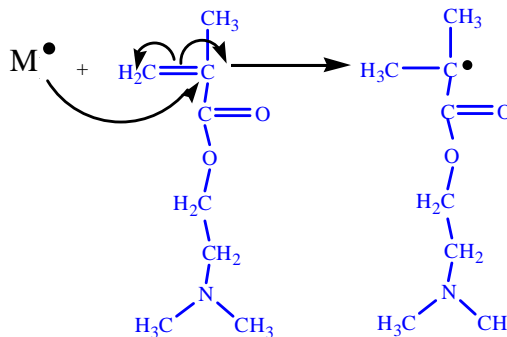




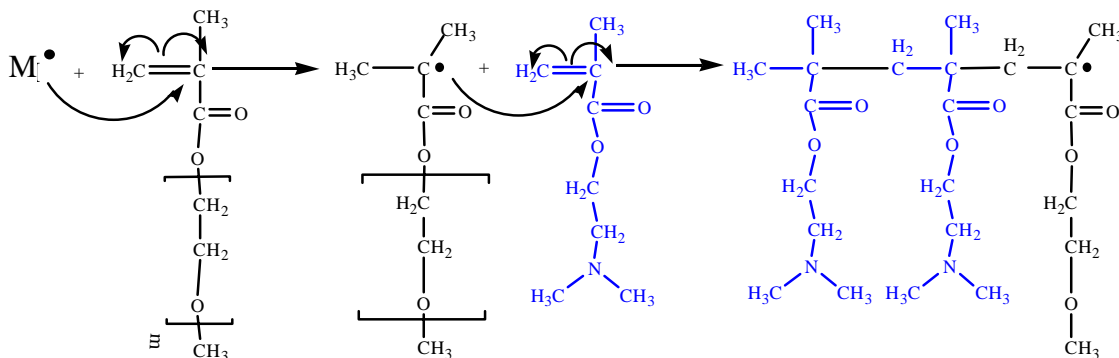
Caso 1, el radical del monómero ataca una molécula de PEGMEMA, dando inicio a una homopolimerización



Caso 2, el radical del monómero ataca una molécula de DMAEMA, dando inicio a una homopolimerización

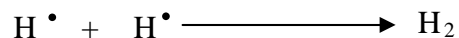


Caso 3, Como se encuentran presentes tanto el DMAEMA y el PEGMEMA, el protón puede atacar a cualquiera de los dos como se ve arriba, pero después puede unirse una molécula de PEGMEMA o de DMAEMA generando un copolímero.



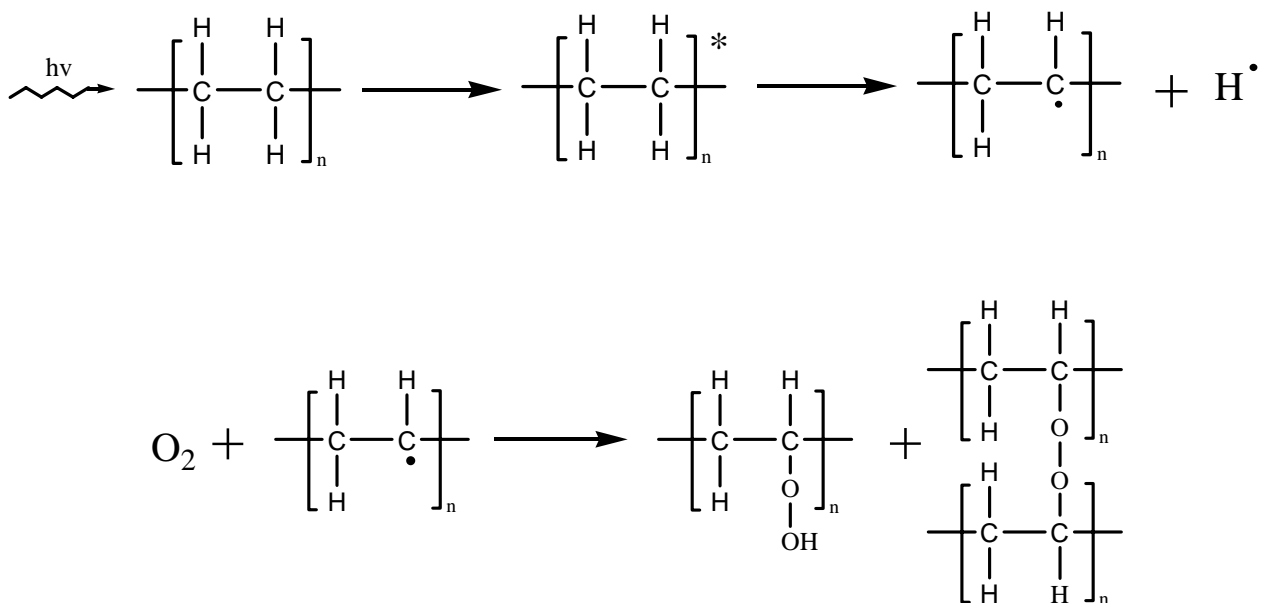


Este es el caso con mayor probabilidad. Estos macrorradicales llegan a su etapa de terminación cuando se encuentran dos macro-radicales o por desproporción de densidad electrónica. Por lo tanto estos macro-radicales pueden terminar incorporados a la matriz como injerto. Los radicales hidrógeno son inestables y se combinan entre ellos formando moléculas de hidrógeno.

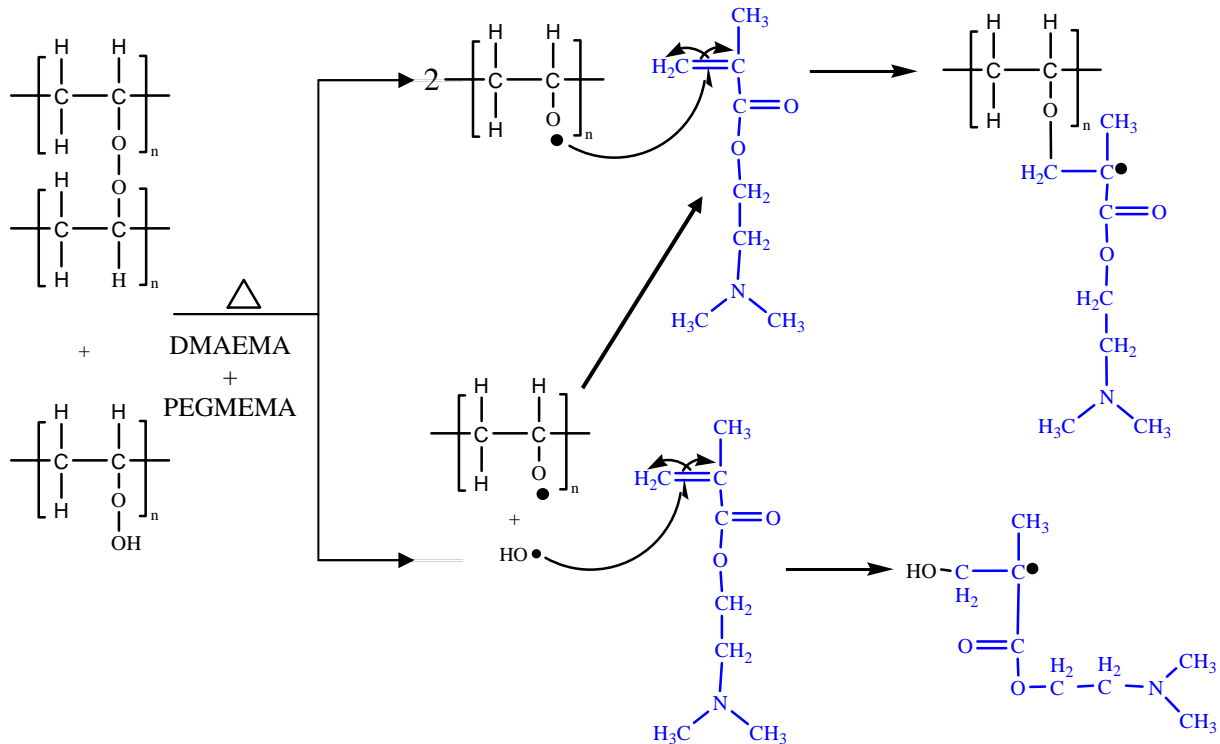


Método de pre-irradiación oxidativa.

El mecanismo de reacción difiere muy poco del mecanismo propuesto en el método directo. La diferencia principal la hace el oxígeno presente al momento de irradiar al sustrato.



Estos alquilperóxidos e hidropéroxidos formados durante la pre-irradiación en presencia de oxígeno, son fácilmente fracturados a temperaturas que van desde (40 – 80) °C. Por este motivo, la matriz pre-irradiada será colocada posteriormente en una ampolla en presencia de una solución DMAEMA/PEGMEMA y sellada en atmósfera inerte, de argón, o al vacío para que por medio de calor dé inicio la copolimerización de injerto por radicales libres.



La etapa de propagación es similar a la descrita en el método directo. La terminación de la polimerización se dará cuando se encuentren dos radicales que en este caso pueden ser: Dos macro-radicales, un macro-radical de injerto y un macro-radical de homopolímero o un macro-radical y un radical OH, o bien por desproporción en el macro-radical de injerto. Las reacciones secundarias serán iniciadas por el radical hidroxilo.

Químicamente el usar un método directo o un método de pre-irradiación oxidativa sólo presenta diferencia al inicio de la cadena de injerto. Por el método directo se formará un enlace covalente C - C, mientras que por el método de pre-irradiación oxidativa se formará un enlace covalente C - O - C, es decir un grupo éter. (Fig. 28 y 29).

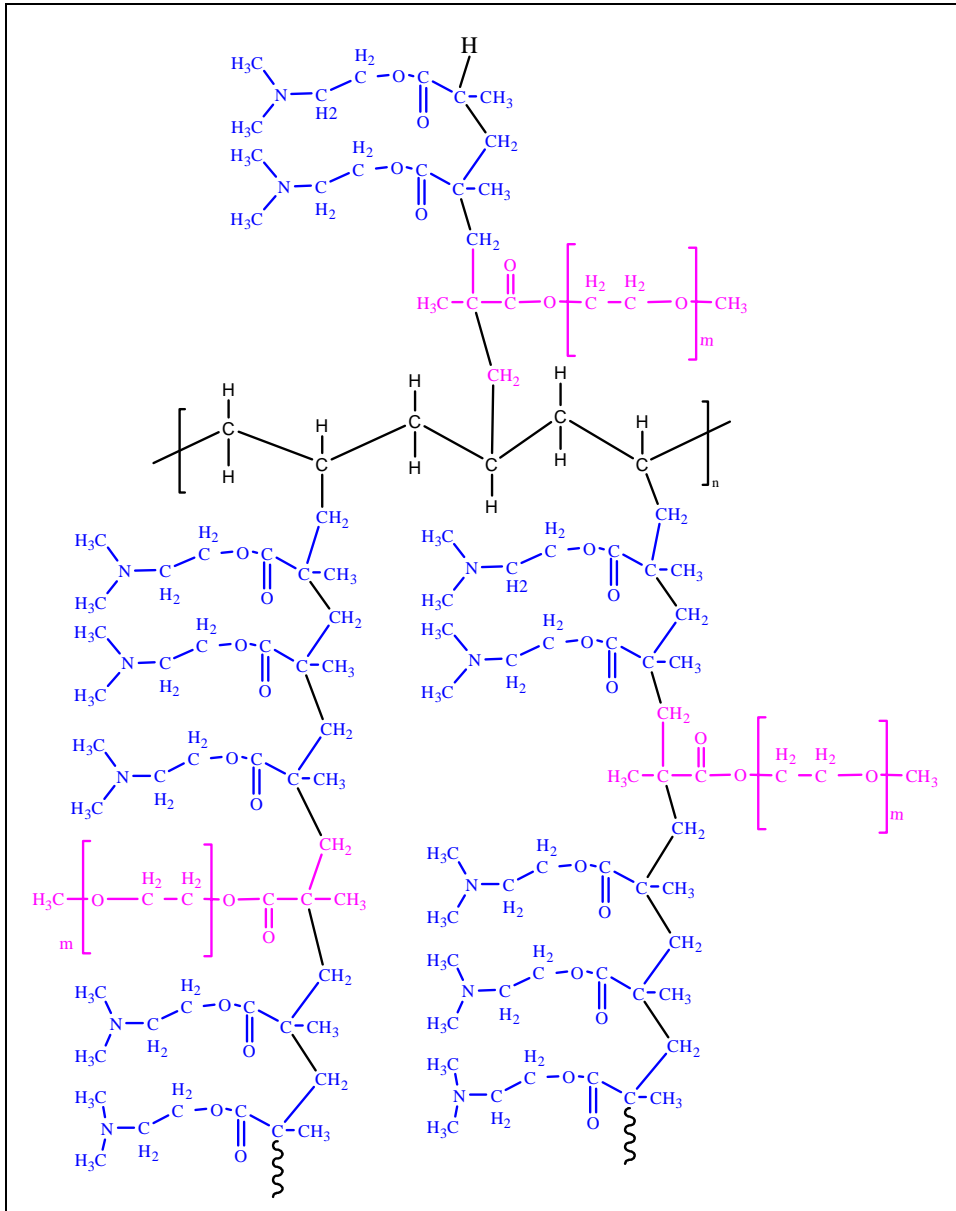


FIGURA 28. Molécula del injerto DMAEMA/PEGMEMA en PE por el método directo

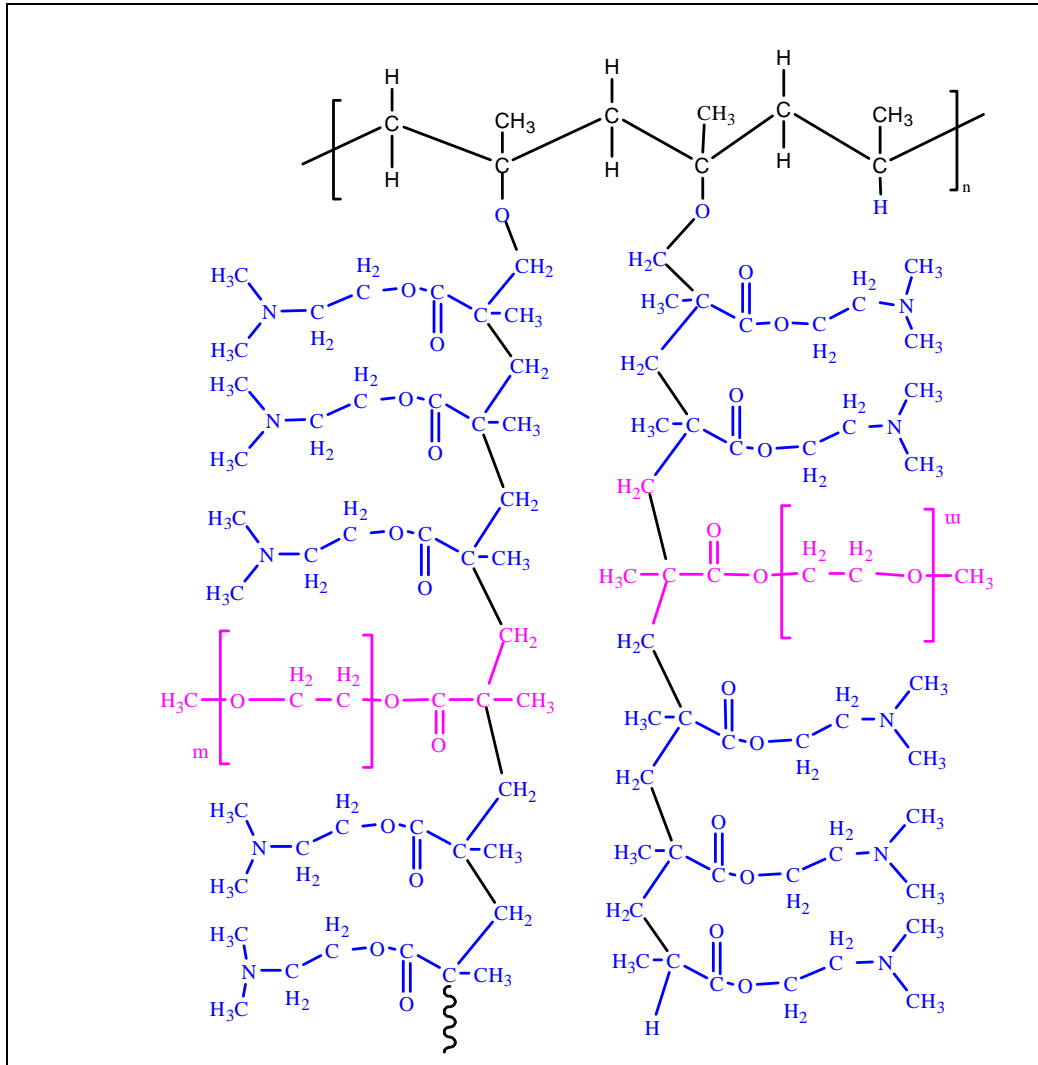


FIGURA 29. Molécula del injerto DMAEMA/PEGMEMA en PP por pre-irradiación oxidativa



7 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se trabajaron los métodos de pre-irradiación oxidativa y método directo, ambos en un paso. Teniendo así los siguientes sistemas:

- Injerto de DMAEMA y PEGMEMA en PE, usando método directo en un paso
- Injerto de DMAEMA y PEGMEMA en PP, usando método directo en un paso
- Injerto de DMAEMA y PEGMEMA en PE, usando pre-irradiación oxidativa en un paso
- Injerto de DMAEMA y PEGMEMA en PP, usando pre-irradiación oxidativa en un paso

El Injerto de DMAEMA y PEGMEMA en PE, usando pre-irradiación oxidativa en un paso fue realizado por Titau [35], durante su estancia en el laboratorio de macromoléculas del INC bajo el auspicio del programa de Estancias de verano de la UNAM.

MATERIALES Y REACTIVOS

REACTIVOS

Se emplearon películas de polipropileno (PP) isotáctico marca PEMEX, México con un espesor de 60 μm con dimensiones de área de 1 x 5 cm.

Se emplearon películas de polietileno de baja densidad (PE) marca PEMEX, México con un espesor de 100 micrómetros (μm) con dimensiones de área de 1 x 5 cm.

PEGMEMA con M_n de 1,100 y DMAEMA fueron adquiridos de Aldrich Co. Con pureza del 98% para el DMAEMA, el PEGMEMA contiene 100 ppm de MEHQ y 300 ppm de BHT como inhibidores.

Materiales

Metanol y acetona industrial para lavar las películas de PP y PE.

Tolueno, metanol y acetona grado analítico usados como disolventes empleados para la síntesis de los copolímeros de injerto.

Ampolletas de vidrio pyrex (boro-silicato) las cuales se emplearon para la síntesis de los copolímeros de injerto.

Fosfato de sodio dibásico anhidro con pureza de 99.8% y ácido cítrico monohidratado con 100% de pureza, ambos de Baker. Empleados en la preparación de las soluciones amortiguadoras.

Como origen de la radiación gamma se empleó una sal de ^{60}Co , en una fuente modelo “Gamma Beam 651 PT” de Nordion International.

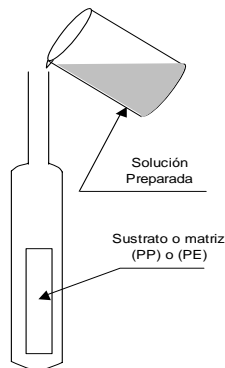
Preparación de los reactivos y materiales.

El DMAEMA se destiló previamente a presión reducida, el PEGMEMA se utilizó tal y como se recibió. Las películas de PP y PE se lavaron con metanol durante 24 horas y posteriormente se secaron a presión reducida.

