



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO DE INJERTO BINARIO DE  
DIMETILAMINOETILMETACRILATO Y ÁCIDO ACRÍLICO EN POLIPROPILENO,  
MEDIANTE RADIACIÓN GAMMA**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. GETHZEMANI MAYELI ESTRADA VILLEGAS



TUTOR: DR. EMILIO BUCIO CARRILLO

AÑO: 2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Macromoléculas del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México.**

*Dedicatorias:*

*Dedico este trabajo a Aquél que me ve desde los cielos me cuida, me protege y me da las fuerzas para continuar el Camino y también a mi Madre hermosa y a mi Padre.*

**Agradecimientos:**

**Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para mis estudios de Maestría.**

**Al proyecto PAPIIT IN200208 de DEGAPA UNAM por el apoyo económico en la elaboración del trabajo.**

**Al Dr. Emilio Bucio por todas las ocasiones me dedicó tiempo para enseñarme, atenderme e impulsarme a seguir creciendo profesionalmente.**

**A la Dra. Guillermina Burillo por sus clases y comentarios que fueron de gran ayuda para la elaboración de este trabajo.**

**Al M. en C. Benjamín Leal y al Fis. Francisco García por toda su ayuda en la irradiación de muestras.**

**Al Posgrado en Ciencias Químicas por brindarme una educación de alto nivel.**

**A mi Orgullo la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Ciencias Nucleares.**

Este trabajo fue presentado en el siguiente congreso.

“Radiation grafting of DMAEMA and AAc onto PP films by two step methods”.Gethezemani Estrada, E. Bucio, J. Macosay. XVIII International Materials Research Congress 2009 (16-21 Agosto de 2009) Cancún Quintana Roo, México.

Y produjo la publicación:

$\gamma$ -ray- induced grafting of DMAEMA and AAc onto PP by two step method. G.M. Estrada, J. Macosay and E. Bucio. J. Radioanal Nucl Chem. 284: 131-135 (2010).

# Índice

<b>Resumen</b> .....	<b>I</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>II</b>
<b>Objetivo</b> .....	<b>V</b>
<b>Hipótesis</b> .....	<b>V</b>

## **Capítulo 1 Polímeros**

Características generales.....	1
Temperatura de fusión ( $T_m$ ).....	5
Polímeros amorfos y cristalinidad.....	6
Tacticidad.....	7
Peso molecular y polidispersidad.....	8
Determinación de peso molecular. ....	10
Polímeros iónicos.....	10
Síntesis de polianfolitos.....	12
<i>Propiedades en solución acuosa de los polianfolitos</i> .....	14
<i>Determinación teórica del punto isieléctrico (<math>pI</math>)</i> .....	14

## **Capítulo 2 La radiación**

Tipos de partículas fundamentales y estructura nuclear.....	17
Interacción de la radiación con la materia.....	18
Unidades de la radiación.....	20

<i>Energía por partícula- Electron Volt (eV)</i> .....	20
<i>Rendimiento radioquímico- G</i> .....	21
<i>Intensidad de las fuentes radioactivas- Bequerel (Bq)</i> .....	21
<i>Unidad de radiación de flujo- Roetgen (r)</i> .....	21
<i>Energía adsorbida-Rad</i> .....	22
Producción de la radiactividad.....	22
Fuentes y reactores.....	23
<i>Reactores de fisión</i> .....	23
<i>Fuentes de neutrones</i> .....	23
Interacción de la radiación con polímeros.....	23
Efectos químicos de la radiación en los polímeros.....	26

### **Capítulo 3 Polímeros inteligentes**

Tipos y características.....	28
------------------------------	----

### **Capítulo 4 Injerto**

Creación de las superficies de injerto.....	32
Reacciones poliméricas de acoplamiento.....	33
Polimerización por injerto de monómeros.....	33
Formas de obtener los injertos .....	33
Factores que afectan a los injerto por radiación.....	36
<i>Naturaleza de la cadena principal (matriz)</i> .....	36
<i>Efecto del monómero</i> .....	37
<i>Efectos del solvente</i> .....	37
<i>Efecto de la temperatura</i> .....	38



## **Capítulo 5 Injerto y radiación ionizante**

Síntesis de copolímeros de injerto por radiación ionizante.....	40
Técnicas para producir Injerto mediante radiación ionizante.....	41
<i>Método de Preirradiacion</i> .....	42
<i>Método de Preirradiacion oxidativa</i> .....	43
<i>El Método directo</i> .....	44

## **Capítulo 6 Métodos de caracterización de polímeros**

Métodos calorimétricos.....	47
Análisis Térmico Diferencial (DTA).....	48
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	48
Análisis Termogravimétrico (TGA).....	49
Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR).....	50
Angulo de Contacto.....	52
<i>Equilibrio del ángulo de contacto</i> .....	54

## **Capítulo 7 Polímeros con respuesta al pH y la temperatura**

Polímeros sensibles al pH en la liberación de fármacos.....	55
<i>pH en el cuerpo y la acción de los polímeros</i> .....	56
Características de un polímero librador de fármacos.....	57
Polímeros con respuesta a la temperatura.....	58

## **Capítulo 8 Propiedades de la matriz y los monómeros**

Polipropileno.....	60
<i>Temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea</i> .....	61
<i>Propiedades mecánicas</i> .....	61

<i>Propiedades químicas y biológicas</i> .....	61
Poli N,N´dimetilaminoetil metacrilato P(DMAEMA) y N,N´dimetilaminoetil metacrilato ) N,N´dimetilaminoetil metacrilato (DEMAEMA.....	62
<i>Aplicaciones</i> .....	63
Poli ácido acrílico P(AAc) y ácido acrílico (AAc). ....	63