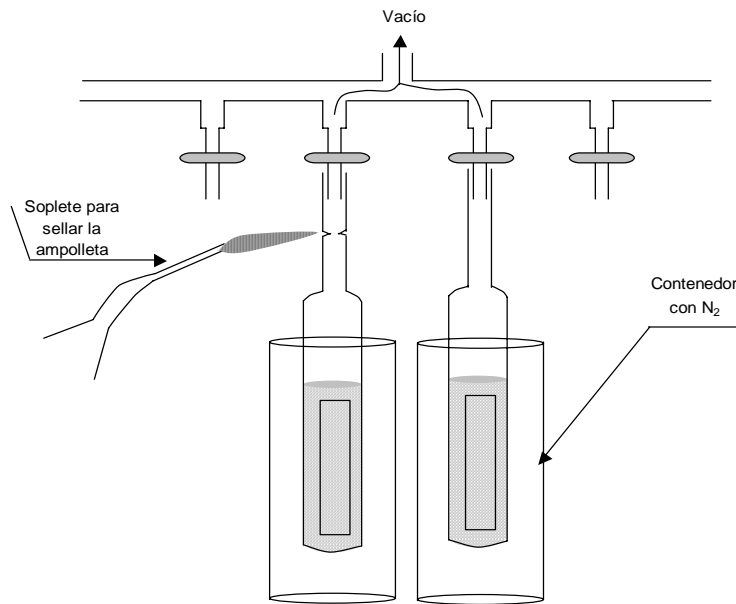
Síntesis de PE-g-PEGMEMA/DMAEMA y PP -g- PEGMEMA/DMAEMA

Método directo

1. La película de PP o PE, (sustrato) se coloca en una ampollita de vidrio, previamente pesada. Posteriormente se agrega una solución de DMAEMA/PEGMEMA en tolueno o en cualquier otro disolvente en la ampollita.



2. Una vez realizado lo anterior, se coloca la ampollita en una línea de vacío con el fin de eliminar el oxígeno presente en el sistema; esto se logra congelando la solución con nitrógeno líquido y se hace el vacío durante 15 a 20 minutos. Transcurrido este tiempo se descongela la solución colocando la ampollita en agua a temperatura ambiente, sin permitir la entrada de oxígeno nuevo. Este proceso se realiza hasta que la mayoría del oxígeno haya sido extraído; al descongelar la solución se observará un intenso burbujeo causado por el oxígeno, cuando no se presenta este burbujeo se tiene la certeza que hemos extraído al oxígeno. Esta etapa del proceso recibe el nombre de degasificación.



3. Una vez degasificada la muestra se procede al sellado de la ampolleta y se irradia a la intensidad y dosis determinada. Una vez que se ha determinado la intensidad, esta debe ser constante.
4. Transcurrido el tiempo necesario para que la dosis total sea administrada, se abre la ampolleta y se separa el copolímero de injerto del resto de los subproductos generados por las reacciones secundarias.
5. El copolímero de injerto se lava y extrae para eliminar los residuos pegados y se seca a vacío durante 24 h. En todos los casos se empleó tolueno para la extracción de los copolímeros de injerto.
6. Por último, una vez transcurridas las 24 h se pesa el copolímero de injerto y se usa este dato junto con el peso inicial para determinar el porcentaje de injerto másico.

$$\text{Porcentaje de injerto} = 100 \times \frac{(\text{Peso final}) - (\text{Peso inicial})}{\text{Peso inicial}}$$



Método de pre-irradiación oxidativa

1. La película de PP o PE, (sustrato) se coloca en una ampollita de vidrio, previamente pesada y se irradia en presencia de aire hasta alcanzar la dosis deseada con una intensidad determinada y constante.
2. Al alcanzar la dosis total deseada se interrumpe la radiación y se le agrega una solución de DMAEMA y PEGMEMA en algún disolvente, a concentración determinada.
3. La ampollita con la matriz y la solución homogénea se degasifica aplicando vacío o burbujeando argón. Ya degasificada se sella la ampollita.
4. Degasificada y sellada, la ampollita es puesta en baño maría a una temperatura y tiempo determinados, (temperatura y tiempo de reacción).
5. Transcurrido el tiempo de reacción, se abre la ampollita, se separa el copolímero de injerto de los residuos (monómeros y homopolímero) y se lava con metanol durante 24 h continuas.
6. Por último se seca el copolímero de injerto a presión reducida durante 24 h para pesar y obtener el peso final, y con ello calcular el porcentaje de injerto.

CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE INJERTO

La caracterización es una parte fundamental en la labor experimental. La caracterización es el estudio del comportamiento de una muestra ante diferentes estímulos, estos estímulos pueden ser de orden químico, físico, mecánico, etc.

La caracterización de polímeros se realiza a través de diferentes métodos normalizados físicos y químicos que se realizan por medio de análisis y ensayos. Éstos no son muy diferentes a los análisis realizados a compuestos orgánicos de bajo peso molecular, solo sufren algunas modificaciones técnicas para asegurar la solubilidad o accesibilidad de los lugares de interés [13].

La caracterización nos sirve para conocer la estructura y las propiedades químicas y físicas de un polímero. Esta información nos permite discernir sobre las condiciones más apropiadas de proceso, además en la etapa experimental nos permite verificar o rechazar hipótesis así como explicar los resultados obtenidos.

En este trabajo se realizó una modificación de la superficie de un polímero, la matriz. Por esta razón resulta obvio que nos interesamos por las técnicas de caracterización para superficies, pero también nos interesó estudiar el comportamiento térmico y mecánico de los nuevos copolímeros de injerto sintetizados.



Las técnicas utilizadas en este trabajo para caracterizar a los nuevos materiales son:

Espectroscopia de infrarrojo
Calorimetría diferencial de barrido
Análisis termogravimétrico
Determinación del modulo de elasticidad
Determinación de la temperatura crítica
Determinación del pH crítico

Espectroscópica Infrarroja (IR)

Los métodos espectroscópicos en general buscan determinar las especies químicas involucradas en un material determinado. Su principio esta basado en los espectros de emisión o adsorción que aparecen cuando las moléculas experimentan transiciones entre diferentes estados cuánticos de energías internas [13]. De estas técnicas nos interesa la espectroscopia infrarroja, la cual es aplicable a muestra sólidas, líquidas y gaseosas, usando sólo la fracción de espectro llamada “región del infrarrojo”.

Para realizar la caracterización de los copolímeros de injerto por espectroscopia infrarroja se utilizó un espectrómetro modelo “Perkin–Elmer Spectrum 100” de “Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT”, usando un atenuador de reflectancia total (ATR) con punta de diamante.

La caracterización por IR se realizó de la siguiente forma:

Se coloca la muestra sobre la celda de ATR.

Se hace presión sobre la muestra.

Y por último se corre el equipo para iniciar y obtener el análisis.

Las muestras fueron analizadas en todo momento, dentro del intervalo de número de onda que va de los 600 a los 4,000 cm^{-1} .



Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para este estudio se utilizó un calorímetro diferencial de barrido marca “TA Instruments”, modelo “2010”.

Este análisis se realizó con la siguiente secuencia:

1. Se pesan de 5 a 10 mg de copolímero y se colocan en una charola de aluminio y se sella herméticamente.
2. Se toma otra charola y se sella herméticamente vacía para usarse como referencia.
3. La muestra y la referencia se colocan sobre la cámara calefactora del equipo y se cierra
4. Se corre el programa para que la muestra sea analizada bajo las condiciones establecidas.
5. El programa del equipo arrojará un termograma del cual se obtiene la información requerida como temperatura de transición vítrea (T_g), Temperatura de fusión (T_m), etc.

Las condiciones dadas al programa del equipo originó que todas las muestras fueran calentadas a una velocidad de 10 °C por minuto, bajo atmósfera de nitrógeno, hasta alcanzar una temperatura entre los 250 y 300 °C.

La Calorimetría diferencial de barrido (DSC) aprovecha el hecho de que los polímeros sufren cambios físicos en función de la temperatura. Cuando un polímero sufre una fusión, una transición cristalina e incluso cuando sufre alguna reacción química tiene lugar un intercambio de energía entre el material y los alrededores. Este intercambio de energía normalmente se traduce en la absorción o desprendimiento de calor.

El DSC se usa ampliamente en estudios sobre las transiciones térmicas de un material polimérico, está diseñada para cuantificar la entalpía de estas transiciones midiendo el flujo calorífico diferencial entre la muestra y una referencia necesaria para mantenerlos a la misma temperatura.



Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para realizar los estudios termogravimétricos se utilizó un equipo modelo TGA-Q50, marca; TA Instruments, New Castle, DE. Los ensayos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10° C/min, en un rango de temperatura ambiente a 600° C.

Este análisis se realizó con la siguiente secuencia:

1. Se pesan de 5 a 10 mg de copolímero y se colocan en el porta muestras.
2. Antes de empezar el análisis, una charola de platino vacía se coloca en la plataforma del equipo y se tara.
3. Una vez realizado el tarado, se coloca la muestra, previamente pesada, en la charola y da inicio al programa del equipo.
4. El programa del equipo arrojará una gráfica de porcentaje de pérdida en peso contra temperatura.

Medición del módulo de elasticidad

La determinación del módulo de elasticidad se realizó en un Analizador Mecánico Dinámico modelo DMA Q 800 de TA Instruments USA. Usando un método de análisis de tensión contra deformación. Los ensayos se realizaron a temperatura controlada de 25 °C.

Este análisis se realizó con la siguiente secuencia:

1. Se recortan tiras de muestras injertadas de 0.5 cm de ancho, con un largo de 5 cm.
2. Se coloca una tira en el equipo, sujetándolas con las pinzas mecánicas del aparato.
3. Se inicia el programa del equipo, en el cual se indica previamente la velocidad y la fuerza en Newton que se aplicará.
4. El programa del equipo arrojará una gráfica de tensión contra porcentaje de deformación.



Determinación de la temperatura crítica de solución

Para determinar la temperatura crítica de solución (LCST) se pueden usar las siguientes técnicas:

Determinación gravimétrica del hinchamiento
Determinación del ángulo de contacto
Determinación de la turbidez por UV
Determinación de ΔH en un DSC

La técnica para determinar la temperatura crítica de solución (LCST) mediante la medición del hinchamiento tiene la siguiente secuencia:

1. Primero debe determinarse el tiempo de hinchamiento límite y para esto siguió esta secuencia;
 - El copolímero de injerto se seca perfectamente para determinar su peso inicial (W_0).
 - Posteriormente se sumerge en agua destilada a temperatura ambiente y se deja pasar cierto tiempo.
 - Transcurrido el tiempo se extrae la muestra y se seca con papel adsorbente para eliminar el exceso de agua, dejando solamente aquella que ha sido absorbida por el copolímero.
 - Posteriormente; se pesa registrando el peso (W_f) y se vuelve a sumergir en el medio acuoso durante otro lapso de tiempo similar.
 - El paso anterior se repite varias veces hasta que deje de existir la variación de peso. Se puede construir una gráfica del porcentaje de hinchamiento contra el tiempo.
 - El tiempo de hinchamiento límite se determina con el punto en el cual la curva adquiere una pendiente igual a cero.
 - Para determinar el porcentaje de hinchamiento se emplea la siguiente ecuación

$$\text{Porcentaje de hinchamiento} = 100 * \frac{W_f - W_0}{W_0}$$

2. Una vez determinado el hinchamiento límite se puede continuar con la determinación de la LCST, sumergiendo el copolímero de injerto, (previamente seco y pesado) en agua destilada pero a temperatura controlada en un baño maría, hasta alcanzar el tiempo de hinchamiento límite, previamente determinado.
3. Transcurrido el tiempo de hinchamiento límite, la muestra se saca, se pesa y se determina el porcentaje de hinchamiento a esa temperatura.
4. La muestra se sumerge nuevamente en agua destilada pero a una temperatura diferente de la anterior y se repiten los pasos 3 y 4.
5. Se construye una gráfica de la variación del porcentaje de hinchamiento en función de la temperatura.
6. Se determina la LCST a partir de la gráfica como el punto de inflexión formado en la curva.



Determinación de la temperatura crítica por ángulo de contacto

Para esta técnica se utilizó el equipo “Contact Angle Measuring System DSA 100, KRÜSS, del laboratorio de macromoléculas del departamento de química de radiaciones del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. Este análisis se realizó con la siguiente secuencia:

1. Se prepara la muestra a analizar ya que debe estar completamente plana y seca, para esto se siguió el siguiente procedimiento;
 - a. Se coloca en agua destilada durante 1 hora para que reblandezca.
 - b. Se coloca en un portaobjetos con su respectivo cubreobjetos.
 - c. Se pone a secar a presión reducida.
2. Se prepara el equipo de ángulo de contacto con los siguientes pasos:
 - a. Se enciende el equipo y se verifica el paso de luz a través de la muestra para poder visualizar la imagen de la misma.
 - b. Se coloca la muestra fija al portaobjetos pero sin el cubreobjetos y se mueve hasta que la imagen de la película aparezca en el monitor de la computadora del equipo.
 - c. Se coloca una jeringa, tipo insulina en el brazo del equipo y se mueve de tal forma que ésta se encuentre justo encima de la muestra, verificando que entre la jeringa y la muestra existan unos milímetros de separación.
 - d. Se mueve en objetivo secundario del equipo hasta que se observe claramente la superficie de la película. Para esto se recomienda ajustar la iluminación y el acercamiento de la cámara para que la aguja ocupe un 10% del ancho total de la imagen.
 - e. Para comprobar que se tiene un buen enfoque, se debe abrir la ventana de campo identificada como “Drop Shape Análisis” y verificar que señala un círculo verde y que el valor numérico arrojado sea superior a 40.
3. Una vez preparado el equipo y la muestra, se fija la temperatura a la cual se realizará la medición. La temperatura en este equipo se controla a través del reflujo de agua desde un baño maría hacia la cámara de pruebas del equipo.
4. Posteriormente con la jeringa se coloca una gota de agua destilada sobre la superficie de la muestra, debe evitarse un tamaño de gota demasiado grande o de lo contrario saldrá del campo visual de la cámara.
5. Cuando la gota es depositada, la imagen se congela y se determina el ángulo de contacto.
6. En lugar del paso anterior, se puede usar la función “Trash Man” del equipo, la cual determina el ángulo de contacto de forma estadística, realizando 100 mediciones automáticas por segundo.
7. Una vez determinado el ángulo de contacto a una temperatura determinada, se fija otra temperatura diferente mientras la muestra se seca totalmente a presión reducida y se repiten los pasos 4 y 6.



Determinación del pH crítico

En este trabajo se determinó el “pH crítico” por hinchamiento y por ángulo de contacto de forma similar a la temperatura crítica.

Determinación del pH crítico por hinchamiento.

La técnica para determinar el pH crítico mediante la medición del hinchamiento tiene la siguiente secuencia:

1. Primero debe determinarse el tiempo de hinchamiento límite tal y como se describió en la sección “Determinación de la temperatura crítica”.
2. Una vez determinado el hinchamiento límite; se pesa el copolímero de injerto totalmente seco para registrar el peso inicial (W_0).
3. Una vez registrado W_0 , el copolímero es sumergido en una solución amortiguadora de pH determinada y temperatura controlada, hasta alcanzar el tiempo de hinchamiento límite, previamente determinado.
4. Transcurrido el tiempo de hinchamiento límite, la muestra se saca, se pesa (W_f) y se determina el porcentaje de hinchamiento a ese pH.
5. La muestra se sumerge en otra solución de pH distinto al anterior a la misma temperatura controlada y se repiten los pasos 3 y 4.
6. Se construye una gráfica de la variación del porcentaje de hinchamiento en función del pH.
7. Se determina el pH a partir de la gráfica como el punto de inflexión formado en la curva.

Determinación de la temperatura crítica por ángulo de contacto

Para esta técnica se utilizó el equipo “Contact Angle Measuring System DSA 100, KRÜSS, del laboratorio de macromoléculas del departamento de química de radiaciones del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. Este análisis se realizó con la siguiente secuencia:

1. Se prepara la muestra ha analizar ya que debe estar completamente plana y seca, siguiendo el procedimiento descrito en la temperatura crítica.



2. Se prepara el equipo de ángulo de contacto, siguiendo el procedimiento descrito en la temperatura crítica.
3. Una vez preparado el equipo y la muestra, se fija la temperatura a la cual se realizará el estudio. La temperatura en este equipo se controla a través del reflujo de agua desde un baño maría hacia la cámara de pruebas del equipo.
4. Posteriormente con una jeringa se coloca una gota de una solución amortiguadora de pH determinado sobre la superficie de la muestra, debe evitarse un tamaño de gota demasiado grande o de lo contrario saldrá del campo visual de la cámara.
5. Cuando la gota es depositada, la imagen se congela y se determina el ángulo de contacto.
6. En lugar del paso anterior, se puede usar la función “Trash Man” del equipo, la cual determina el ángulo de contacto de forma estadístico, realizando 100 mediciones automáticas por segundo.
7. Una vez determinado el ángulo de contacto con la solución buffer a un pH determinado, se cambia la solución de la jeringa por otra solución buffer de pH diferente mientras la muestra se seca totalmente a presión reducida y se repiten los pasos 4 y 6.



8 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

SÍNTESIS

Método directo

PE-g-DMAEMA/PEGMEMMA

Se usaron películas de PE de 1 x 5 cm, las cuales se colocaron en ampollitas de vidrio pyrex que contenían una solución de DMAEMA y PEGMEMA diluidos al 50% en tolueno, a las que posteriormente se les eliminó el oxígeno con ayuda de una bomba de vacío. Las ampollitas con la película y la solución fueron expuestas a una fuente de ^{60}Co a temperatura ambiente, con una intensidad de radiación nominal de 12.9 kGy/h y dosis de 20 a 200 kGy.

Las muestras injertadas se lavaron con tolueno por un período de 14 h continuas para remover todo aquel material no injertado que se encontraba adherido a ellas. Posteriormente las muestras se secaron a presión reducida hasta que alcanzaron un peso constante. Y por último, se volvieron a pesar las muestras para realizar el cálculo del porcentaje de injerto¹.

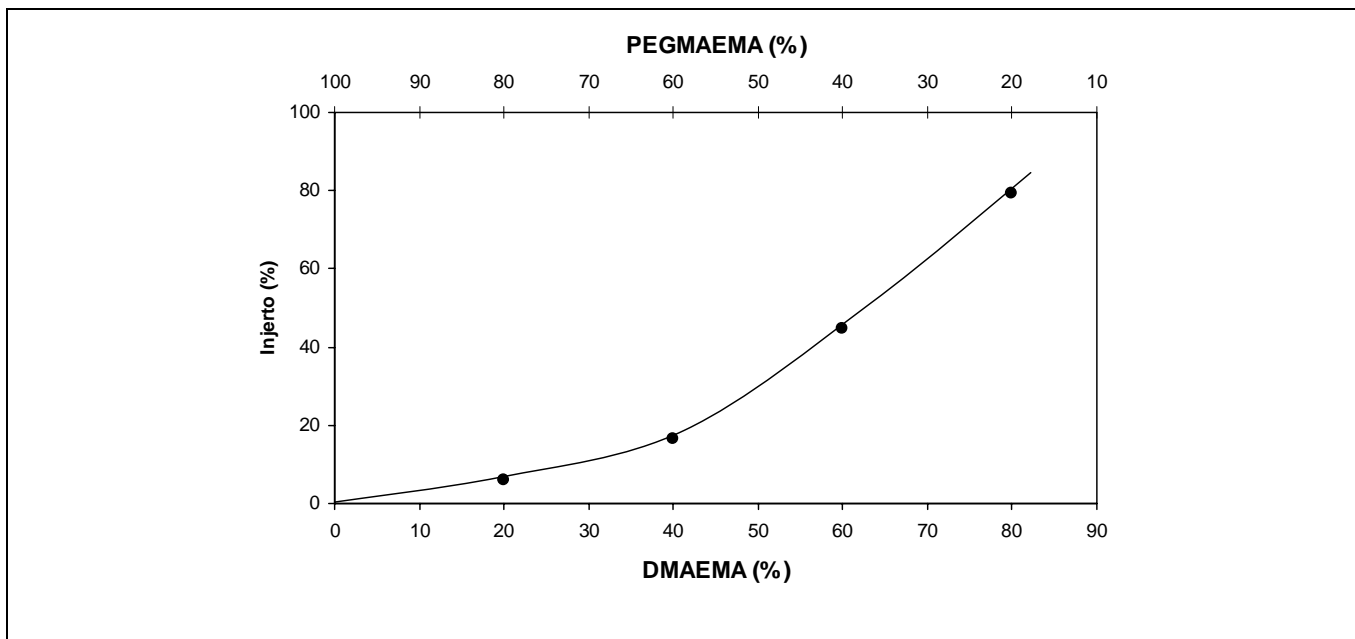


FIGURA 30. Porcentaje de injerto de DMAEMA/PEGMEMMA sobre PE en función de la relación de concentraciones de los materiales, disueltos en tolueno, dosis 200 kGy e intensidad 12.9 kGy/h.