## **Capítulo 9 Desarrollo experimental**

Material es y reactivos.....	64
Destilación de los monómeros.....	66
Preparación de las películas.....	66
Formación del copolímero de injerto de (PP-g-DMAEMA)-g-AAc por el método de preirradiación oxidativa.....	68
Caracterización de los polímeros injertados .....	69
<i>Caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</i> .....	69
<i>Caracterización mediante Análisis Termogravimétrico (TGA)</i> .....	69
<i>Caracterización mediante Infrarrojo (FT-IR)</i> .....	70
Hinchamiento Límite.....	70
Determinación de la LCST por hinchamiento.....	70
Determinación de pH crítico.....	71
Determinación de la LCST mediante DSC.....	72

## **Capítulo 10. Resultados y análisis**

Obtención de polímero del injerto de PP-g-DMAEMA.....	73
Obtención de polímero del injerto de (PP-g-DMAEMA)-g-AAc...	77

Formación del polímero de injerto del (PP-g-DMAEMA)-g-AAc a diferentes condiciones de injerto.....	81
Caracterización por FT- IR .....	85
Caracterización por TGA.....	87
Caracterización por DSC.....	88
Pruebas de hinchamiento.....	90
pH crítico.....	91
Determinación de la Temperatura Crítica de Solución Baja (LCST).....	99
<b>Conclusiones.....</b>	<b>101</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>103</b>
<b>Anexo I</b>	

## Resumen

Se llevó a cabo la síntesis del injerto binario del monómero termosensible de Dimetil aminoetilmetacrilato (DMAEMA) y el ácido acrílico (AAc) sensible al pH, estos fueron injertados en películas de polipropileno (PP) en dos pasos individuales usando una fuente de radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ . La técnica de injerto por radiación es una técnica simple y limpia (libre de aditivos) que ocurre a temperatura ambiente y tiene muchas ventajas comparado con los métodos químicos convencionales. El PP es inicialmente modificado por el injerto de DMAEMA a través del método directo para obtener el PP-g-DMAEMA, la película obtenida se irradia de nuevo con la subsecuente adición de monómero injertando el AAc por el método de pre irradiación oxidativa para obtener (PP-g-DMAEMA)-g-AAc. Ciertas condiciones de como el tiempo de reacción, temperatura de reacción, concentración de monómero y dosis fueron estudiadas. Las películas resultantes con varios porcentajes de injerto fueron caracterizadas mediante técnicas de espectroscopía de infrarrojo, comportamiento de hinchamiento, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA). También se determine el pH crítico de diversas muestras a dos diferentes temperaturas, además de encontrar el valor de la LCST.

# *Introducción*

En la química de macromoléculas los polímeros destacan como versátiles y de gran aplicación en ciencia y la tecnología. Los polímeros y copolímeros pueden sintetizarse usando la radiación ionizante, la cual tiene considerables ventajas sobre otros métodos de síntesis, tales como la ausencia de iniciadores químicos, mayor pureza del producto final, los materiales se sintetizan a temperatura ambiente, etc <sup>1-4</sup>. Entre los procesos que ocurren durante la irradiación de monómeros y polímeros se encuentran el entrecruzamiento y la degradación. Los fenómenos de entrecruzamiento, injerto o copolimerización se han promovido usando radiación gamma, electrones acelerados, rayos-X o lámparas de rayos ultravioleta. La radiación gamma es una de las técnicas más poderosas para modificar polímeros u otros compuestos.

La modificación de polímeros y otros compuestos se realizan principalmente para mejorar algunas características o añadir otras propiedades físico-químicas<sup>5,6</sup>. Los cambios mediante injertos con compuestos "inteligentes" o sensibles a estímulos externos como pH, temperatura, magnéticos o eléctricos, permiten obtener materiales con aplicaciones específicas a biotecnología, farmacéutica, sistemas ambientales, sensores, etc.

En la liberación controlada de fármacos intervienen principalmente dos factores: el pH del medio a liberar y la temperatura de liberación o carga del fármaco. De esta manera se pretende encontrar un equilibrio entre estas dos propiedades,

según las necesidades específicas que se tengan. La modificación de películas con injertos de polímeros “inteligentes”, que sean sensibles a la temperatura y al pH, nos permitirá tener una mayor eficiencia en el control y desarrollo de la carga y liberación del fármaco <sup>7-9</sup>.

En particular se ha utilizado una serie de polímeros “inteligentes” con diversos usos, tales como la 2-(dimetil amino) etil metacrilato (DEMAEMA), injertada en películas de poli(propileno) (PP) y poli(etileno) (PE)<sup>10-15</sup>, para la adsorción y recuperación de iones metálicos en aguas residuales. Esta habilidad de adsorción radica especialmente en la estructura química del grupo amina <sup>16, 17</sup>. El poli (DEMAEMA) es un polímero sensible a la temperatura presentando una Temperatura Crítica de Solución Baja (LSCT). Esta característica permite que el polímero reaccione a cambios de temperatura alrededor de los 33 °C, es decir, el polímero en un medio acuoso colapsa cuando la temperatura rebasa los 33 °C. Este polímero es especialmente interesante debido a que la (LSCT) del DEMAEMA se acerca mucho a la temperatura corporal. También se conocen propiedades sensibles a la acidez en un valor de pH de 8.0 <sup>18</sup>.

Por otra parte el poli (ácido acrílico) (PAAc) es un material sensible a cambios de pH en el medio. Este polímero presenta un hinchamiento crítico alrededor de pH= 4.5; a partir de este valor el polímero comienza a hinchar más en el medio acuoso. El PAAc podría servir para promover la liberación de fármacos en medios ácidos y reteniendo el fármaco en medios neutros o básicos <sup>19</sup>.

Estos polímeros (PAAc y PDMAEMA) han sido sintetizados como hidrogeles. Sin embargo, estos materiales son frágiles y difíciles de manipular cuando están hinchados, de ahí la necesidad de injertarlos en soportes como el polipropileno para mejorar las propiedades mecánicas<sup>20</sup>.

Existen además de la temperatura y acidez del medio otros factores como el de la estructura o morfología del copolímero de injerto formado, la concentración de PAAc y PDMAEMA en el substrato, el pK<sub>a</sub> de los grupos ionizables, el grado de ionización, la hidroflicidad y las propiedades físicoquímicas de la película modificada.

En este trabajo se modifica una película de poli (propileno) realizando un injerto binario con el polímero termo-sensible de PDMAEMA y el polímero sensible al pH de PAAc mediante dos pasos, donde la síntesis se lleva a cabo usando radiación gamma (fuente de  $^{60}\text{Co}$ ).

Se realiza la modificación de la película de polipropileno mediante el injerto de DMAEMA utilizando el método directo. La película modificada DMAEMA-g-PP se irradió para injertar el ácido acrílico usando el método de pre-irradiación para obtener (DMAEMA-g-PP)-g-AAc. Además se investigaron las condiciones óptimas para la síntesis de los copolímeros de injerto, algunas de las cuales son: dosis de radiación empleada, tiempo y temperatura de reacción para el método de pre-irradiación y concentración de los monómeros.

Se emplearon diversas técnicas para la comprobación de los injertos realizados tales como gravimetría, análisis de espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR. Las películas modificadas también se caracterizaron y se verificaron la sensibilidad al pH y a la temperatura mediante hinchamiento en medios acuosos, ya sea elevando la temperatura o modificando el pH del medio. Se analizaron las propiedades térmicas mediante las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA).

Las películas sintetizadas por radiación gamma tienen aplicaciones potenciales en la liberación controlada de fármacos, tales como la vancomicina, la cual se emplea como antibiótico.

## **Objetivo General**

Sintetizar un copolímero de injerto binario con N, N´ dimetil amino etil metacrilato (DMAEMA) y ácido acrílico (AAc) utilizando la radiación ionizante (rayos gamma) en dos pasos por dos métodos de injerto diferentes en cada paso, para obtener un material inteligente con características pH y termo sensibles, maleable y resistente al aumento de temperatura para su posible aplicación en la liberación de fármacos.

## **Hipótesis General**

La síntesis de un copolímero de injerto binario de N,N-Dimetil amino etil metacrilato (DMAEMA) y Ácido acrílico (AAc) sobre una película de PP generará un material con características sensibles al pH y a la temperatura, además mejorará sus propiedades térmicas y mecánicas.

## **Hipótesis particulares**

Se podrá sintetizar el material a bajas dosis de irradiación generando altos rendimientos de injerto usando el método directo e indirecto en dos pasos.

Se generará un copolímero binario con estructura tipo peine debido a las técnicas y pasos en la síntesis de injerto.

El nuevo polímero sintetizado tendrá solo un pH crítico aunque cada uno de los monómeros presenten un pKa, esto sucederá por que se formará una especie zwitteriónica.

La resistencia del material a la temperatura será parecida a la resistencia de la matriz polimérica (PP)



# Capítulo 1

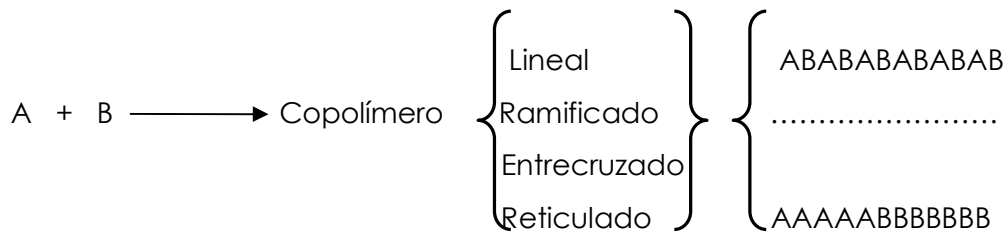
## Polímeros

### Características Generales <sup>21,22</sup>

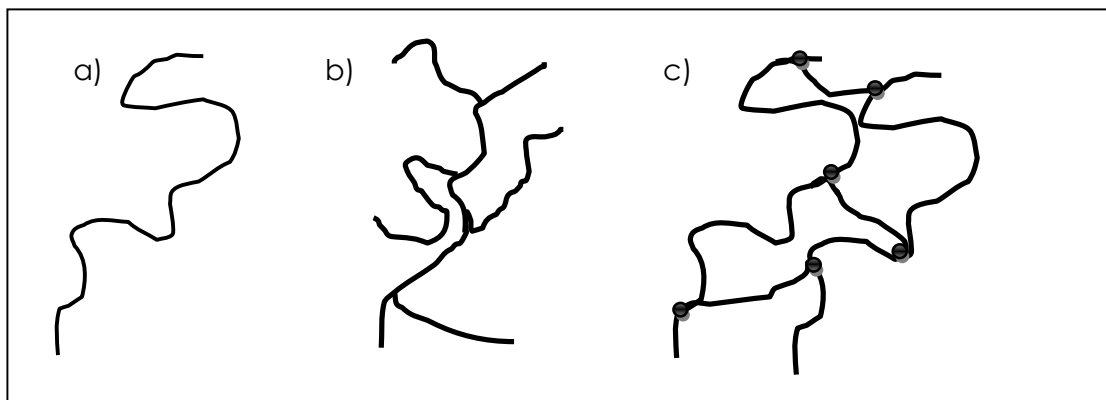
Los polímeros son macromoléculas (generalmente orgánicas) formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Su estructura molecular corresponde a cadenas compuestas de pequeñas moléculas unidas por enlaces químicos covalentes, las cuales pueden ser iguales o diferentes.

Los polímeros sintéticos se preparan mediante la reacción de monómeros o sus derivados bajo condiciones controladas. Cuando se emplea solo un monómero, el resultado es un homopolímero, pero cuando se usan dos monómeros diferentes o más se obtiene un copolímero.