En la Figura 30 se puede observar el porcentaje de injerto obtenido en función de la concentración de los monómeros del DMAEMA y PEGMEMA. Se observa como aumenta el porcentaje de injerto al

¹ El porcentaje de injerto, tanto en el texto como en las figuras se refiere al aumento en masa con respecto al peso original del sustrato, como se indicó en la página 55



aumentar la concentración de DMAEMA, llegando a ser casi nulo cuando se encuentra en la solución únicamente el PEGMEMA. Todos los ensayos de esta gráfica fueron obtenidos a 200 kGy.

Este comportamiento puede deberse a que el PEGMEMA es un polímero con largo de cadena de 1,100 unidades monoméricas, que comparado con el monómero del DMAEMA, presenta un tamaño enorme y por lo tanto resulta difícil su difusión hacia la superficie de la película. Desde este resultado se puede predecir la dificultad de realizar este injerto en dos pasos; empezando en el primer paso con el injerto del PEGMEMA.

A partir de este experimento se tomó como mezcla ideal, aquella formada por 8 partes volumétricas de DMAEMA con 2 partes de PEGMEMA, es decir 80/20 (v/v) DMAEMA/PEGMEMA.

La Figura 31 muestra el efecto que la dosis de irradiación tiene sobre el porcentaje de injerto, todas las muestras contenían 40% de DMAEMA, 10% de PEGMEMA y el 50% restante de tolueno, respetando la relación 80/20 del experimento anterior.

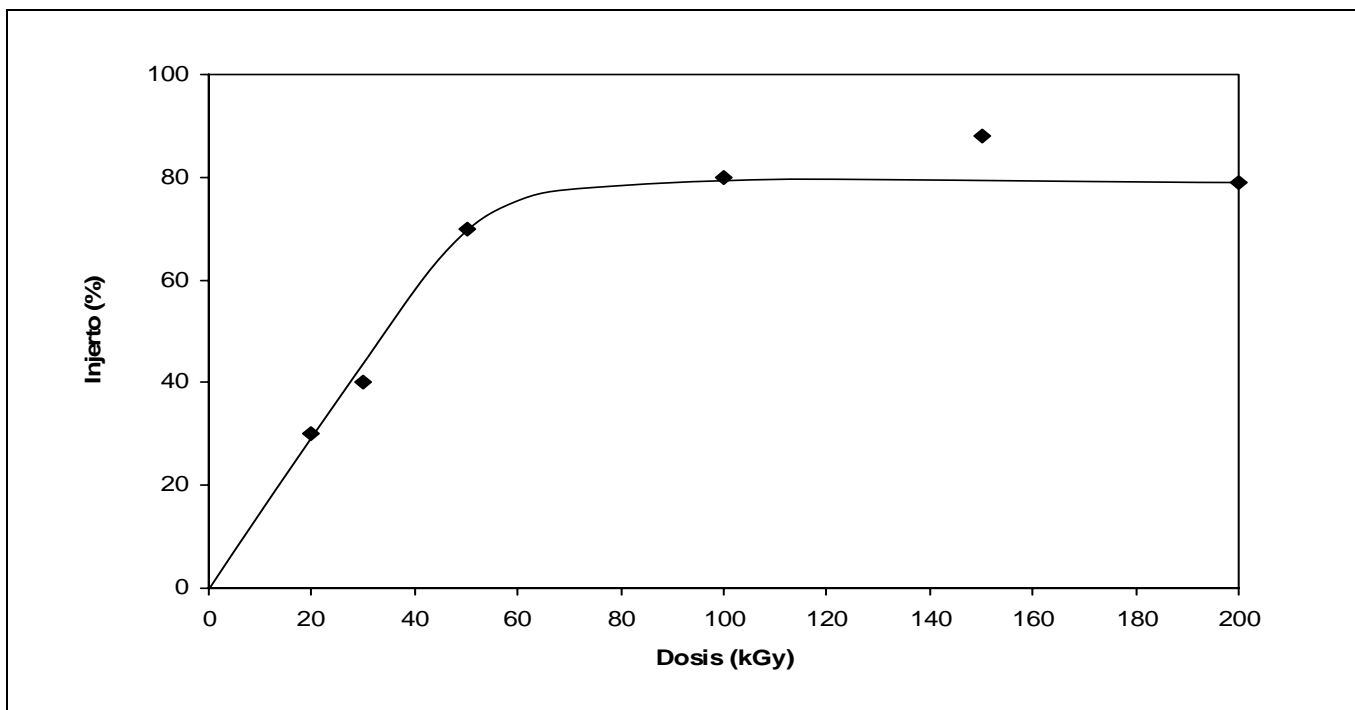


FIGURA 31. Porcentaje de injerto de DMAEMA/PEGMEMA sobre PE en función de la dosis de radiación. Concentraciones; 50% tolueno 40% DMAEMA, 10% PEGMEMA, intensidad 12.9 kGy/h.

Se observa que los valores del porcentaje de injerto incrementan considerablemente en función de la dosis desde 20 kGy hasta 100 kGy, pero después de 100 kGy el porcentaje de injerto permanece constante a pesar de incrementar la dosis hasta 200 kGy. Este comportamiento se puede explicar suponiendo que a dosis de 100 kGy, la formación de homopolímero ha aumentado la viscosidad del medio a tal grado que impide la difusión de los macroradicales hacia la matriz. O bien, que la superficie disponible del sustrato ha sido saturada por las cadenas injertadas, impidiendo la adición de nuevos injertos por impedimentos de arreglo dimensional.



PP-g-DMAEMA/PEGMEMMA

Se emplearon películas de PP isotáctico de 1 x 5 cm de tamaño las cuales se colocaron en ampollitas que contenían una solución de DMAEMA y PEGMEMA diluidos al 50% en tolueno y selladas al vacío para eliminar el oxígeno. Las ampollitas con la película y la solución fueron expuestas a una fuente de ⁶⁰Co a temperatura ambiente, con a una intensidad de radiación nominal de 10.5 kGy/h y dosis de 20 a 200 kGy.

Las muestras se lavaron con tolueno por un período de 14 horas continuas para remover todo aquel material no injertado que se encontraba adherido a ellas. Posteriormente las muestras se secaron a presión reducida hasta que alcanzaron un peso constante. Todo de forma similar a como se trabajo con la matriz de PE. Para calcular el porciento de injerto, se secaron a presión reducida y se pesaron.

En la Figura 32 se puede observar el porcentaje de injerto obtenido en función de la relación volumen del DMAEMA con respecto al PEGMEMA, todos los ensayos de esta gráfica fueron obtenidos a 200 kGy.

Se ve claramente como aumenta el porcentaje de injerto al aumentar la concentración de DMAEMA, llegando a ser casi nulo cuando se encuentra en la solución únicamente el PEGMEMA. Similar al caso que se presentó con PE.

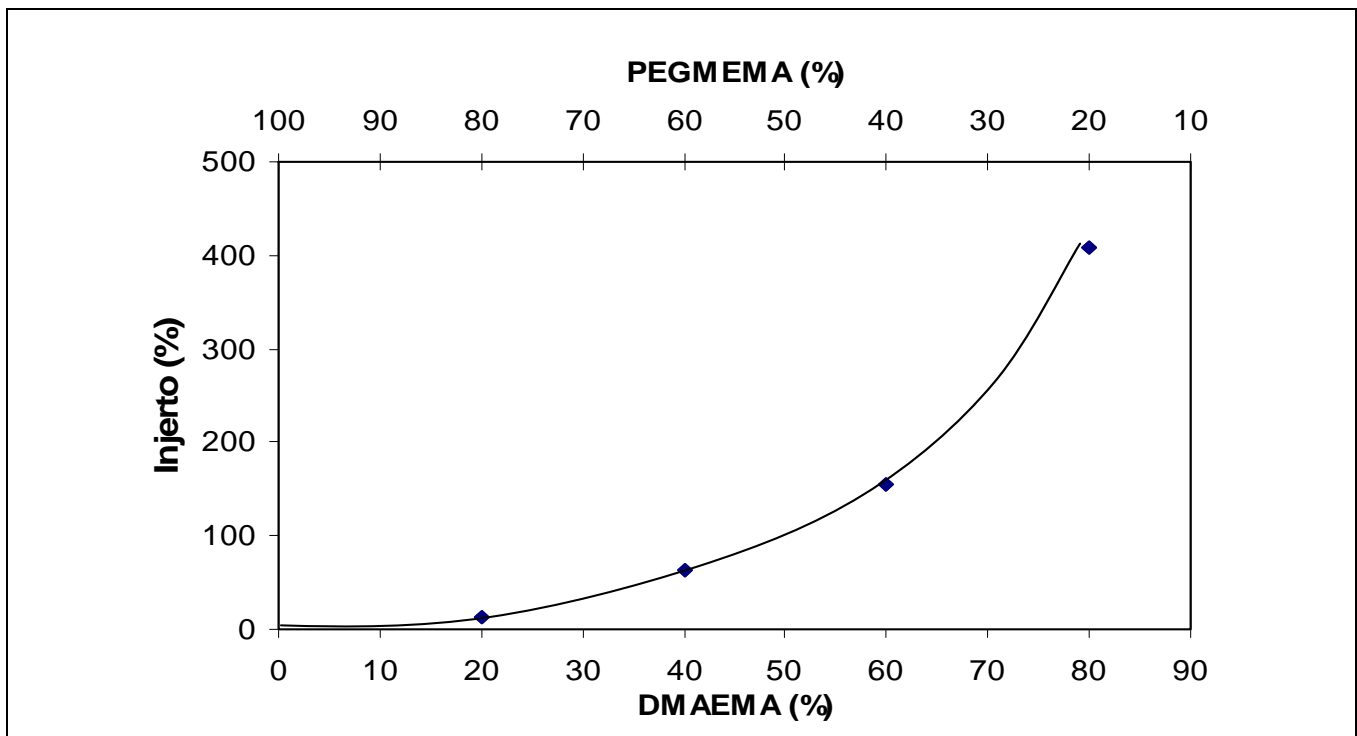


FIGURA 32. Porcentaje de injerto de DMAEMA/PEGMEMMA sobre PP en función de la relación de concentraciones de los materiales, disueltos en tolueno, dosis 200 kGy e intensidad 10.5 kGy/h.



La diferencia principal que se observa entre la matriz de PE y PP son los porcentajes de injerto, mientras que para una matriz de PE los injerto van de (0 – 80)%, para una matriz de PP van de (0 – 400)%. Lo que se puede explicar con la diferencia morfológica del PP, ya que por su estructura química no puede formar zonas cristalinas tan compactas como las que se forman en el PE de baja densidad. Esto significa que el injerto se presenta preferentemente en la zona amorfa de la matriz y el PP es más amorfo que el PE.

De forma similar a lo realizado con la matriz de PE; a partir de este experimento se tomó como mezcla ideal, aquella formada por 8 partes volumétricas de DMAEMA con 2 partes de PEGMEMA, es decir 80/20 (v/v) DMAEMA/PEGMEMA.

Antes de mostrar la gráfica correspondiente a la dependencia del porcentaje de injerto con respecto a la dosis, es importante explicar por que se eligió tolueno como disolvente. De acuerdo a la literatura, el tolueno no presenta efectos secundarios a la radiación comparado con otros disolventes por su anillo aromático, por lo cual sufrirá menor hidrólisis que otros disolventes, es decir que generará menos radicales libres que compitan con las reacciones de injerto que otros disolventes. Pero también se usó porque es el que genera mayor difusión del DMAEMA y posiblemente del PEGMEMA sobre las matrices.

Para comprobar esto se realizó una prueba de hinchamiento preliminar con copolímeros de PE-g-DMAEMA para ver que disolvente causaba mayor hinchamiento.

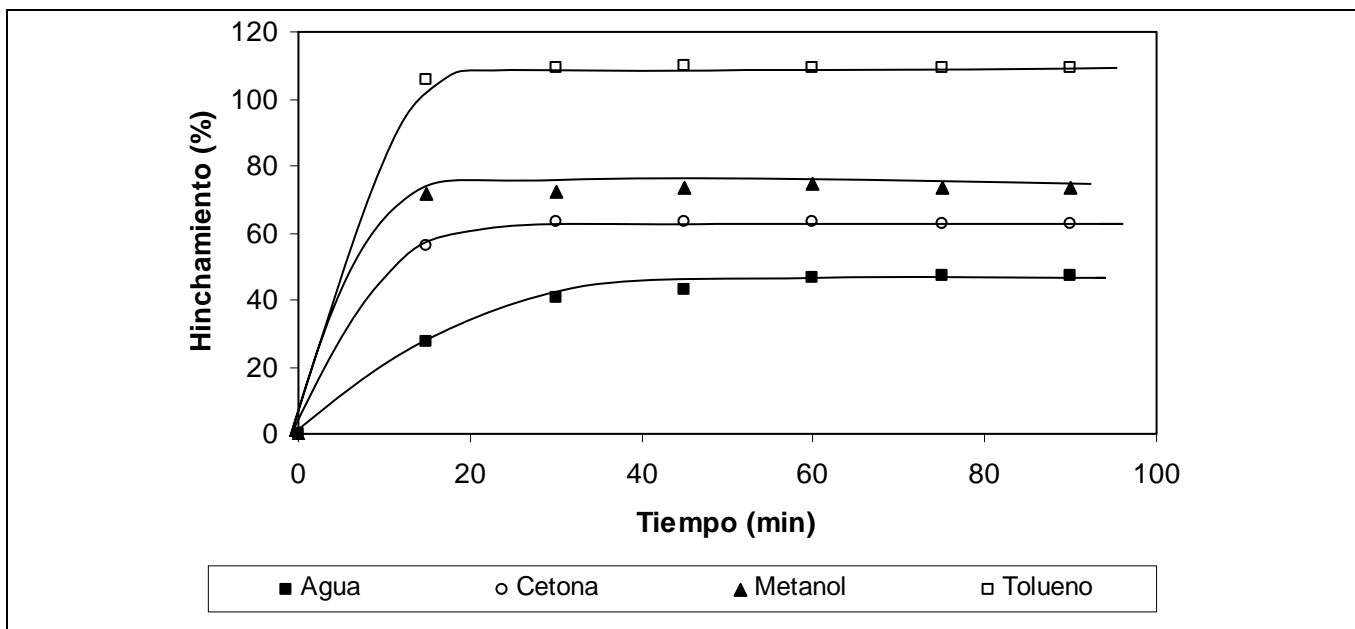


FIGURA 33. Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo para diferentes disolventes. Los copolímeros usados fueron del 60% de injerto en peso de DMAEMA en PE.

La Figura 33 muestra los resultados; es claro que el tolueno es el disolvente que más hinchamiento causa y por ende es el que puede favorecer la difusión aumentando así la posibilidad de que las reacciones de injerto se presenten.

La Figura 34 muestra el efecto de la dosis de irradiación sobre el porcentaje de injerto, usando tres diferentes disolventes; acetona, metanol y tolueno. Todas las muestras contenían 40% de DMAEMA, 10% de PEGMEMA y el 50% restante del disolvente respectivo.

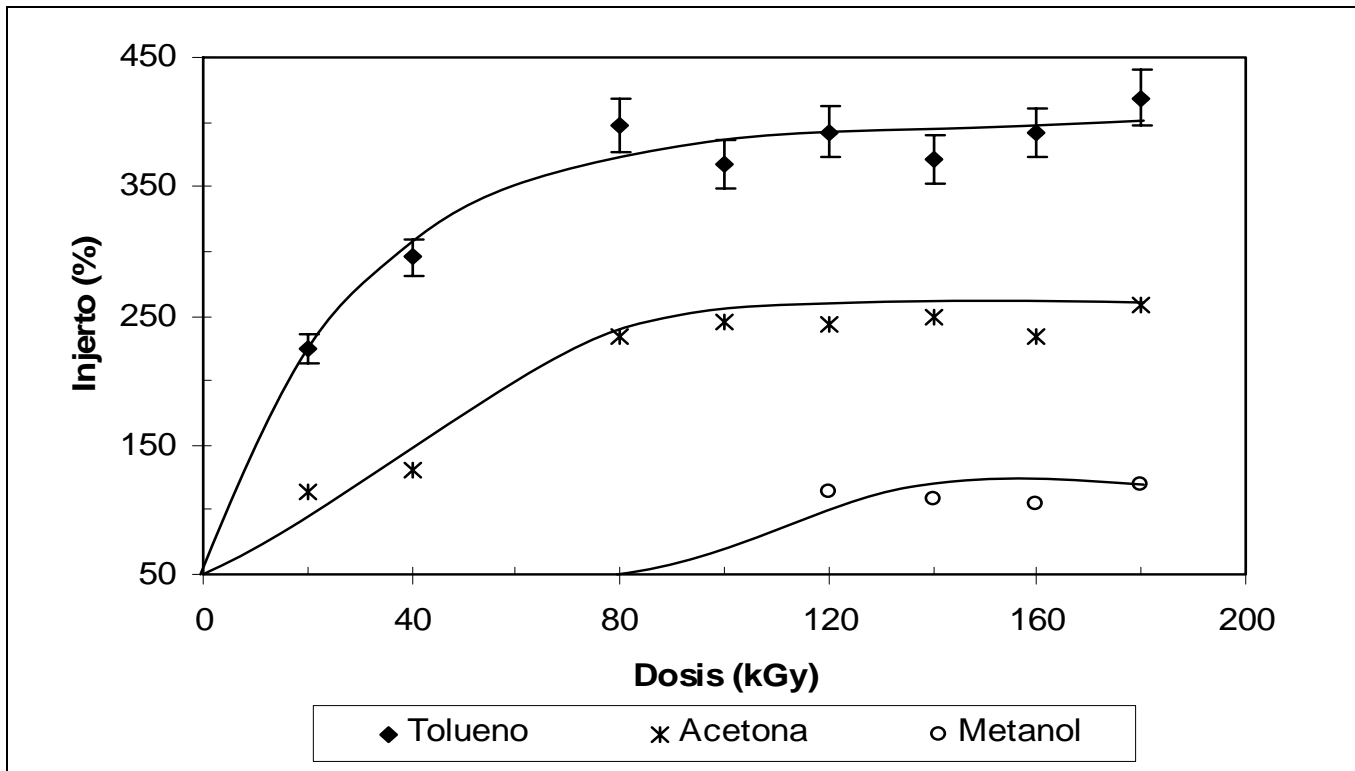


FIGURA 34. Porcentaje de injerto de DMAEMA/PEGMEMA sobre PP en función de la dosis de radiación. Concentraciones; 50% disolvente, 40% DMAEMA y 10% PEGMEMA, intensidad 10.5 kGy/h.

Se observa un comportamiento similar al observado en la Figura 31, sólo que con injertos mayores; lo que corrobora nuestras hipótesis que afirman que alrededor de 100 kGy el porcentaje de injerto sobre PE o PP alcanza sus valores límite debido a que por arriba de los 100 kGy la formación de homopolímero dificulta la difusión; y que el injerto se ve favorecido en matrices de PP por la morfología amorfa del mismo.

Pero también se puede observar que a pesar que las tres curvas alcanzan su límite de injerto alrededor de los 100 kGy; el copolímero en el cual se usó tolueno es el que alcanzó los máximos porcentajes de injerto. Lo que también corrobora nuestra hipótesis y justifica el uso del tolueno como mejor disolvente.