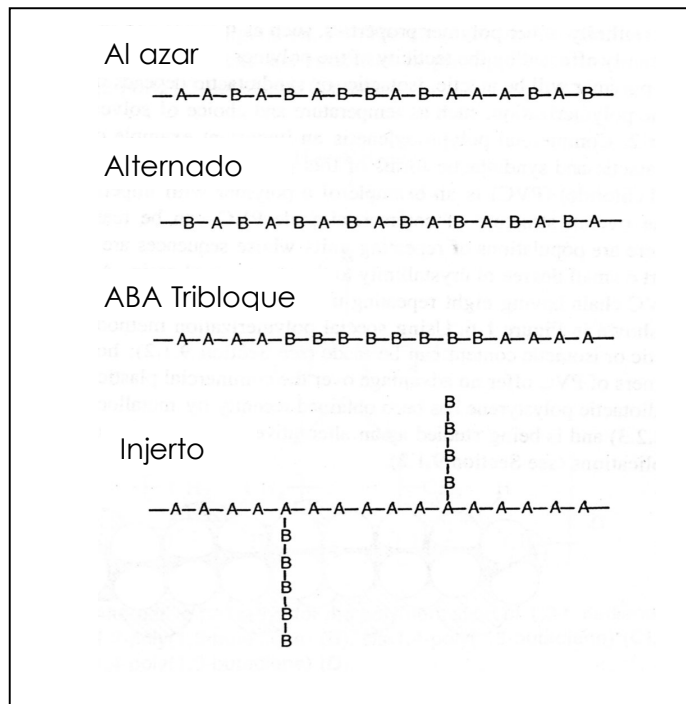


Todos los polímeros se componen de una cadena principal larga aunque también existen polímeros ramificados que contienen otras largas cadenas unidas en donde existen diversos puntos de la cadena principal. Otros tipos de polímero son los entrecruzados en diversas y pequeñas cadenas unidas comúnmente por enlaces covalentes. Una estructura un poco más reciente son los copolímeros de injerto a los que nos enfocaremos más adelante. La figura 1.1 muestra las diferentes formas de polímeros.



**Fig. 1.1** Representación de cadena a) lineal, b) ramificada c) entrecruzada.

Por otro lado existen también diversas estructuras de copolímeros, si consideramos dos monómeros diferentes tales como A y B, como se observa en la figura 1.2. Para esta síntesis alguno de los monómeros debe poseer grupos funcionales, los cuales reaccionan y dependiendo de su funcionalidad se pueden obtener diversos tipos de polímeros.



**Fig. 1.2** Representación de diferentes tipos de AB copolímeros donde A y B son diferentes monómeros.

Se sabe que a partir de la arquitectura microscópica de un polímero se pueden obtener diferentes propiedades macroscópicas, por ejemplo en su respuesta a la deformación mecánica. Algunos polímeros son rígidos y no se deforman significativamente bajo fuerzas mecánicas moderadas; otros son flexibles y al aplicarles una pequeña fuerza se deforman pero tardan mucho en regresar a su forma original, mientras que las gomas se distinguen por la habilidad de deformarse ante un estímulo mecánico y regresar rápidamente a su estado original.

También existen diferencias entre algunos polímeros que son rígidos a temperatura ambiente mientras que otros solo cambian de estado cuando se calientan. En base a esto todos los polímeros se pueden clasificar en dos grupos de acuerdo a su comportamiento térmico.

*Termoplásticos* están formados de largas cadenas, comúnmente se comportan de una manera plástica y dúctil, las cadenas pueden estar o no ramificadas, las cadenas individuales están entrelazadas, entre los átomos de cadenas diferentes existen enlaces de van der Waals relativamente débiles, por ello las cadenas se pueden desenlazar mediante la aplicación de un esfuerzo a la tensión. Al calentarse estos se ablandan y funden, se procesan en ciertas formas calentándolos a temperaturas elevadas y se pueden reciclar fácilmente.

*Termoestables* están constituidos por cadenas largas lineales o ramificadas de moléculas que están fuertemente unidas por enlaces entrecruzados para formar estructuras de redes tridimensionales, por lo general son más resistentes aunque más frágiles que los termoplásticos. No se funden al calentarse, sino que se desintegran o destruyen por lo que no son fáciles de procesar después de que las reacciones de entrecruzamiento han tenido lugar, y por tanto su reciclaje es difícil. Sin embargo, existe otro tipo de polímeros que se encuentra entre estas dos clasificaciones llamados elastómeros, también conocidos como hules. Estos pueden ser termoplásticos o termoestables ligeramente entrelazados, las cadenas poliméricas tienen forma de moléculas en espiral, los cuales se pueden estirar de manera reversible al aplicarles una fuerza. Los elastómeros termoplásticos tienen la facilidad de procesamiento de los termoplásticos y el comportamiento elástico de los elastómeros. La clasificación en general de los polímeros de acuerdo a su comportamiento térmico se puede ver en la siguiente tabla:

Comportamiento	Estructura general	Ejemplo
Termoplástico	Cadenas lineales flexibles (con o sin ramificación)	Polietileno
Termoestable	Red tridimensional rígida (las cadenas pueden ser lineales o ramificadas)	Poliuretano
Elastómero	Termoplásticos o termoestables ligeramente entrelazados, en forma de moléculas en espiral	Hule natural

**Tabla 1.1.** Comparación de las tres categorías principales de polímeros

Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) <sup>21,22</sup>

La  $T_g$  está asociada con la fase amorfa del polímero a una dada temperatura en la cual los segmentos de la cadena principal se vuelven móviles.

Cualquier característica estructural que impide la rotación de los segmentos de las cadenas moleculares debería incrementar el valor de  $T_g$  de la masa del polímero. La cinética de las rotaciones internas de los enlaces individuales en una molécula es la clave para entender el fenómeno de transición vítrea.