Método de pre-irradiación oxidativa

PP-g-DMAEMA/PEGMEMMA en un paso

Al igual que en los casos anteriores, se usaron películas de PP de 1 x 5 cm de tamaño las cuales se colocaron en ampollitas en presencia de oxígeno para ser irradiadas, usando una intensidad de radiación de 10.5 kGy/h, a dosis que van de 40 kGy hasta 140 kGy en intervalos de 20 kGy, con la finalidad de analizar la influencia de la dosis en el porcentaje de injerto.

Una vez alcanzada la dosis deseada, se añadió a la ampollita una solución de DMAEMA y PEGMEMMA con una relación volumétrica de 1:1, disueltos en tolueno al 50% (v/v). (2.5 ml de DMAEMA, 2.5 ml de PEGMEMMA y 5.0 ml de tolueno). Posteriormente se extrajo el oxígeno presente usando una bomba de vacío y sellando las ampollitas para poder colocarlas en un baño maría a reacción a 70 °C por 5 y 20 h para verificar si se obtiene el mismo comportamiento.

Resumiendo, las condiciones fueron;

Intensidad de dosis; 10.5 kGy

Temperatura de reacción; 70 °C

Tiempo de reacción; 5 y 20 horas

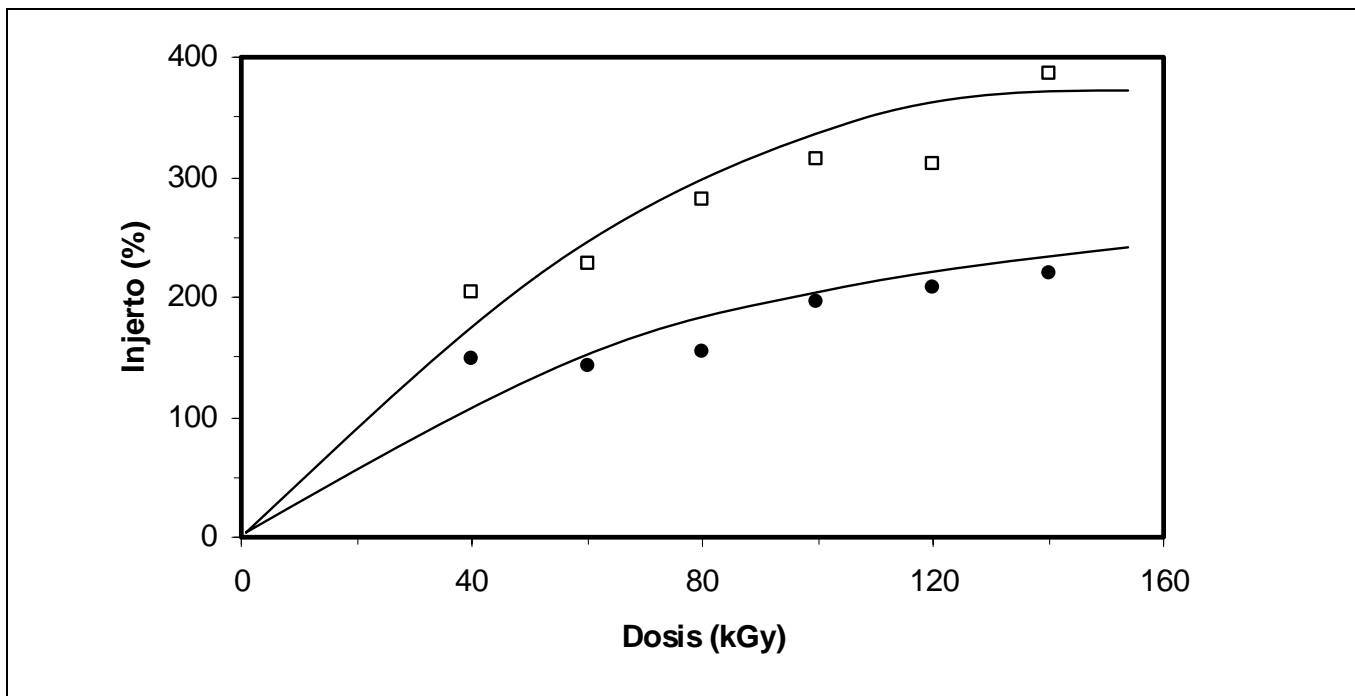


FIGURA 35. (%) injerto de DMAEMA/PEGMEMMA en PP en función de la dosis de radiación, a diferentes tiempos de reacción 20 h (□) y 5 h (●), 70 °C, concentraciones; 25% PEGMEMMA, 25% DMAEMA y 50% tolueno

Se puede observar en la Figura 35 una tendencia similar para 5 y 20 h de reacción, solo cambia el porcentaje de injerto. También aquí aunque no es tan claro como en los dos casos anteriores, se puede observar que alrededor de 120 kGy comienza a aparecer una meseta. Aquí el fenómeno es totalmente diferente al anterior, ya que no se puede decir que la dosis esté influenciando la difusión al generar más homopolímero, aquí tal vez tenga más sentido la segunda explicación de que, la superficie de la película se comienza a saturar en cuanto a los injertos posibles.

En la Figura 36 se muestra la relación que guarda el porcentaje de injerto en función de la temperatura a la que se pone a reaccionar.

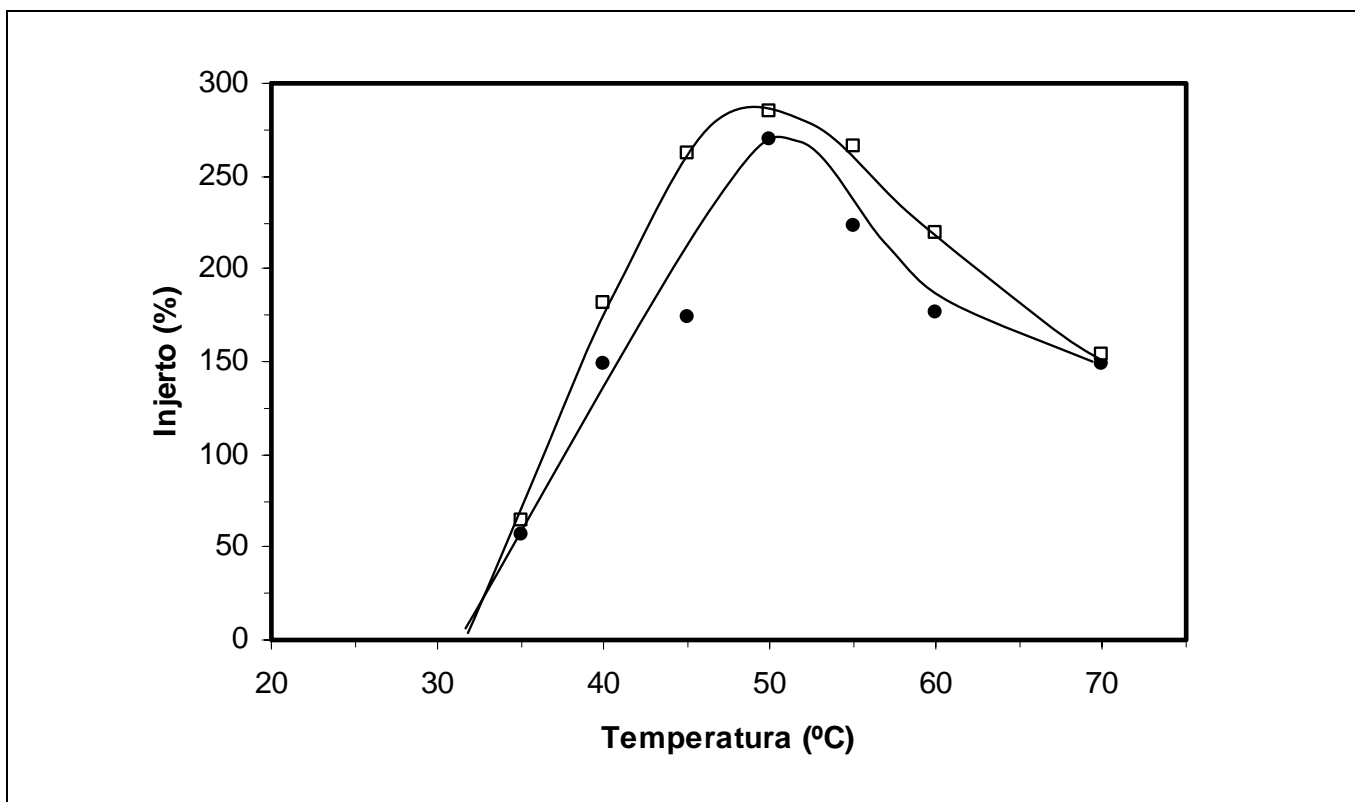


FIGURA 36. Rendimiento de injerto de DMAEMA y PEGMEMA en PP, por pre-irradiación oxidativa en función de la temperatura de reacción; 80 kGy (●) y 40 kGy (□), 10.4 kGy/h, y 5 h.

Se observa como hay injerto a partir de los 35 °C, tal y como lo marca la literatura; los hidróxidos e hidroperóxidos comienzan su descomposición a temperaturas bajas, cercanas a los 35 °C. Por debajo de esta temperatura (30 °C) no se obtuvieron injertos.

También se puede observar un máximo alrededor de los 50 °C y a partir de esta temperatura inicia un descenso en el porcentaje de injerto. Esto se puede explicar si se considera que la energía requerida para romper a un hidroperóxido es menor que la necesaria para romper a un peróxido, por esta razón la liberación de iones hidroxilo favorece la formación de homopolímero.



Por arriba de los 50 °C se ve favorecida la descomposición de los peróxidos, generando dos fenómenos opuestos al injerto; la competencia entre la reacción de injerto y la de homopolimerización y el aumento de la viscosidad.

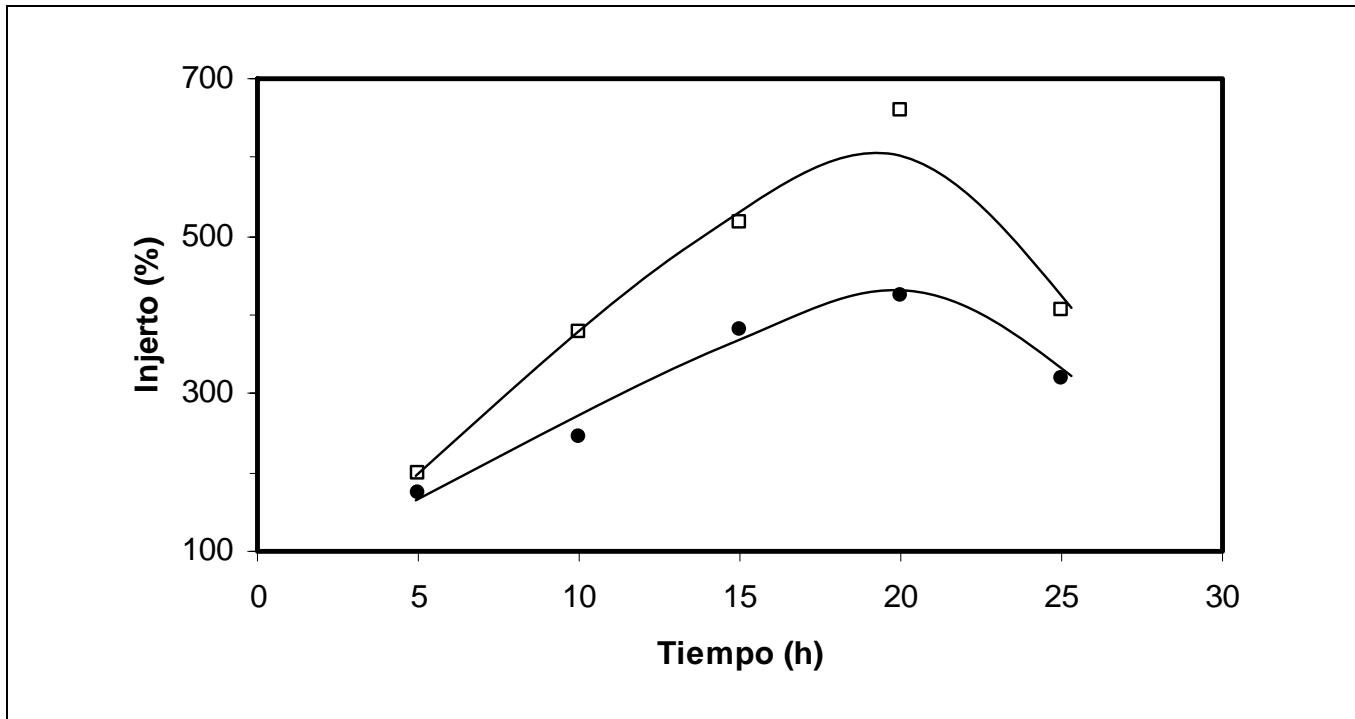


FIGURA 37. Porcentaje de injerto del sistema binario en PP por pre-irradiación oxidativa en función del tiempo de reacción. dosis: 80 kGy (□) y 40 kGy (●); a 50°C y 10.5 kGy/h.

En la Figura 37, se muestran los resultados sobre el comportamiento que presenta el porcentaje de injerto en función del tiempo de reacción, dentro de un intervalo de 5 a 25 h. Se realizaron las pruebas a 40 kGy para ver su comportamiento a dosis bajas, y a 80 kGy para trabajar con injertos altos.

Se ve como el porcentaje de injerto aumenta conforme se incrementa el tiempo de reacción, alcanzó el máximo porcentaje alrededor de las 20 h de reacción. Al comparar las dos curvas se comprueba que la formación de sitios activos se incrementa con la dosis total absorbida, aunque no guarda una relación proporcional en cada uno de los puntos experimentales.

La caída en el porcentaje de injerto que se presenta después de las 20 h de reacción puede deberse a la posible degradación del copolímero de injerto.

CARACTERIZACIÓN

Espectro en el infrarrojo

PE-g-DMAEMA/PEGMEMMA

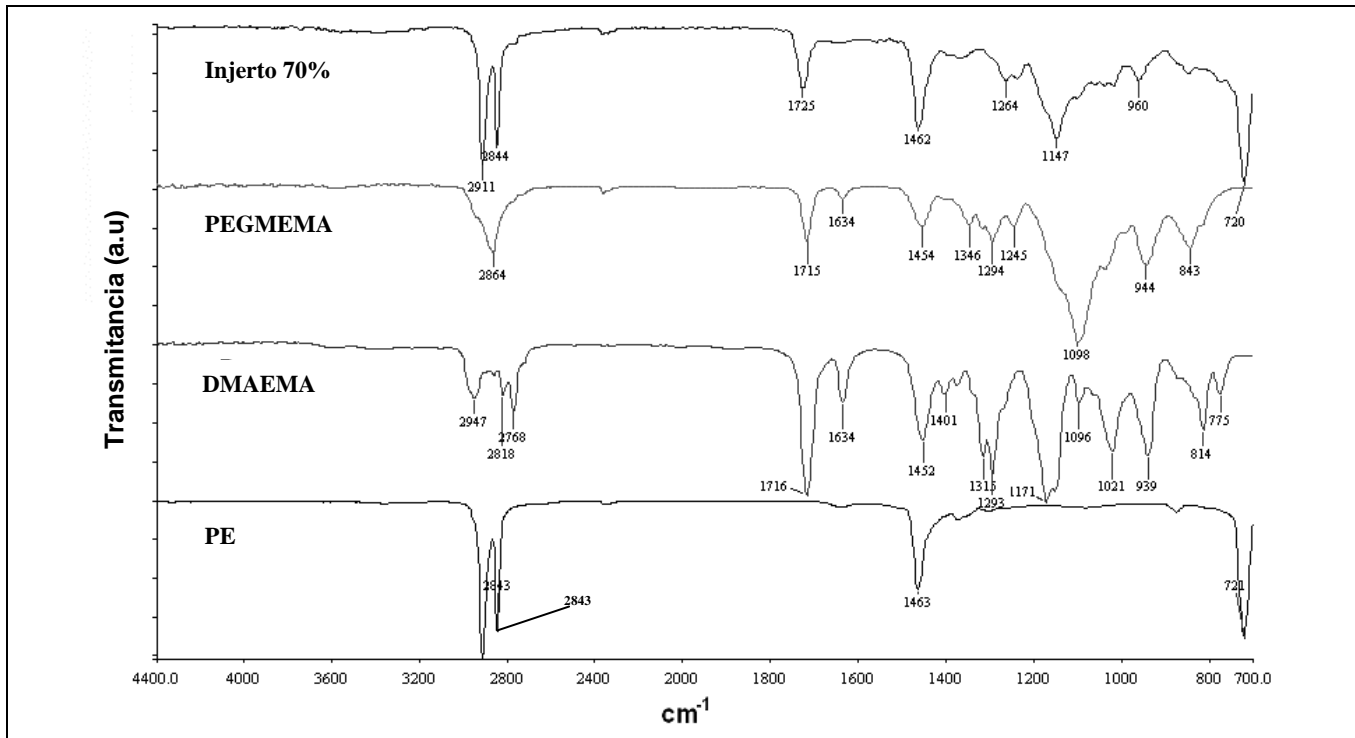


FIGURA 38. Espectro FTIR-ATR de PE (A), DMAEMA (B), PEGMEMA (C) y PE-g-(DMAEMA/PEGMEMMA) con 70% de injerto (D).

En la Figura 38 se muestra el espectro de infrarrojo en donde se comparan las señales características del PE, DMAEMA y PEGMEMA sin modificaciones contra un copolímero de injerto del 70%.

Se pueden apreciar las bandas características de metilos (2947 y 1463 cm^{-1}) y metilenos (2843 , 1463 y 721 cm^{-1}) correspondiente al PE.

Las correspondientes al DMAEMA: $-\text{CH}_3$ (2947 y 1452 cm^{-1}), $-\text{C}=\text{O}$ (1716 cm^{-1}), $-\text{COOCH}_2$ (1315 , 1293 y 1096 cm^{-1}), $-\text{R}-\text{NR}-\text{R}$ (1171 cm^{-1}).

Las del PEGMEMA: $-\text{CH}_3$ (2864 y 1454 cm^{-1}), $-\text{C}=\text{O}$ (1715 cm^{-1}), $-\text{COOCH}_2$ (1346 , 1245 y 1098 cm^{-1}), $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1098 cm^{-1}).

Y por último las del copolímero de injerto: $-\text{C}=\text{O}$ (1725 cm^{-1}) y el valor de 1147 cm^{-1} que puede corresponder a $-\text{C}-\text{O}-$, o a $-\text{R}-\text{NR}-\text{R}$, o a ambos grupos químicos. Esto confirma que la matriz de PE sufrió modificaciones estructurales debido a los monómeros.