Temperatura de fusión  $T_m$  <sup>21,22</sup>

Se refiere a la transición de fase en la cual un polímero cristalino pasa de sólido a líquido. La correspondiente energía de Gibbs  $\Delta G_m$  es cero cuando el proceso está en equilibrio, entonces  $\Delta H_m = T_m \Delta S_m$  y  $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$ . La tabla 1.2 muestra los datos representativos de estos valores para algunos termoplásticos que poseen cierto grado de cristalinidad.

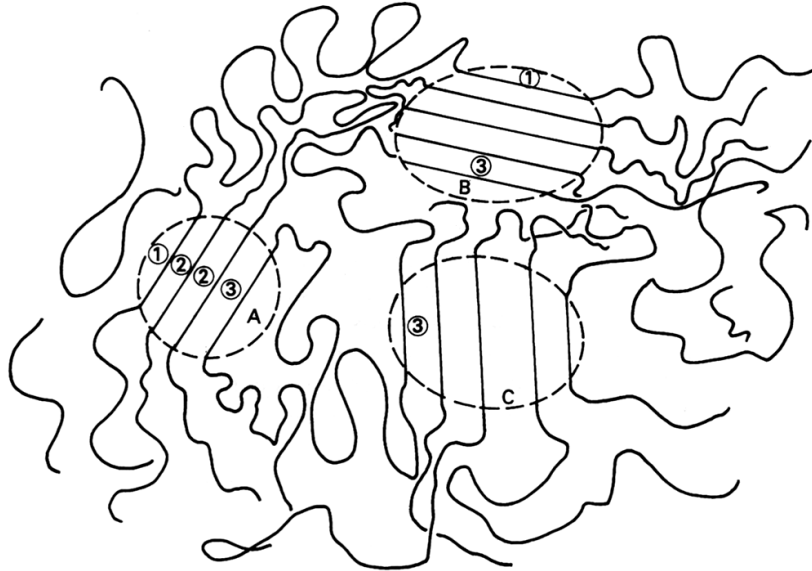
Polímero	$T_m$ (K( °C))	$\Delta H_m$ (kJ/mol)	$\Delta S_m$ (J/molK)
Polietileno	414 (141)	8.0	19
Polipropileno (Isotáctico)	458 (185)	8.8	19
Polipropileno (sindiotáctico)	433 (160)	8.0	18
Politetrafluoroetileno	610 (337)	7.7	13
Polioximetileno	456 (183)	9.5	21
Oxido de Polietileno	342 (69)	8.3	28
Poliestireno (Isotáctico)	513 (240)	9.0	18
Poliestireno(sindiotáctico)	543 (270)	8.4	16
Poli cis 1,4-Isopreno	299 (26)	4.4	15

**Tabla 1.2** Valores de  $T_m$   $\Delta H_m$  y  $\Delta S_m$  de algunos polímeros

Por lo tanto  $T_g$  y  $T_m$  aumentan conforme las rotaciones internas de la cadena polimérica comienzan a dificultarse.

Polímeros amorfos y cristalinidad. <sup>21,22</sup>

Para poder entender este concepto se puede observar la siguiente figura 1.4:



**Fig. 1.3** Representación microscópica de un polímero termoplástico. Cada línea corresponde a una cadena principal y las líneas punteadas representan zonas de cristalinidad. Zonas A, B y C.

Aquí se muestra una representación simple de tres zonas microscópicas separadas de un polímero calentado y enfriado lentamente, en el cual la cristalización ha comenzado. Las líneas paralelas corresponden a las cadenas alineadas. Fuera de las zonas encerradas por las líneas punteadas, el polímero es completamente amorfo, las cadenas que se encuentran dentro de las líneas punteadas están marcadas como 1, 2 y 3. Algunas numeraciones se repiten, ya que se trata de la misma cadena, es decir, la forma ordenada puede venir de una o varias cadenas alineadas, además que la misma cadena puede existir en varias zonas de ordenamiento cristalino. Generalmente, un polímero está compuesto de pequeños cristalitas integrados a una fase amorfa continua de cadenas enredadas.

---

Los termoplásticos comunes como el Nylon 6,6, PET y PE son sólidos flexibles a temperatura ambiente y usualmente poseen una cristalinidad de alrededor del 40 al 70 %.

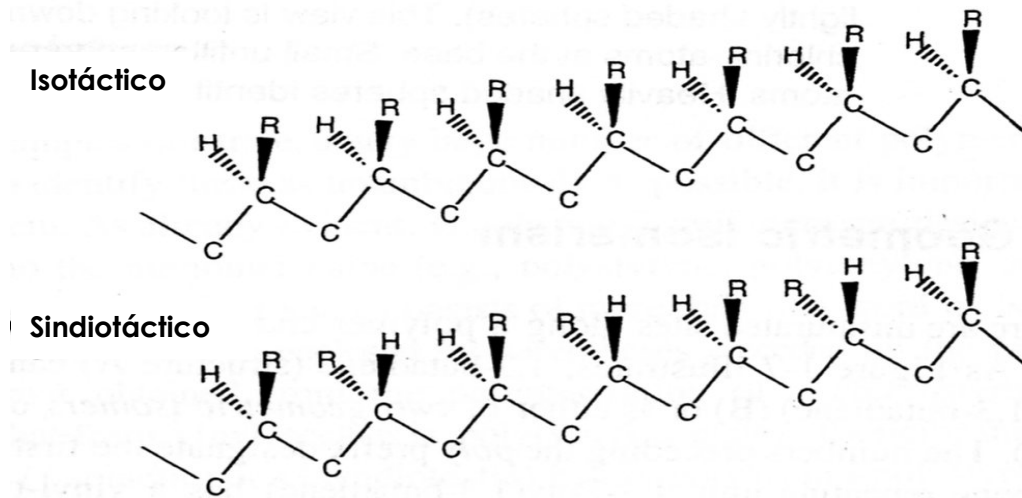
Las zonas cristalinas son segmentos rígidos mientras que en las regiones amorfas los segmentos de cadena son por lo general flexibles y movibles. Así pues, la diferencia entre los termoplásticos flexibles y las gomas (elastómeros) es que éstos últimos carecen de cristalinidad, sus zonas son completamente amorfas y las cadenas correspondientes tienen más movilidad. La estructura amorfa permite a los segmentos de las cadenas tener varios momentos rotacionales en las cadenas principales.