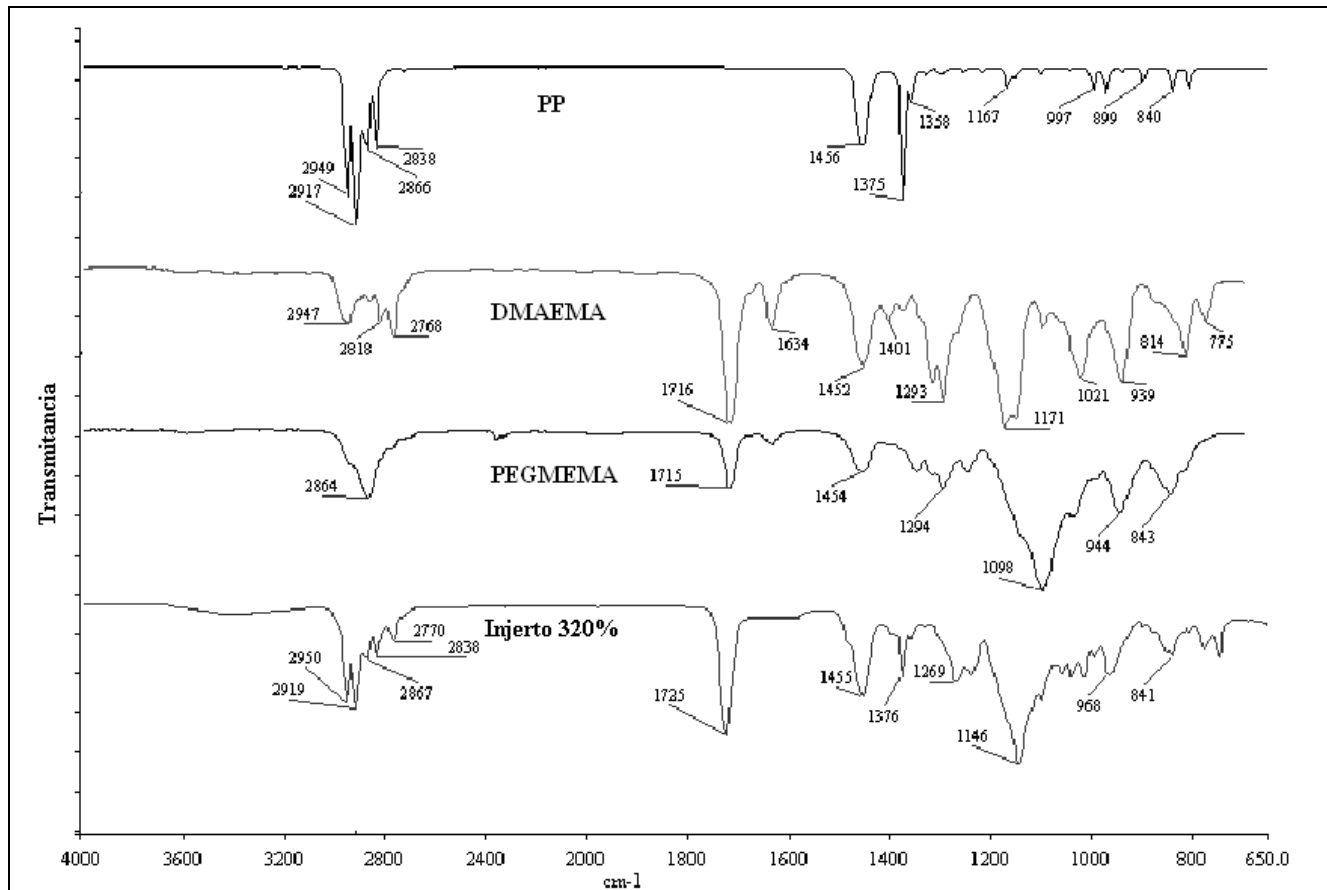
PP-g-DMAEMA/PEGMEMMA

FIGURA 39. Espectro FTIR-ATR de PP, DMAEMA, PEGMEMA y PP-g-(DMAEMA/PEGMEMA) por método directo

En las Fig. 39 y Fig. 40, podemos observar los espectros de una matriz de PP original con bandas características de absorción correspondientes a los grupos; $-\text{CH}_3$ (2949 y 1454 cm^{-1}), $-(\text{CH}_2)_n-$ (2838 , 1454 y 840 cm^{-1}). Una vez más los espectros de DMAEMA y PEGMEMA, descritos ya en la Figura 38.

También podemos ver el espectro del copolímero de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PP con bandas de absorción de 1725 y 1146 cm^{-1} , que presumen la adición de grupos $-\text{C}=\text{O}$, para el primer valor y de grupos $-\text{C}-\text{O}-$ o $-\text{R}-\text{NR}-\text{R}$, para el segundo valor, sobre la matriz de PP.

Una vez más, la conclusión que arroja este análisis es que la matriz de PP fue modificada por los monómeros.

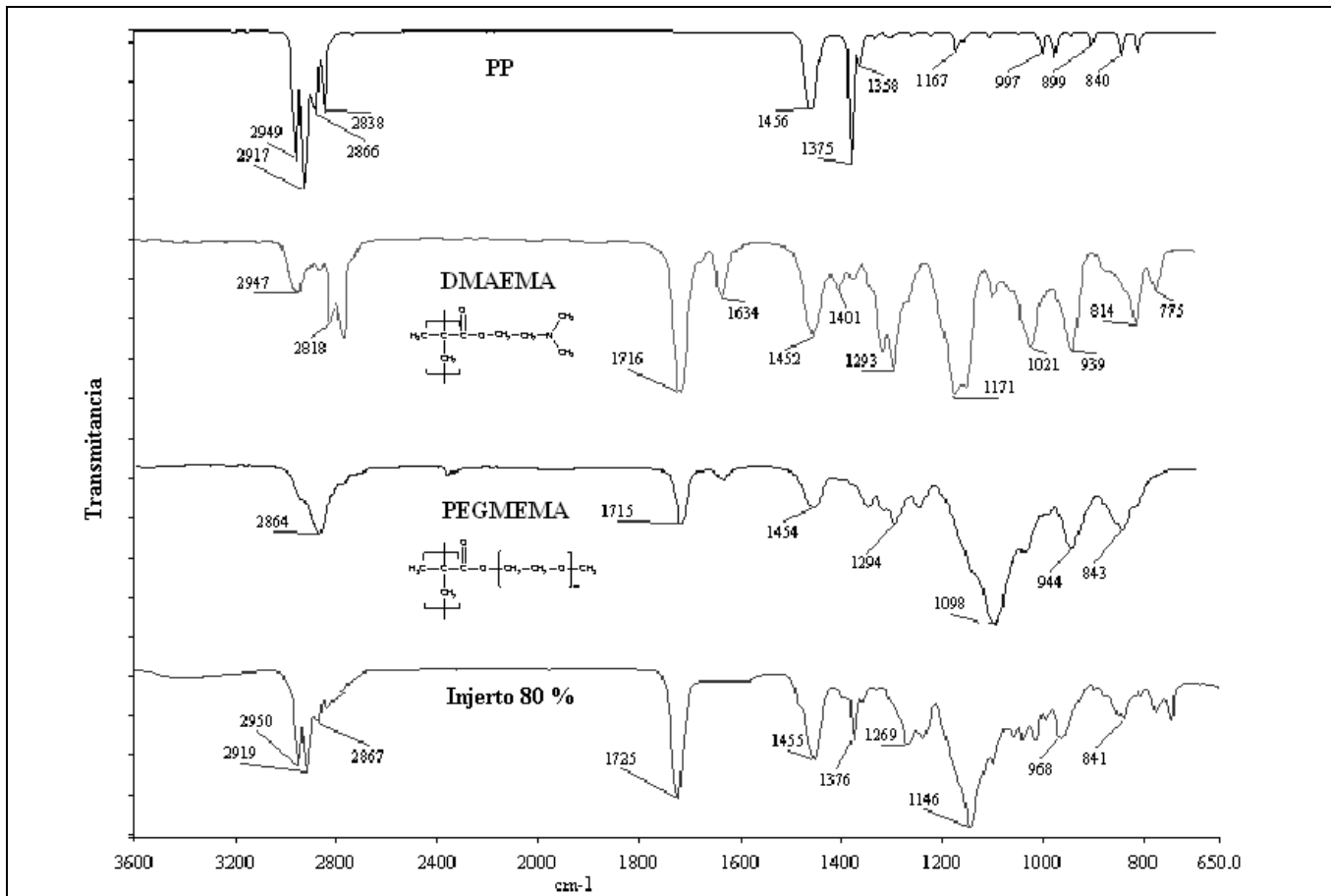


FIGURA 40. Espectro FTIR-ATR de PP, DMAEMA, PEGMEMA y PP-g-(DMAEMA/PEGMEME) por método de pre-irradiación oxidativa

Estos análisis nos permitieron confirmar que las matrices de PE y PP fueron modificadas, pero no nos permiten asegurar que tanto el DMAEMA y el PEGMEMA se injertaron ya que ambos compuestos contienen grupos químicos similares. Por esta razón no se puede decir si las bandas de absorción corresponden a uno o a otro.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

PE-g-DMAEMA/PEGMEMMA

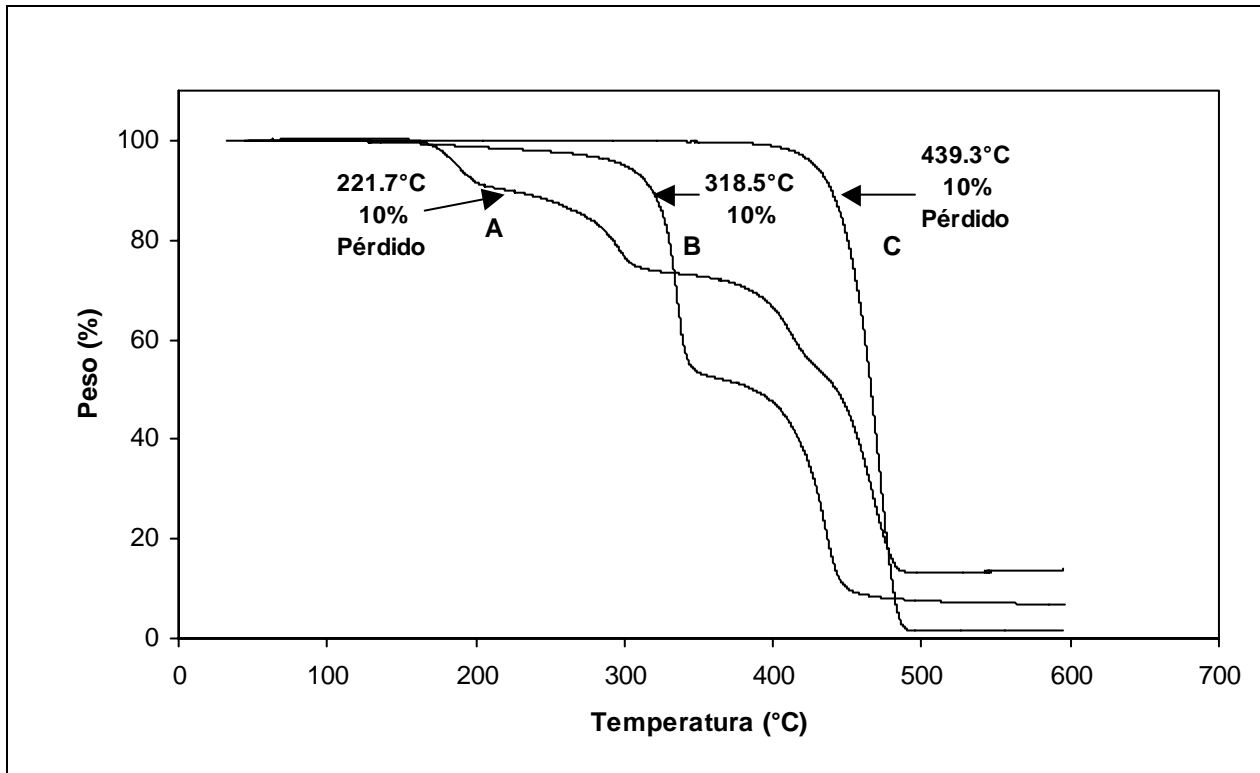


FIGURA 41. Curva "TGA" de: PE-g-(DMAEMA/PEGMEMMA) 80% de injerto (A), PDMAEMA (B) y PE (C).

En la Figura 41 podemos ver que la temperatura de descomposición de las matrices de PE usadas es cercana a los 340 °C, lo que concuerda con los datos reportados. También se observa que la temperatura de descomposición de un homopolímero de DMAEMA se presenta alrededor de los 320 °C.

Pero el copolímero de injerto presenta una pérdida del 10% en peso cerca de los 220 °C, una temperatura 200 °C menor que la de la matriz original y 100 °C menor que la de un homopolímero de DMAEMA, desafortunadamente no se pudo obtener un termograma para un copolímero de DMAEMA y PEGMEMMA para su comparación.

También se observa que el copolímero presenta un comportamiento térmico combinado entre el PE y el PDMAEMA, sobre todo después de los 350 °C.

PP-g-DMAEMA/PEGMEMMA

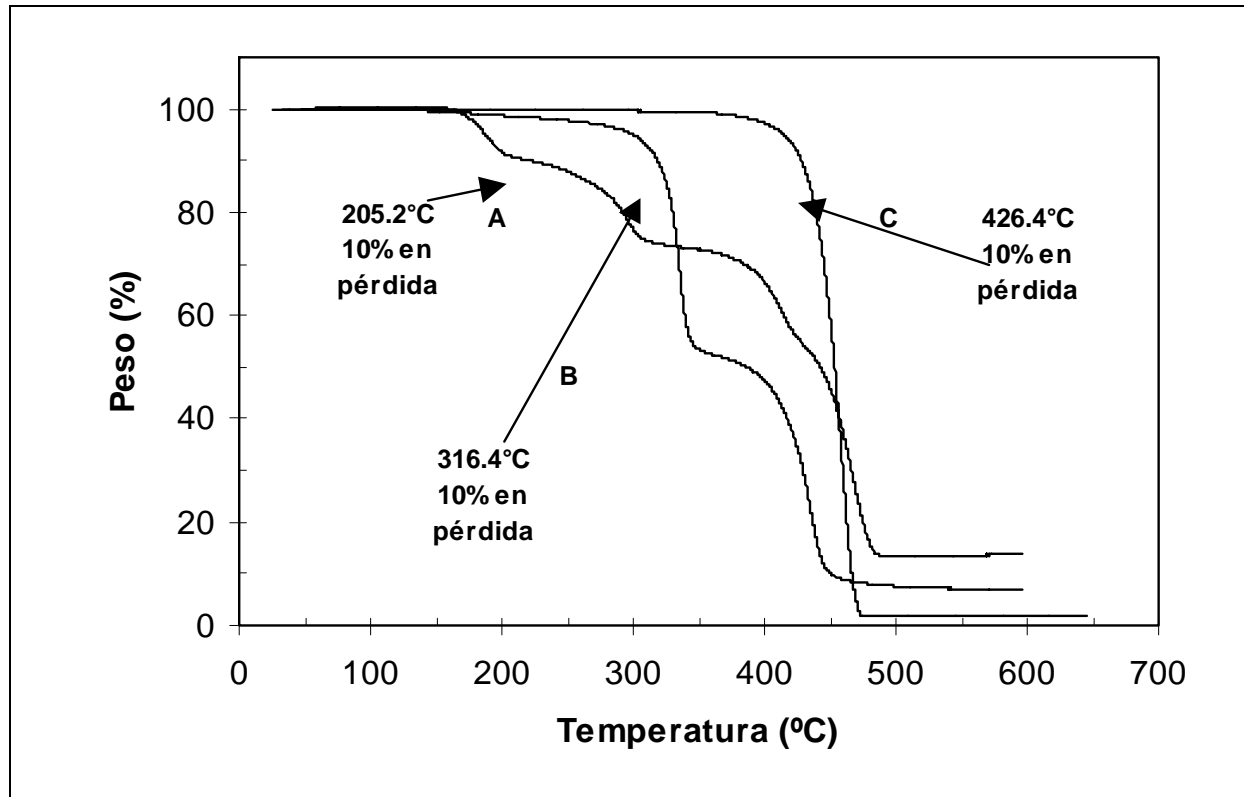


FIGURA 42. Curva "TGA" de: PP-g-(DMAEMA/PEGMEMMA) 220% de injerto (A), PDMAEMA (B) y PP (C).

En esta curva (Fig. 42), se muestra un comportamiento similar al observado en el copolímero PE-g-DMAEMA/PEGMEMMA

Por lo que de forma similar al caso anterior, se puede concluir que el copolímero de injerto de DMAEMA y PEGMEMMA, pero ahora sobre PP, presenta una buena estabilidad térmica, ya que comienza a presentar una pérdida del 10% en su peso hasta una temperatura cercana a los 205 °C.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

PE-g-DMAEMA/PEGMEMA

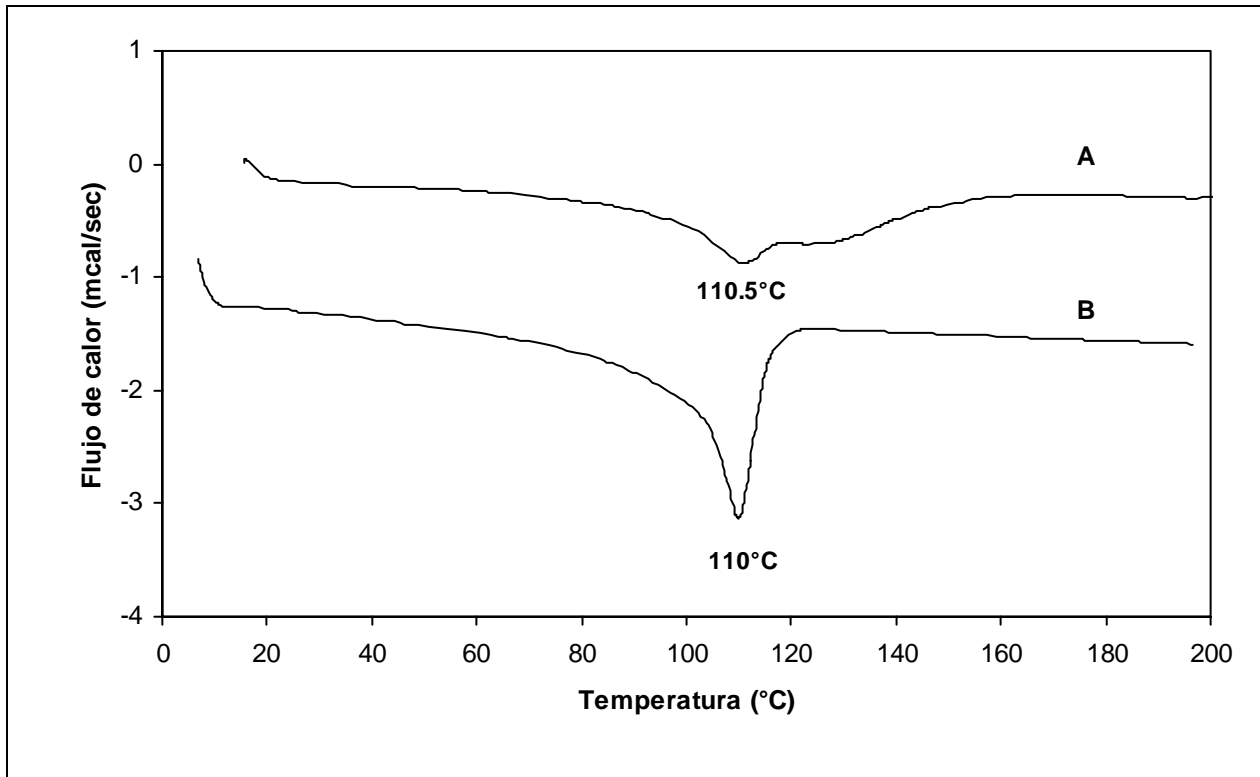


FIGURA 43. "DSC" de : PE-g-(DMAEMA/PEGMEMA) 80% de injerto (A) y segundo calentamiento de PE (B).

El termograma correspondiente al análisis de calorimetría diferencial de barrido se muestra en la Figura 43 y muestra un punto de fusión para el copolímero de injerto alrededor de 110 °C, el cuál concuerda con el punto de fusión observado y reportado para el PE de baja densidad, ($T_m = 110$ °C).

Si nos ajustamos al hecho de que la temperatura de fusión es determinada por la parte cristalina del compuesto, entonces podemos concluir que dado que esta propiedad, (punto de fusión) no sufrió ninguna alteración que; el injerto se realizó predominantemente sobre la parte amorfa del PE.

También se observa que el ΔH del copolímero es menor que el de la matriz de PE, lo que significa que se requirió mayor flujo de energía para generar el mismo efecto en el copolímero, debido a un cambio en la estructura química del copolímero con respecto a la matriz y que la cristalinidad disminuye.

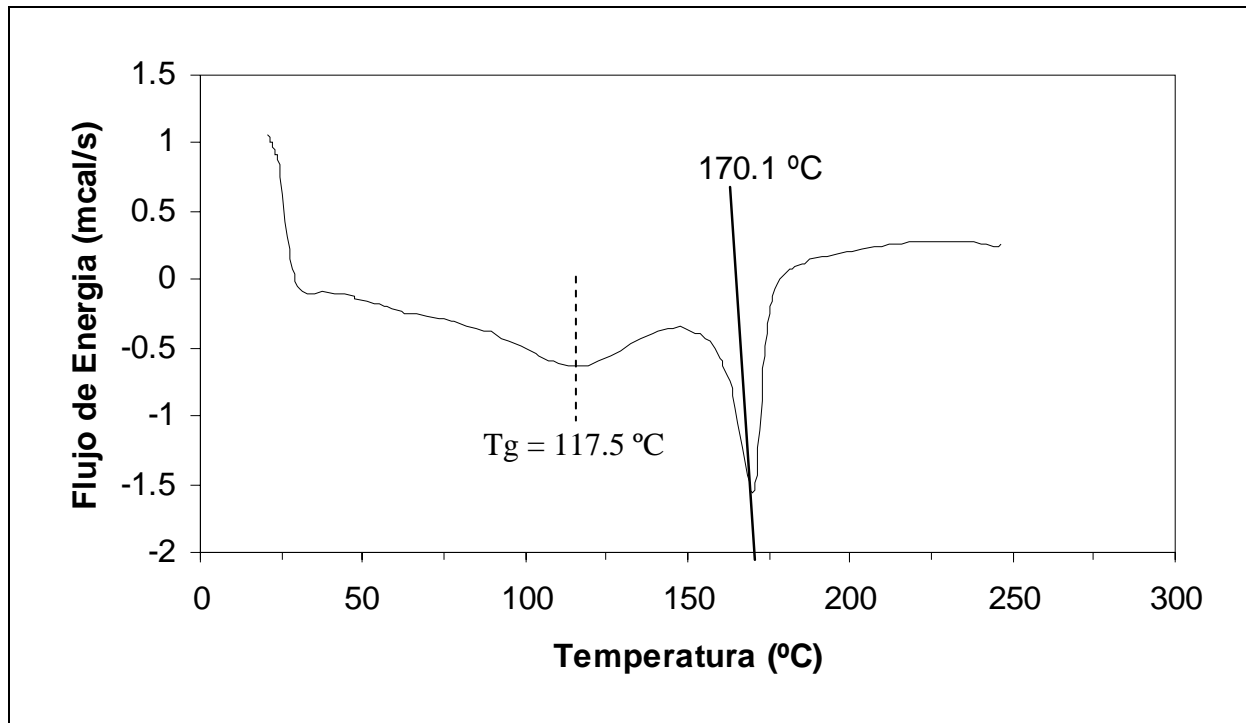
PP-g-DMAEMA/PEGMEMMA

FIGURA 44. "DSC" de : PP-g-(DMAEMA/PEGMEMMA) 220% de injerto.

En la Figura 44 se muestra el DSC correspondiente al injerto de PEGMEMA y DMAEMA sobre PP, el cual presentó un punto de fusión alrededor de 170 °C, el cual concuerda con el punto de fusión reportado para el PP de baja isotáctico, ($T_m = 170$ °C).

Esto vuelve a confirmar que el injerto se realizó predominantemente sobre la parte amorfa del PP y por esta razón los porcentajes de injerto fueron superiores en PP comparados con los obtenidos en el PE.

Determinación del módulo de elasticidad

PE-g-DMAEMA/PEGMEMA

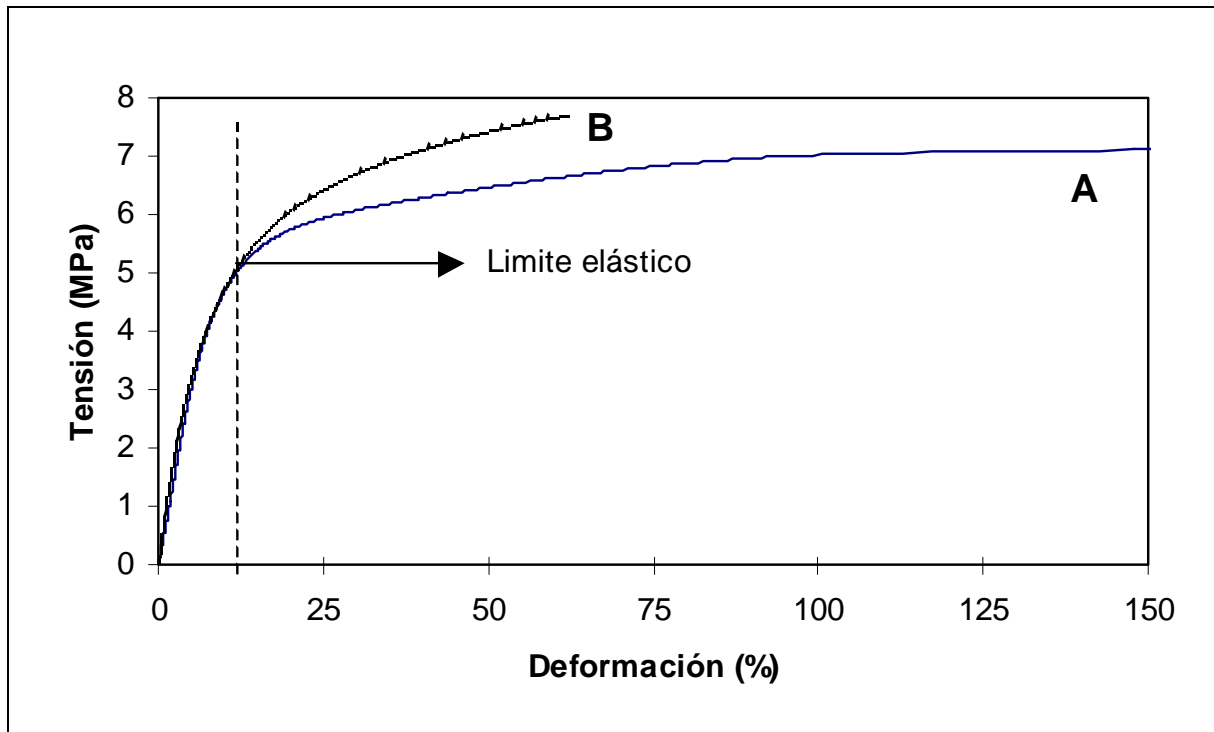


FIGURA 45. Tensión en función la deformación de PE virgen (A), Injerto 88% 150 kGy (B)

En la Figura 45 se presenta el comportamiento de una película de PE virgen y se compara con el comportamiento de un injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PE del 80%, el cual recibió una dosis total neta de 150 kGy, a una intensidad de 13 kGy/h, con las siguientes concentraciones; 50% tolueno, 40% DMAEMA, 10% PEGMEMA y sintetizado por irradiación directa.

El comportamiento del injerto se conservó con respecto al PE original hasta el límite elástico, sin embargo se perdió capacidad de elongación, llegando solo hasta un 70%, cuando el PE presentó un porcentaje de elongación superior al 150%.

El injerto perdió elasticidad con respecto al PE pero conservó su límite elástico.



PP-g-DMAEMA/PEGMEMA

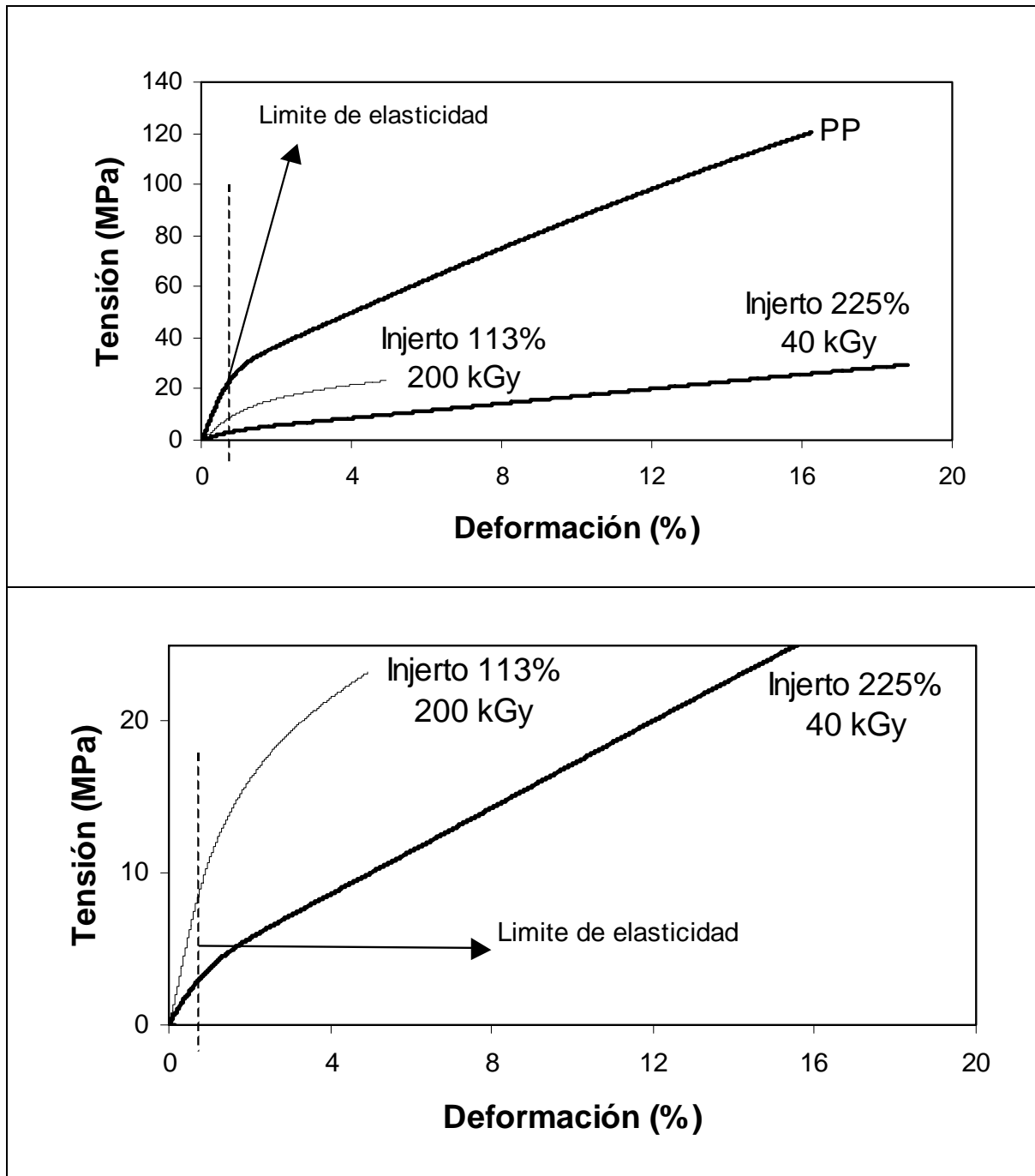


FIGURA 46. Tensión en función la deformación de PP virgen, Injerto 113% e Injerto de 225%, método directo

En la Figura 46 se presenta el comportamiento de una película de PP virgen y se compara con el comportamiento de dos injertos de DMAEMA y PEGMEMA sobre PP.



El primer injerto de 113% con dosis total recibida de 120 kGy, a una intensidad de 11 kGy/h, con las siguientes concentraciones; 50% metanol, 40% DMAEMA, 10% PEGMEMA, sintetizado por irradiación directa.

El segundo injerto de 225% con una dosis de 20 kGy, a una intensidad de 11 kGy/h, con las siguientes concentraciones; 50% tolueno, 40% DMAEMA, 10% PEGMEMA, sintetizado por irradiación directa.

Aquí se puede observar que el porcentaje de injerto no es tan determinante para mantener algunas propiedades mecánicas como la dosis total recibida, ya que el copolímero de menor injerto, presenta un comportamiento similar al copolímero obtenido por el método directo.

Sin embargo el copolímero con mayor porcentaje de injerto pero menor dosis recibida, conservó el comportamiento elástico del PP.

Lo que demuestra que la síntesis de injertos, usando radiación gamma, permite conservar las propiedades mecánicas del sustrato.



Determinación del estímulo – respuesta

Método directo

Para poder determinar si existe respuesta a la temperatura, primero se debe determinar si el material es capaz de absorber soluciones acuosas y cuál es el tiempo en el cual el copolímero de injerto PE-g-DMAEMA/PEGMEMA absorbe la mayor cantidad. Esto se conoce como hinchamiento límite.

En la Figura 47 se muestran los resultados obtenidos para determinar el tiempo de hinchamiento máximo o límite del copolímero de injerto.

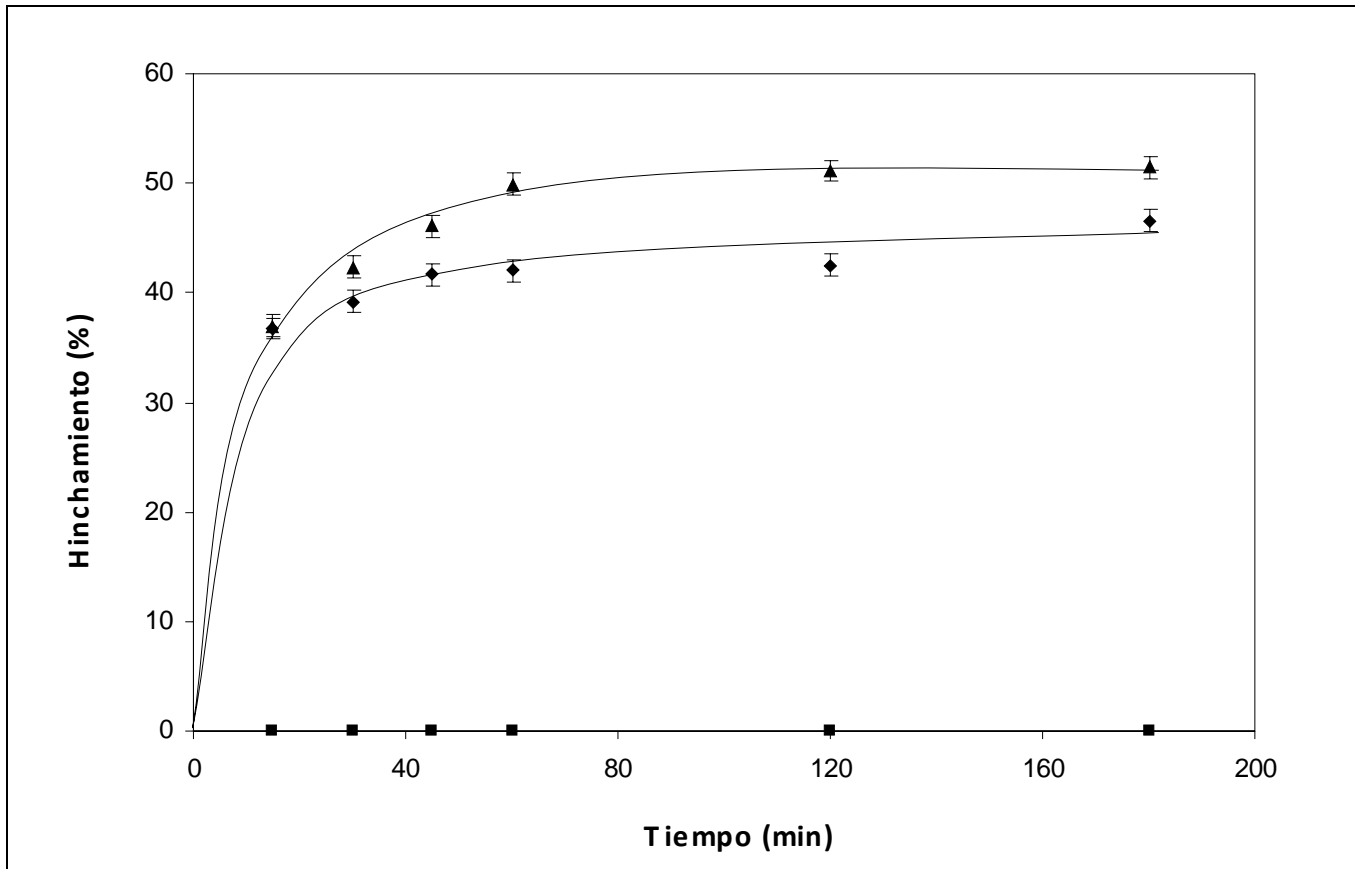


FIGURA 47. Hinchamiento en función del tiempo a pH 7. PE virgen (■), PE-g-(DMAEMA/PEGMEMA); 80% de injerto(◆) y 88% de injerto (▲)

Se observa que el hinchamiento máximo se alcanza alrededor de los 90 minutos, independientemente del grado de injerto. También se observa que a mayor porcentaje de injerto, mayor es el porcentaje de hinchamiento esto se debe a que a mayor injerto, mayor cantidad de grupos hidrofílicos son incorporados.



Como referencia se midió el tiempo de hinchamiento límite en una película de PE sin modificación y como se puede observar en la Figura 47, no hubo hinchamiento.

Los resultados anteriores demostraron que el copolímero de injerto es capaz de absorber soluciones acuosas como se había previsto. Por lo que se prosiguió a determinar si presentaba respuesta al cambio de temperatura y pH como se deseaba.

Respuesta a la temperatura a pH neutro

PE-g-DMAEMA/PEGMEMMA

En la Figura 48 se muestran los resultados de los ensayos realizados. Se puede observar que efectivamente existe una respuesta a la temperatura. Sin embargo esta respuesta se encuentra dentro del intervalo de la temperatura crítica o LCST del DMAEMA, lo que nos hace pensar que el PEGMEMMA no se injertó, dado la baja relación del mismo con respecto al DMAEMA.

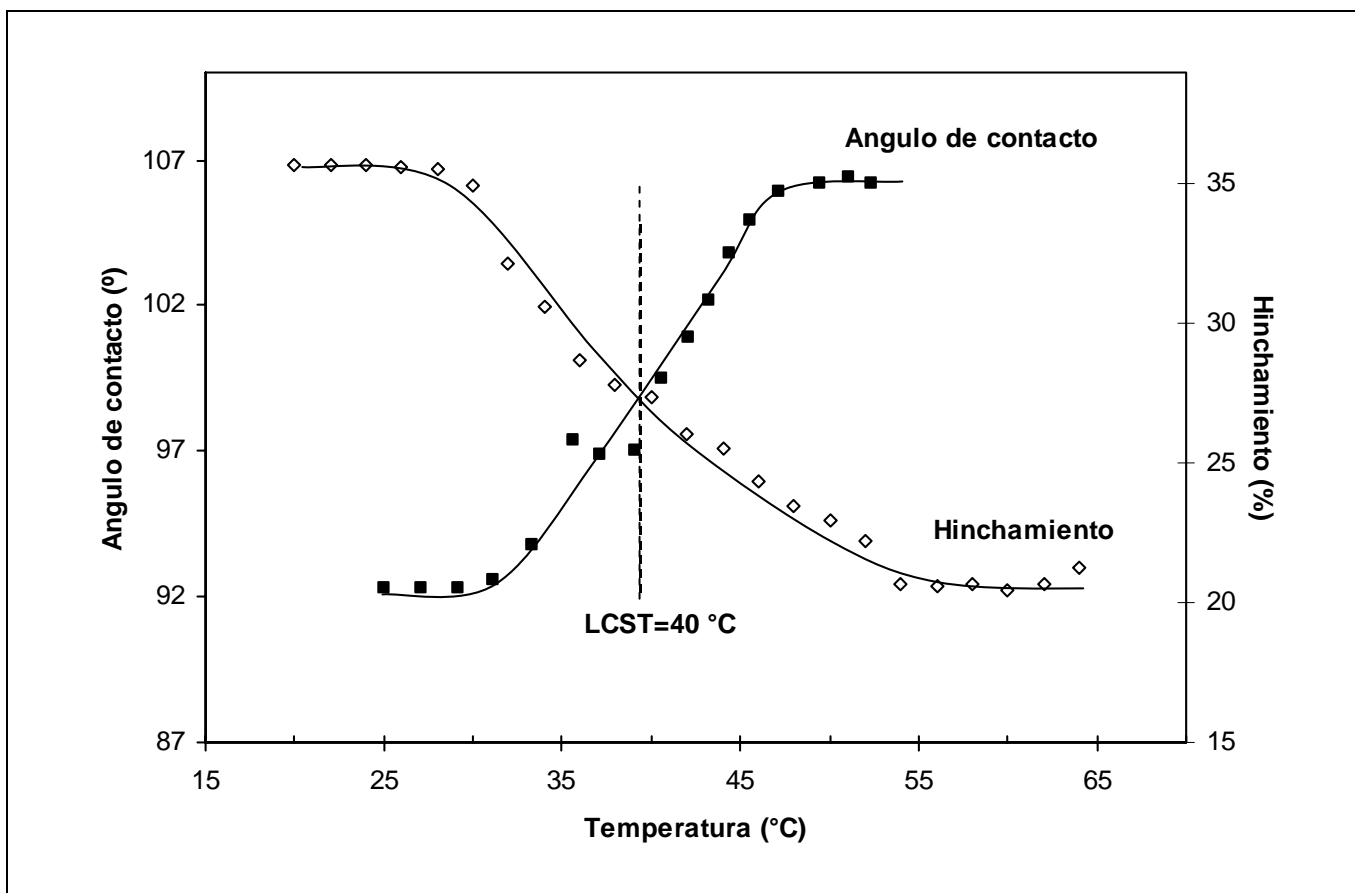


FIGURA 48. Hinchamiento (◇) y ángulo de contacto (■) en función de la temperatura, pH 7 y 80% de injerto; para el copolímero de injerto de DMAEMA y PEGMEMMA sobre PE por método directo.