Los polímeros rígidos deben tener cadenas inmóviles cuando la masa del polímero es totalmente amorfa. El hecho es que existe una temperatura crítica para cada polímero, por debajo de la cual los segmentos ya no tienen movilidad, es decir, las rotaciones alrededor de los enlaces de la cadena principal quedan congeladas. Ambos, elastómeros y termoplásticos comienzan a comportarse como el vidrio si están lo suficientemente congelados, entonces la temperatura a la cual se da una transición de la goma o sólido flexible a un material vítreo es conocida como la temperatura de transición vítrea  $T_g$ .

Una propiedad de los polímeros en masa, principalmente amorfo, es su transparencia óptica y su fuerza mecánica.

#### Tacticidad<sup>22</sup>

La adición del tipo y arreglo secuencial de los monómeros a lo largo de la cadena y el arreglo espacial de los grupos sustituyentes es muy importante en la determinación de las propiedades de la misma. Las posibles configuraciones de una cadena polimérica de poli(alquiletano) es un excelente ejemplo de si se dibuja la cadena extendida o la conformación de zigzag plana para ilustrar lo antes mencionado como se ve en la fig.1.4.



**Fig. 1.4** Dos formas de configuración de una cadena extendida de poli(alquileteno) con grupos sustituyentes R

En una configuración, todos los grupos R están del mismo lado del plano formado por la cadena principal extendida, a esta configuración se le denomina isotáctica. Si los grupos sustituyentes están alternados el término, se denomina les sindiotáctico. En general los polímeros tácticos son generalmente cristalinos, mientras que los polímeros atácticos son amorfos, indicando la ausencia de orden. Otras propiedades como las térmicas y las mecánicas también son significativamente afectadas por la tactividad del polímero. La obtención de polímeros atácticos, sindiotácticos o isostáticos depende de las condiciones de polimerización, tales como el catalizador empleado, la temperatura o el tipo de disolvente.

#### Peso molecular y polidispersidad.<sup>23</sup>

Los polímeros sintéticos son generalmente polidispersos, lo que significa que en un lote, las cadenas individuales no poseen el mismo tamaño y tienen un amplio intervalo de peso molecular,

El peso molecular es el promedio simple tradicionalmente se denota como  $M_n$ . Si consideramos una muestra particular de un polímero y suponemos que por algún



medio podría ser completamente fraccionado, cada fracción separada se denotaría como  $N_i$  de moléculas de una relativa masa molecular  $M_i$ . Ahora, no todas las fracciones tienen el mismo valor de  $M_i$  y cada molécula en la muestra original está incluida en el intervalo relevante de  $M_i$  valores. El número total de moléculas en la muestra original está especificada por  $\sum N_i$  que por implicación cubre todos los valores de las variables  $i$ . La masa relativa de  $N_i$  moléculas de relativa masa molecular  $M_i$  es el producto de  $M_i N_i$ , o bien la  $\sum N_i M_i$  la masa relativa de la muestra original.  $M_n$  es la masa relativa total dividida por el número total de moléculas expresado como:

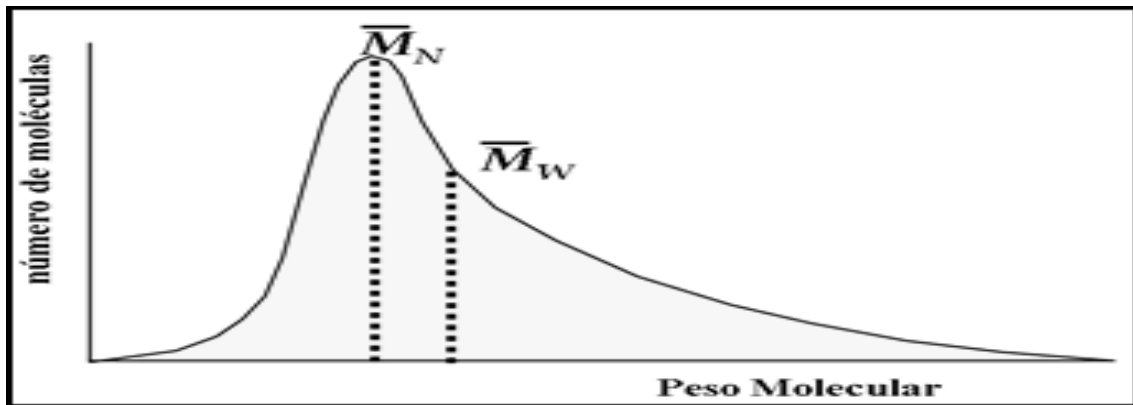
$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \dots \dots \dots (1.1)$$

El peso molécula peso promedio  $w_i = N_i M_i M_w$ , y está definido análogamente con la ecuación 1 si reemplazamos  $w_i$  por  $N_i$  como el factor de ponderación en el proceso de promedio, es decir, este factor incluye el peso de cada una de las fracciones  $N_i$ . Lo anterior queda expresado como:

$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \dots \dots \dots (1.2)$$

El valor de  $M_n$ , se espera que este más influenciado por el valor de las moléculas más pesadas y generalmente es más grande que  $M_w$ .

Para algunos tipos de polimerización el resultado de la distribución de pesos moleculares se puede calcular estadísticamente, lo cual se ilustra en la siguiente gráfica (1.6) del número de moléculas vs la longitud de la cadena o el peso molecular.