PP-g-DMAEMA/PEGMEMMA

En la Figura 49, aparece el comportamiento del copolímero de injerto del DMAEMA y PEGMEMA sobre PP isotáctico sintetizado por el método directo. Aquí también se conservó la respuesta a la temperatura, predominando la temperatura crítica del PDMAEMA; ya que si bien existe un pequeño desplazamiento en la temperatura crítica, dando una LCST en 42 °C, este valor aún puede ser adjudicable al injerto de cadenas de DMAEMA. Por lo que se puede pensar que el PEGMEMA no se injertó como en el caso anterior.

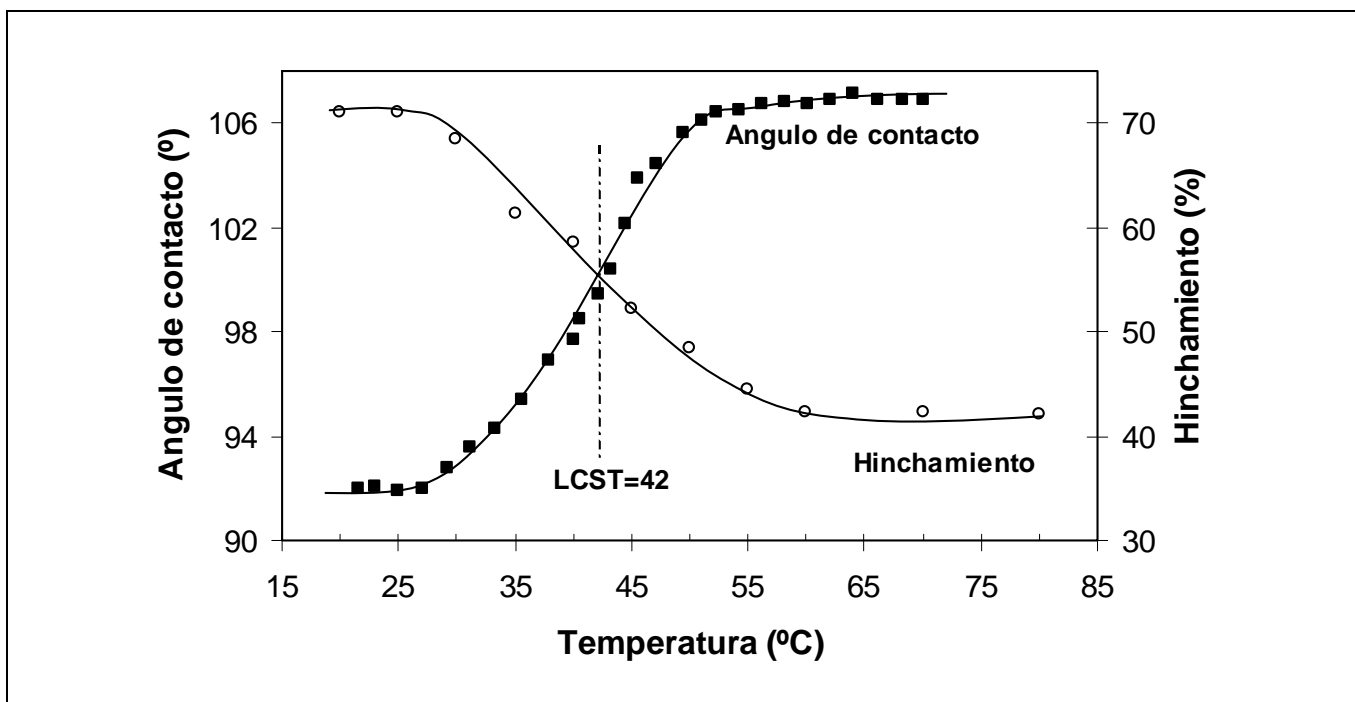


FIGURA 49. Hinchamiento (◊) y ángulo de contacto (■) en función de la temperatura, pH 7 y 400% de injerto; para el copolímero de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PP por método directo.

Las razones por las que no se puede injertar el PEGMEMA pueden ser; que al ser una macromolécula de Mn de 1100, presenta mayor resistencia a ser difundida hacia la vecindad de la matriz, caso contrario al monómero de DMAEMA. Aquí no se puede atribuir a la relación de concentraciones ya que se trabajó con concentraciones de 1:1 en volumen, sin embargo existen más moléculas de monómero DMAEMA en 1 ml que de macromoléculas de PEGMEMA en el mismo volumen.

Otra razón tal vez de mayor peso son los efectos secundarios de la radiación sobre una macromolécula de PEGMEMA, ya que generará centros activos sobre la cadena del polietilenglicol de forma similar a como lo hace en la matriz de PP o de PE, los cuales atacarán a otras macromoléculas de PEGMEMA o a moléculas de DMAEMA, generando un copolímero de injerto alterno al que se desea. Por esta razón tendría lógica la disminución de injerto cuando aumenta la concentración de PEGMEMA.

Respuesta al pH

PE-g-DMAEMA/PEGMEMMA

En la Figura 50 se muestran los resultados de los ensayos realizados. Se puede observar que efectivamente existe una respuesta a la variación del pH del medio. Sin embargo esta respuesta se encuentra dentro del intervalo del pH crítico del DMAEMA, el cual es de 7.5. En la sección anterior ya se había dicho que cabía la posibilidad de que el PEGMEMA no se hubiera injertado, dado la baja relación del mismo con respecto al DMAEMA, esto podría explicar el pH obtenido para este copolímero.

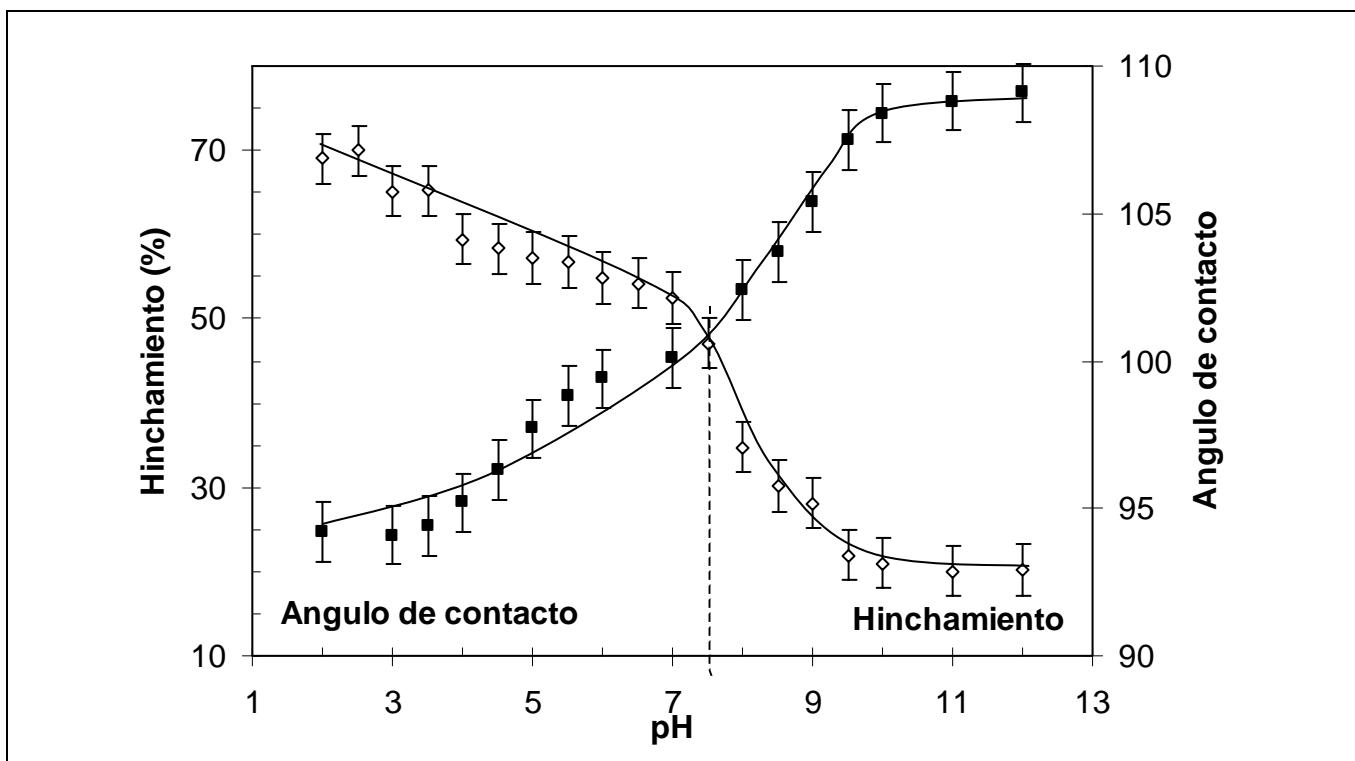


FIGURA 50. Hinchamiento (◇) y ángulo de contacto (■) en función del pH, Temp. amb. 80% de injerto; para el copolímero de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PE por método directo.

PP-g-DMAEMA/PEGMEMMA

En la Figura 51, aparece el comportamiento del copolímero de injerto del DMAEMA y PEGMEMA sobre PP isotáctico sintetizado por el método directo. Aquí también se conservó la respuesta al cambio de pH del medio, obteniéndose un pH crítico alrededor de 8.5, es decir que presentó un desplazamiento de 1 con respecto al pH crítico del PDMAEMA; ya que si bien existe un pequeño desplazamiento en la temperatura crítica. En la sección anterior se había concluido, en función de la LCST en 42 °C adjudicable al PDMAEMA, que cabía pensar que el PEGMEMA no se injertó. Sin embargo este pH crítico confirma que si se injertaron algunas moléculas de PEGMEMA, por lo que el pequeño desplazamiento en la LCST se debe al PEGMEMA.

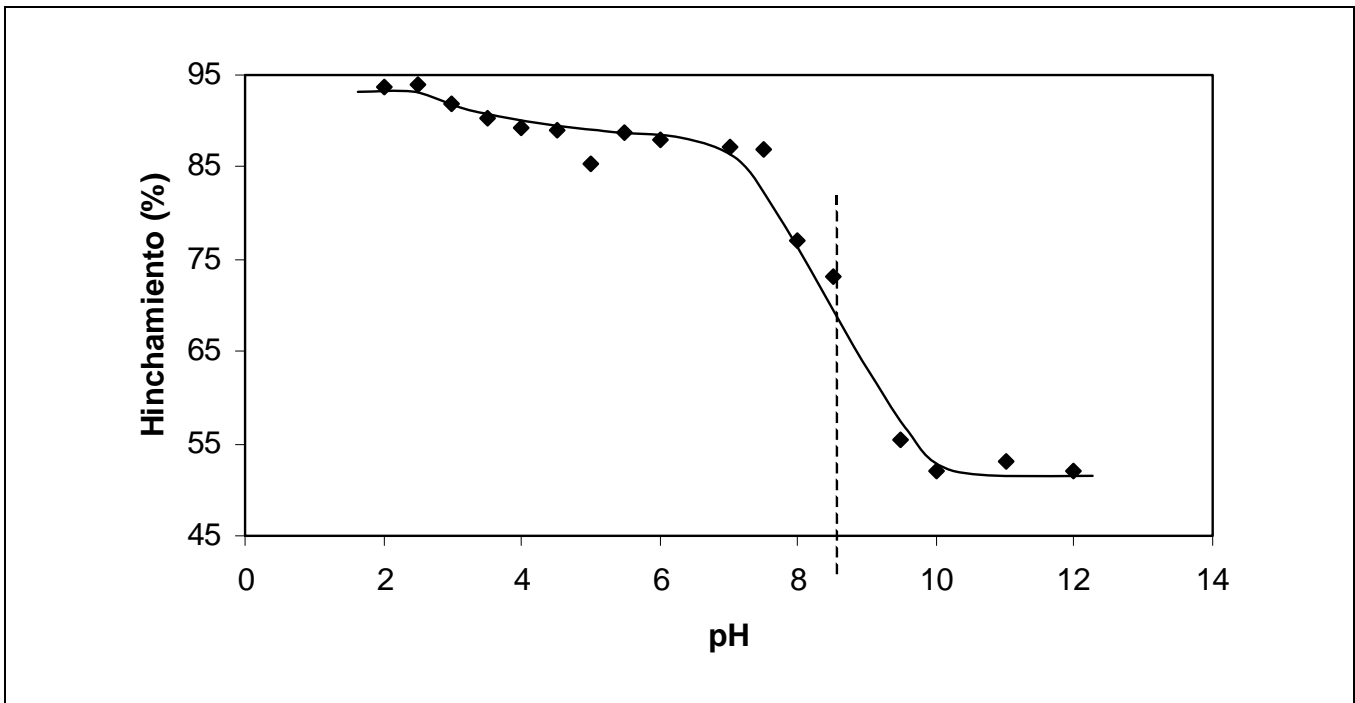


FIGURA 51. Hinchamiento en función de l pH, temp. amb. y 119% de injerto para el copolímero de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PP por método directo.

Pre-irradiación oxidativa

Respuesta a la temperatura a pH neutro

PP-g-DMAEMA/PEGMEMMA

En la Figura 52 se muestra la respuesta presentada por el copolímero de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre una matriz de PP por pre-irradiación oxidativa. Este copolímero presentó una temperatura crítica tipo LCST de 51 °C, la cual es por más de 10 °C superior a la del PDMAEMA y por más de 30 °C inferior a la reportada por el PEGMEMA de 82 a 102 °C. Lo que hace suponer que por este método existe un injerto tanto de DMAEMA como de PEGMEMA sobre la matriz.

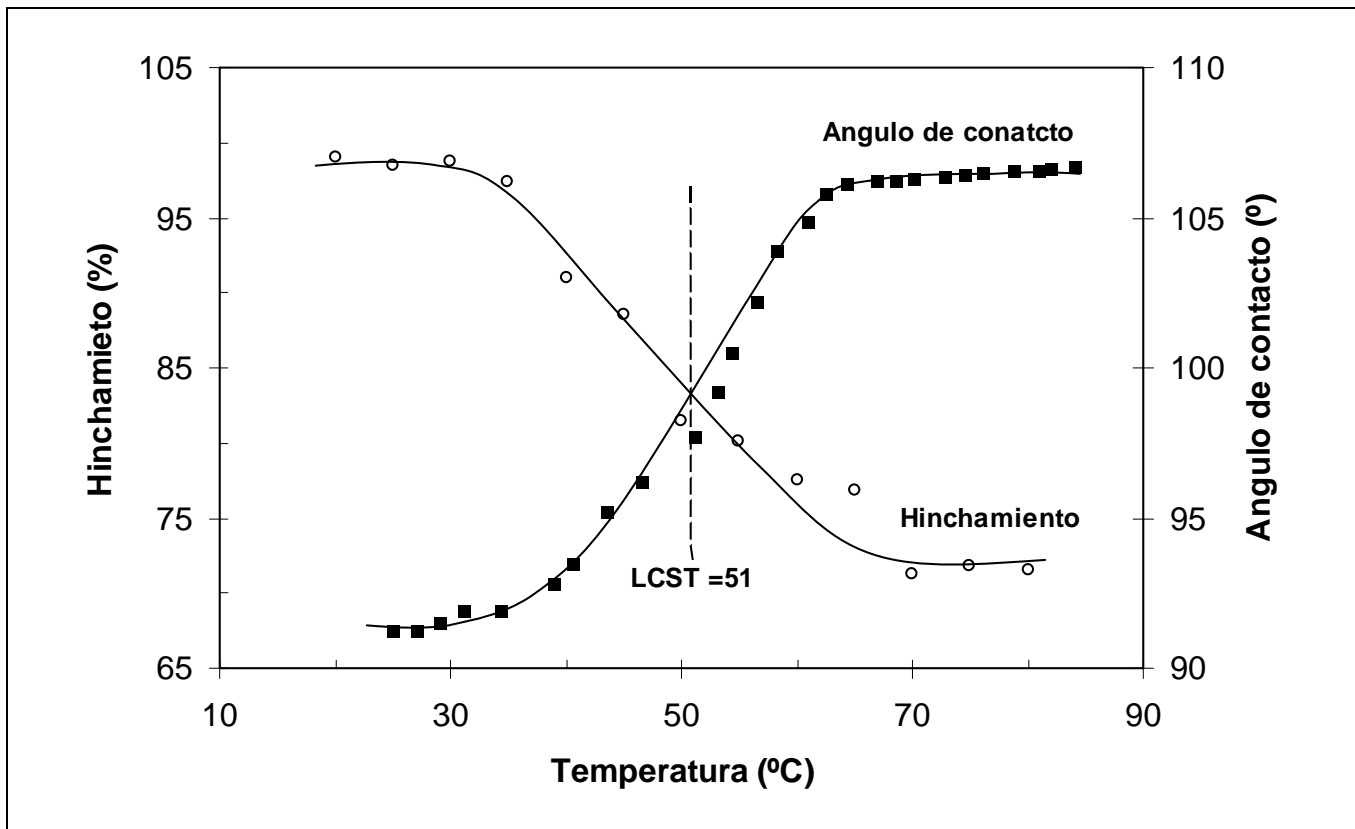


FIGURA 52. Hinchamiento (◇) y ángulo de contacto (■) en función de la temperatura, pH 7 y 220% de injerto; para el copolímero de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PP por pre-irradiación.

Respuesta al pH

PP-g-DMAEMA/PEGMEMMA

En la Figura 53 se muestra la respuesta al cambio de pH del medio, presentada por dos copolímeros de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre una matriz de PP por pre-irradiación oxidativa de diferente porcentaje de injerto, demostrando que dicho comportamiento es independiente del grado de injerto.