**Fig. 1.5** Distribución de los pesos moleculares en un polímero típico

La relación  $M_w/M_n$  se usa como una medida de la amplitud del peso molecular comúnmente llamada polidispersidad (PDI).

#### Determinación de peso molecular.<sup>23</sup>

El peso molecular de los polímeros se puede determinar, por métodos físicos y químicos de análisis de grupos funcionales, por medición de propiedades coligativas, ultracentrifugación, por viscosidad o por dispersión de luz. Todos estos métodos, excepto el último, pueden ser utilizados sin la presencia de una referencia o la calibración con otro método. La viscosimetría sin embargo no es un método de medición directo del peso molecular, sino que esta técnica puede relacionarse empíricamente con el peso molecular en diversos sistemas. Con excepción de algunos tipos de grupos funcionales terminales en todos los métodos para determinar peso molecular requiere solubilizar el polímero.

#### Polímeros iónicos<sup>24</sup>

Los polímeros que contienen grupos iónicos son de la clase más importante de macromoléculas, ese tipo de polímeros caen en un intervalo natural de biopolímeros, pues asemejan a las proteínas, a los polinucleótidos y también es posible hacer viscofibras sintéticas y jabones. Los polímeros iónicos pueden dividirse en dos grupos, polielectrolitos y polizwitteriones. Los polielectrolitos contienen grupos aniónicos o catiónicos, mientras que los zwitteriones contienen

---

---

grupos aniónicos y catiónicos a la vez, éstos últimos tienen una gran variedad de aplicaciones que incluyen el intercambio iónico, la quelación para atrapar metales como mercurio, cadmio y níquel de aguas residuales, la retención de pigmentos, la formulación de shampos, y en el área biomédica.

Una característica de los polielectrolitos es una larga extensión de cadena y un gran volumen hidrodinámico en agua deionizada, esto se debe a las repulsiones coulombicas entre los grupos cargados a lo largo de la cadena polimérica, forzando al polímero a extender su cadena.

La adición de electrolitos de bajo peso molecular o cambios en el pH de la solución generan disminución de las fuerzas electrostáticas de repulsión, lo cual produce que la cadena se contraiga y adopte una conformación entrópicamente más favorecida. A esto se le conoce como "efecto polielectrolito".

Para los zwitteriones, las cargas pueden localizarse entre la cadena de diferentes unidades monoméricas o en la misma unidad monomérica, en el caso de algunos poliésteres, los polifosfacenos y polibetaínas una o ambas cargas, pueden estar localizadas a lo largo de la cadena polimérica. La diferencia entre zwitterion, polianfolito y la polibetaína es la siguiente:

El término polizwitterion incluye a todos los polímeros que poseen tanto grupos catiónicos y aniónicos. El polianfolito se refiere a todos los polímeros que contienen específicamente cargas o grupos en diferentes unidades monoméricas y las polibetaínas se refieren a todos los polímeros con grupos aniónicos y catiónicos en la misma unidad monomérica.

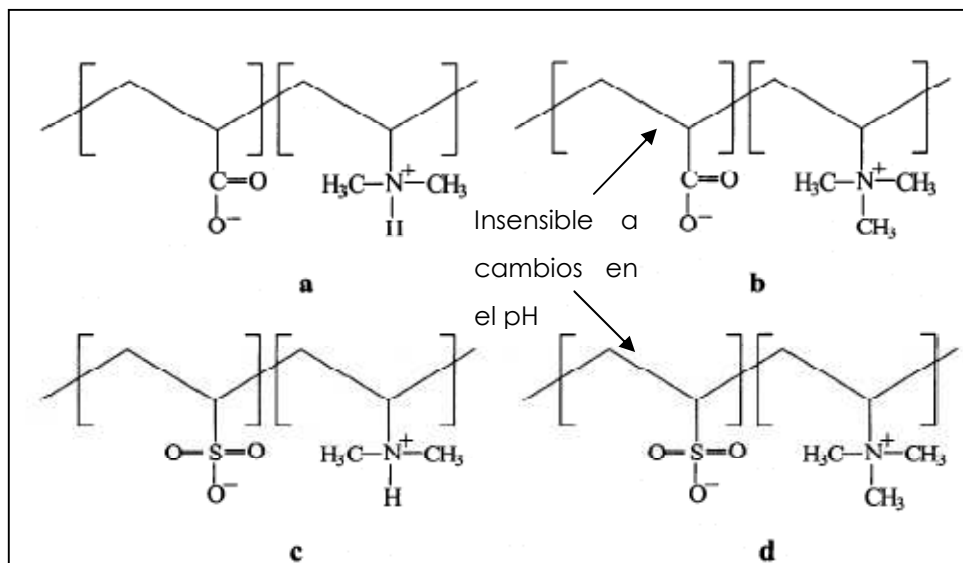
La solución de los polizwitteriones es a menudo opuesta a la de los polianfolitos, exhibiendo el llamado efecto antipolínfolito. La expansión de la cadena ocurre por encima de la adición de electrolitos de bajo peso molecular, sin embargo

esto depende más de la estructura química, composición y condiciones de solución.

Síntesis de polianfolitos <sup>24</sup>

Los polianfolitos son interesantes por numerosas razones, se pueden crear análogos a las moléculas biológicas como las proteínas y encontrar aplicaciones como en la litografía y la formulación de emulsiones.