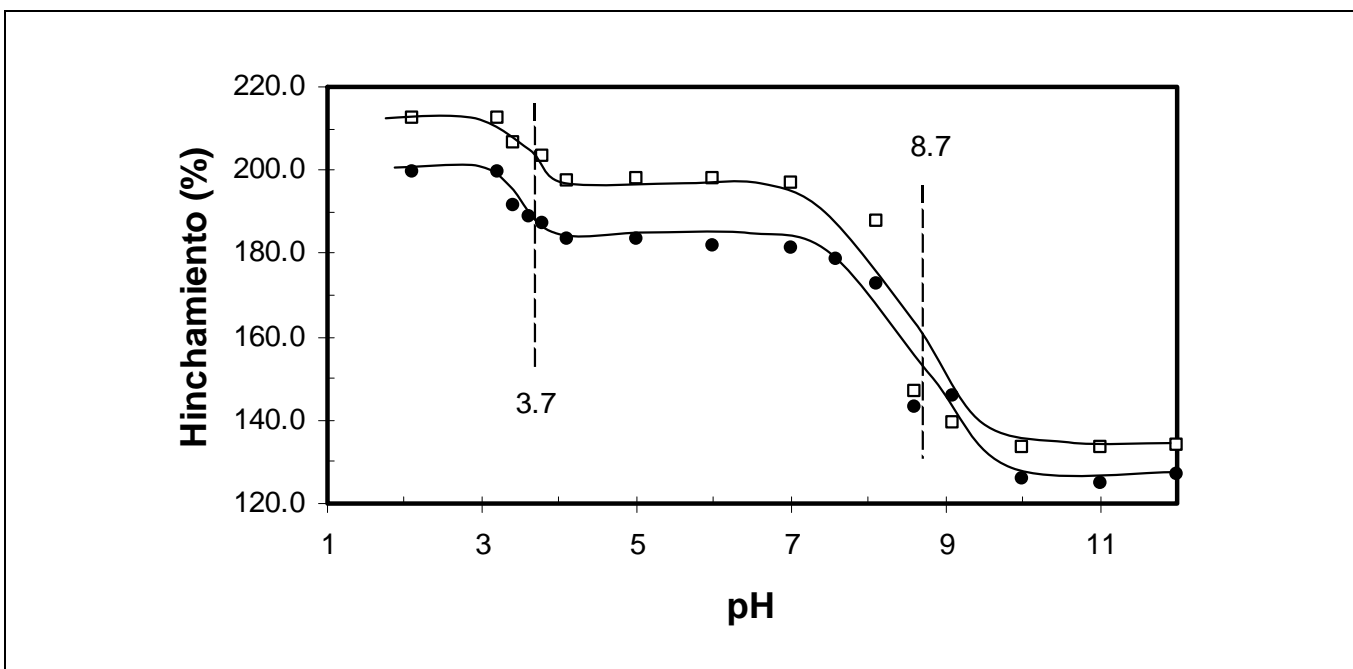


FIGURA 53. Hinchamiento en función de l pH, temp. amb. 320% (\diamond) 220% (\blacksquare) y 119% de injerto de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PP .por pre-irradiación.

Al igual que los copolímeros sobre PP obtenidos por el método directo, aquí se obtuvo un pH crítico alrededor de 8.7, por lo que se puede decir con mayor seguridad que el PEGMEMA modifica el pH crítico típico del PDMAEMA.

Entre pH 3.5 y 4, se puede observar una ligera caída en la capacidad de hinchamiento de los copolímeros, pudiendo confundirse este fenómeno con un falso pH crítico, sin embargo comparando las magnitudes de los cambios, se puede discriminar la caída presente en pH ácidos.

Este comportamiento en pH ácidos es atribuible a las cadenas PDMAEMA, tal y como lo reporta Burillo [3].

Respuesta a la temperatura a pH ácidos y básicos

PP-g-DMAEMA/PEGMEMA

En la Figura 54 se muestran los resultados de los ensayos realizados para el comportamiento del hinchamiento del copolímero en función de la temperatura, a pH ácido de 3.5.

Se observa que la respuesta se mantiene de forma similar al comportamiento presentado en agua bidestilada con pH neutro, con una LCST alrededor de 50 °C. Este comportamiento es importante por que los copolímeros de injerto de PDMAEMA injertados en PP, han reportado a pH ácidos una UCST en lugar de una LCST [37]. Lo que indica que la presencia de PEGMEMA elimina este comportamiento.

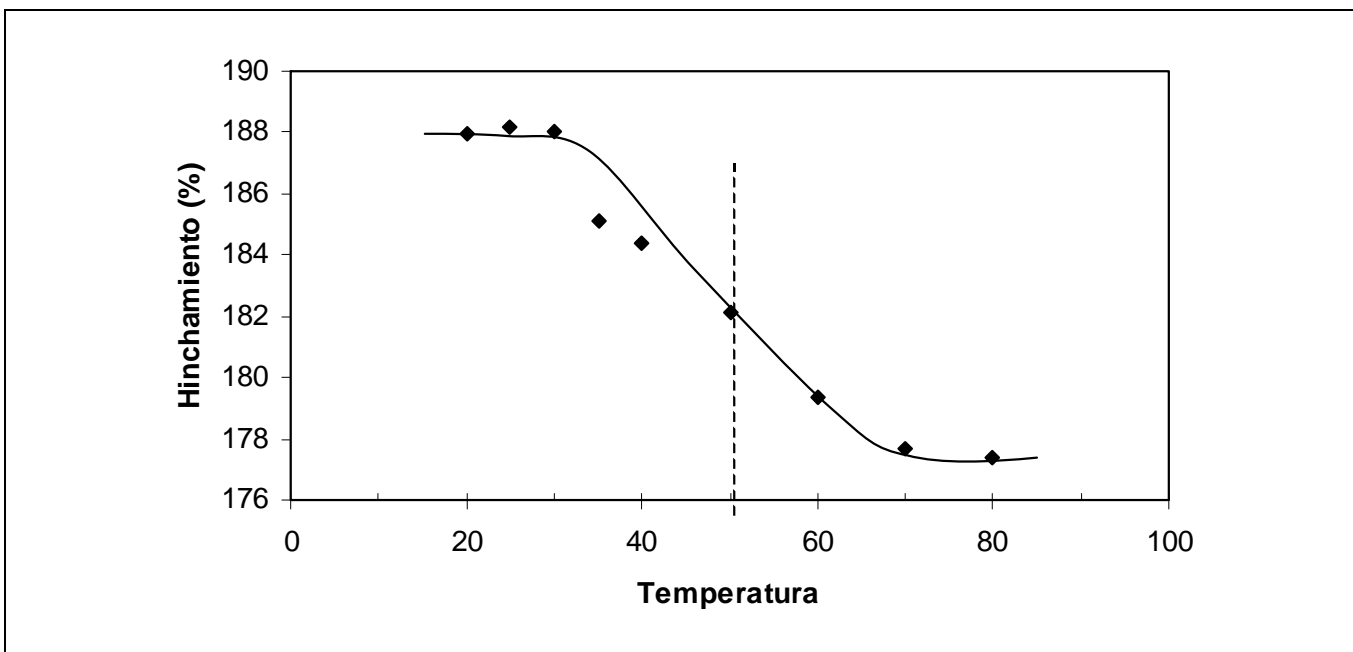


FIGURA 54. Hinchamiento en función de la temperatura, pH 3.5 y 320% de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PP por pre-irradiación oxidativa.



En la Figura 55 se muestran los resultados de los ensayos realizados para el comportamiento del hinchamiento del copolímero en función de la temperatura, a pH básicos.

Se observa que la respuesta se mantiene pero la temperatura crítica se desplazó de valores cercanos a los 50 °C hasta un valor alrededor de 40 °C, muy cercano a los valores reportados para el PDMAEMA.

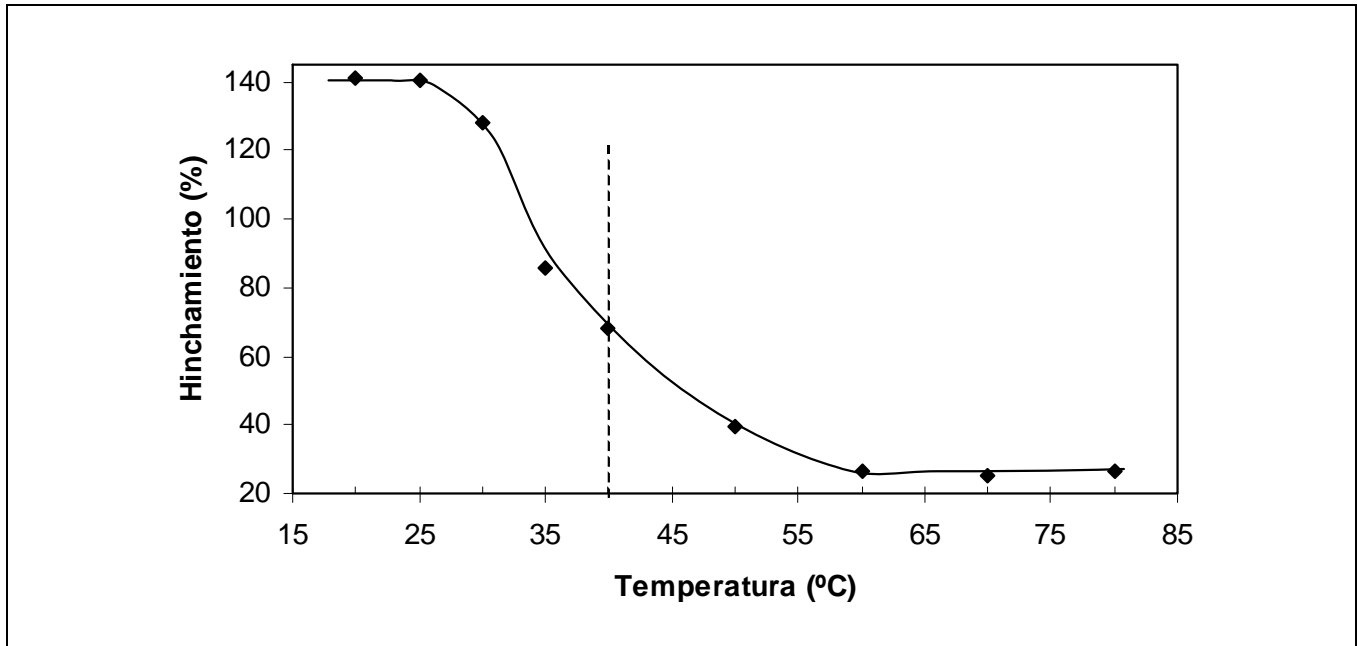


FIGURA 55. Hinchamiento en función de la temperatura, pH 8 y 220% de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PP por pre-irradiación oxidativa.

Este comportamiento se puede atribuir a que el pH es superior al pKa del DMAEMA el cual está entre 7.3 – 7.5 y por lo tanto, la DMAEMA será desprotonada, resultando en un carácter más hidrofóbico ya que las interacciones de puentes de hidrógeno son menos fuertes. La LCST de 40 °C, mostrada en la figura 55, está 5 °C arriba de la LCST del PDMAEMA a pH 10 reportada en 35 °C [6], debido que las cadenas de PEGMEMA aumentan su carácter hidrofílico [5].



9 CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de los copolímeros de injerto de PP-g-DMAEMA/PEGMEMA y PE-g-DMAEMA/PEGMEMA empleando radiación gamma, así como la modificación de la superficie de las matrices poliméricas de PP y PE.

Se injertó DMAEMA y PEGMEMA en PP y PE por el método de pre-irradiación oxidativa empleando radiación gamma. La dependencia de la temperatura, tiempo de reacción y dosis de irradiación fueron estudiadas.

En la síntesis de PP-g-DMAEMA/PEGMEMA por el método de pre-irradiación; el porcentaje de injerto aumentó con la cantidad de dosis total absorbida y el tiempo de reacción, mientras que por otro lado el mismo porcentaje de injerto disminuyó al aumentar la temperatura de 50 a 70 °C. El mayor porcentaje de injerto se presentó alrededor de los 50 °C.

La modificación de películas de PP y PE mediante el injerto de DMAEMA y posiblemente PEGMEMA, fue posible mediante el método directo empleando radiación gamma. La dependencia de la dosis, concentración de reactantes y disolvente fueron estudiadas.

En la modificación de PP y PE por el método directo, se mostró que el porcentaje de injerto aumentó cuando la relación DMAEMA-PEGMEMA fue mayor, logrando un máximo injerto cuando la relación fue de 4:1 respectivamente. Con respecto a la dosis suministrada, el injerto aumentó con la dosis alcanzando su máximo rendimiento alrededor de 80 kGy cuando se empleó tolueno como disolvente. Se encontró que entre los disolventes; tolueno, acetona y metanol; el tolueno fue el que favoreció más la difusión de los reactantes logrando mayores porcentajes de injerto con este disolvente.

Las mejores condiciones para sintetizar copolímeros de injertos de DMAEMA y PEGMEMA son, pre-irradiación oxidativa como método recomendado, en un intervalo de dosis empleada; 40 – 50 kGy y con una intensidad de irradiación cercana a los 10 kGyh⁻¹. El disolvente recomendado es tolueno sobre metanol, acetona y agua. La concentración que mejores resultados dio fue la que contenía 50% v/v de DMAEMA y PEGMEMA diluidas al 50% en tolueno. La temperatura de reacción fue de 50 °C con tiempo de reacción: 10 h.

La espectroscopia de infrarrojo confirmó que sí se llevó a cabo la modificación superficial en los procesos de injerto sobre PP y PE

El tiempo de hinchamiento límite fue, para los injertos de 60 minutos.

Los copolímeros de injerto de DMAEMA y PEGMEMA sobre PP y PE presentaron respuesta a los cambios de temperatura y pH del medio.



Se obtuvieron copolímeros de injerto binario de PP-g-DMAEMA/PEGMEMA por el método pre-irradiación con un comportamiento tipo LCST alrededor de los 51 °C en solución acuosa neutra y ácida, pero con comportamiento tipo LCST alrededor de los 40 °C en condiciones básicas.

Se obtuvieron copolímeros de injerto binario de PP-g-DMAEMA/PEGMEMA por el método directo con un comportamiento tipo LCST alrededor de los 42 °C en solución neutra.

Se obtuvieron copolímeros de injerto binario de PE-g-DMAEMA/PEGMEMA (método directo) con un comportamiento tipo LCST alrededor de los 40 °C en solución neutra.

El pH crítico para el copolímero de injerto de PP-g-DMAEMA/PEGMEMA obtenido por pre-irradiación se presentó alrededor de 8.7, de forma casi idéntica al injerto de PP-g-DMAEMA/PEGMEMA obtenido por el método de irradiación directa.

El pH crítico para el copolímero de injerto de PE-g-DMAEMA/PEGMEMA obtenido por el método de irradiación directa se presentó alrededor de 7.5.

El análisis de TGA mostró que todos los copolímeros de injerto presentan una buena estabilidad térmica.

Los estudios de DSC mostraron que el injerto se ve favorecido en la parte amorfa de la matriz polimérica.

El análisis de esfuerzo-tensión demostró que las propiedades mecánicas en los injertos sobre matrices de PP pueden ser conservadas cuando los injertos han sido preparados a dosis bajas, mientras que a dosis superiores a 100 kGy la capacidad de elongación disminuye considerablemente.



BIBLIOGRAFIA

- [1] – García Vázquez P. “Injerto de ácido acrílico en policarbonato bisfenol-A mediante radiación”. Tesis de Maestría, Facultad de química, UNAM. 1999.
- [2] – Bucio Carrillo E. “Formación de películas de cristales líquidos poliméricos en polipropileno”. Tesis de Doctorado, Facultad de química, UNAM 1999.
- [3] – G. Burillo; E. Bucio; E. Arenas; G. P. Lopez, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2007, 292, 214 – 219.
- [4] – Eötvös, “Interaction of ortho positronium with free volume. Tesis de Doctorado, Loránd University, Budapest, 1999.
- [5] – Janevieve, A.Jones; Noel, Novo; Kendra, Flagler; Christina, D. Pagnucco; Steve Carew; Charles, Cheong; Xiang, Z. Kong; Nicholas, A. D. Burke; Harald, D. H. Stöver. *Polymer Chemistry*. 2005, 43, 6095 – 6104.
- [6] – D. Fournier; R. Hoogenboom; H. M. L. Thijs; R. M. Paulus; U. S. Schubert. *Macromolecules*, 2007, 40, 915 – 920.
- [7] – Issa Katime, “Química física macromolecular”. Editorial, Universidad del País Vasco, Bilbao 1994.
- [8] – G. W. Castellan, “Fisicoquímica”, 2a edición, Ed. Pearson, México, 1980.
- [9] – Odian, G., “Principles of polymerization, Wiley Interscience, 3a edición, USA, 1991.
- [10] – GerChalla, “Polymer Chemistry an Introduction”, Great Britain, 1993.
- [11] – Ruiz Bucio J.C. “Formación de redes interpenetrantes del copolímero de injerto PP-g-PAAc con PNIPAAm y estudio de su respuesta a la temperatura y pH”. Tesis de Doctorado, Facultad de química, UNAM 2007.
- [12] – Skoog, Holler and Nienman. “Principios de análisis instrumental”, 5ta edición, Ed Mc Graw Hill, España, 2001.
- [13] – Fred W. Billmeyer. “Ciencia de los Polímeros”, 1ª edición, Ed. Reverte, España, 1975.
- [14] – Katime I, “Síntesis de hidrogeles derivados del ácido itacónico”, documento CYTED. Bilbao 1995.
-



- [15] – Katime I, “Hidrogeles inteligentes”, XXII Congreso Latinoamericano de Química. Chile. 1996.
- [16] – Ahmad MB; Huglin MB, “Polymer”, 35, 1997 (1994)
- [17] – Eun Seok Gil; Samuel M. Hudson. Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 1173 – 1222
- [18] – Schild HG. Prog Polym Sci 1992; 17, 163 – 249.
- [19] – Tonge SR; Tighe BJ., Adv Drug Deliv Rev 2001; 53, 109 – 220.
- [20] – Philippova, O.E; Hourdet, D; Audebert R; Khokhlov AR., Macromolecules 1997, 30, 8278
- [21] – Klier, J; Scranton, A. B.; Peppas, N. A. Macromolecules 1990, 23, 4944 – 4949.
- [22] – H. Tai; W. Wang; C. Alexander ; K. M., Shakesheff; S. M., Howdle. J. Controlled Release. 2008, 132, 48 – 51.
- [23] – Prior-Cabanillas, Alberto; Barrales-Rienda, José; Frutos, Gloria; Quijada-Garrido, Isabel. Polymer Int., 2007, 56, 4, 506 – 511.
- [24] – Tanaka, T. Sci. Am. 1981, 244, 124 – 1288.
- [25] – Wichterle, O.; Lím, D. Nature 1960, 185, 117 – 118.
- [26] – Rogel – Hernández; Licea – Claverie, A.; Cornejo – Bravo, J. Mex. Chem Sci. 2003, 47, 251 – 257.
- [27] – Arnd, K. F.; Müller, G. Polymer-Charakterisierung. 1996, 304 – 313.
- [28] – Tanaka, T.; Shibayama, M. Adv. Polym. Sci. 1993, 109, 1 – 62.
- [29] – Brannon – Peppas, L.; Peppas, N. A. Chem. Eng. Sci. 1991, 46, 715 – 722.
- [30] – Manuel Navarrete y Luis Cabrera. “Introducción al estudio de los radioisótopos”. Facultad de Química, UNAM. 2da Ed., México. 1979.
- [31] – Ivanov V. S., “Radiation Chemistry of Polymers”, Utrecht, The Netherlands VSP, USSR, 1992.
- [32] – Tenorio Morga Laura Cecilia. “Efecto de la irradiación del polietilentereftalato (PET) con electrones acelerados”. Tesis de licenciatura, Facultad de química, UNAM. 2003
- [33] – Chapiro Adolphe. “Radiation Chemistry of Polymeric Systems”. Paris, Francia, Ed. Jhon Wiley. 1962.



- [34] – Palacios Gonzalez O.G. “Funcionalización de películas de PTFE mediante el injerto binario de NIPAAm y AAc”. Tesis de Doctorado, Facultad de química, UNAM 2004.
- [35] – Titau, G. A.; Contreras-García; Bucio, E. Radiat. Phys. Chem, en prensa, 2009.
- [36] – Rogel – Hernández; Licea – Claverie, A.; Cornejo – Bravo, j. M., Desig. Monom. Polym. 2001, 4, 343 – 356.
- [37] – H. Ivan Meléndez-Ortiz and Emilio Bucio. Designed Monomers and Polymers, 2009, 12, 99–108.
- [38] – Nwano, I.; Xia, D. W.; Smid, J. J Polym Sci Part B: Polm Phys, 1998, 26, 581–594.