Sus propiedades están dictadas por las atracciones coulombicas entre las diferentes especies aniónicas y catiónicas de las diferentes unidades monoméricas. La respuesta en solución acuosa que exhiben los polianfolitos es dependiente de la estructura química y la composición de polímero. Existen cuatro subclases de polianfolitos basadas en los cambio de pH, tales se muestran en la Figura 1.6



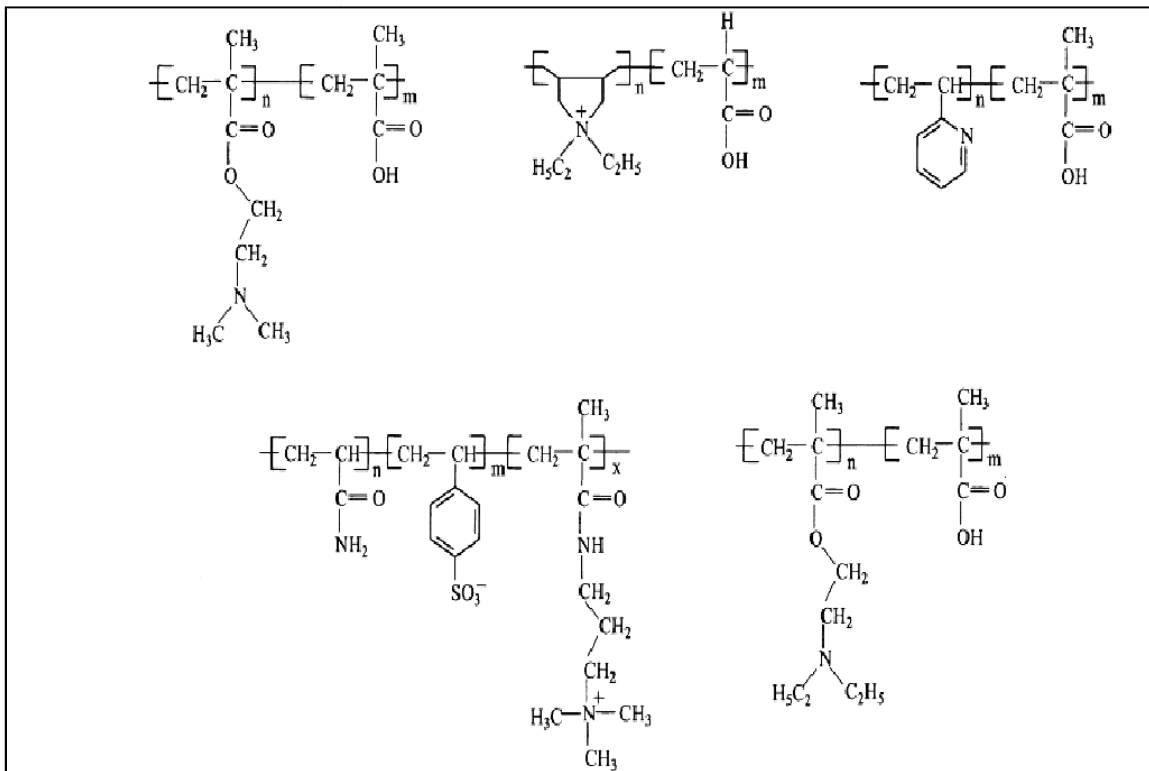
**Fig. 1.6.** Estructuras representativas de las cuatro subclases de polianfolitos

En primer lugar el polianfolito que puede tener grupos aniónicos y catiónicos que pueden neutralizarse (fig1.7a). En segundo lugar, la especie aniónica puede ser neutralizada mientras que la especie catiónica es insensible a los cambio de pH

(fig1.7b). En tercer lugar, la especie catiónica puede neutralizarse, mientras que la especie aniónica es insensible a los cambios en el pH (fig1.7c). Por último, tanto las especie aniónica y catiónica pueden ser sensibles a los cambios en el pH de la solución en cierto intervalo (fig1.8d).

Los primeros polianfolitos sintéticos fueron desarrollados en 1950, estos fueron preparados vía radicales libres, con el tiempo se fueron introduciendo otras técnicas de polimerización como la polimerización aniónica.

Las estructuras más representativas se muestran a continuación en la Figura 6



**Fig.1.7** Figuras representativas de los primeros polianfolitos sintetizados

*Propiedades en disolución acuosa de los polianfolitos*<sup>24</sup>

Los polianfolitos tienen la habilidad para comportarse como polielectrolito y como antipolielelectrolito y esto depende de factores como el pH de la disolución, composición del copolímero y la ausencia o adición de electrolitos de bajo peso molecular, además de la relatividad de la fuerza de acidez o basicidad de los residuos.

Una característica representativa de los polianfolitos; en particular los que tienen una composición de especies ácidas y básicas fuertes, es que poseen un punto isoeléctrico (pI), este está definido como el pH al cual el polielectrolito es eléctricamente neutro, la solubilidad del mismo en el pI es dependiente en gran medida de la arquitectura del copolímero y de la composición.

El pI para copolímeros solubles puede determinarse experimentalmente por titulación o por la medición de la viscosidad reducida, ya que en el pI la conformación del polímero es más compacta y refleja un mínimo en la viscosidad.

En el caso del copolímero del DMAEMA y el AAC por ejemplo el polianfolito comienza a ser predominantemente positivo a bajos valores de pH y negativo a altos valores. Las fuerzas electrostáticas repulsivas dominan sobre las interacciones atractivas y el copolímero se expande.

*Determinación teórica del pI*<sup>25</sup>

Es posible predecir el punto isoeléctrico teóricamente por medio de la siguiente ecuación:

$$pI = pK_{base} + \log\left\{\frac{1}{2}\left[\frac{(1-R)}{R} + \sqrt{\left(\frac{(1-R)}{R}\right)^2 + \left(\frac{4}{R}\right) \times 10^{pK_{ácido} - pK_{base}}}\right]^{1/2}\right\} \dots \dots (1.3)$$

donde el  $pK_{base} = pK_b = -\log K_b$  es el equilibrio de la constante de disociación para los residuos básicos,  $pK_{acido} = pK_a = -\log K_a$ , donde el  $K_a$  es la constante de equilibrio de disociación de los residuos ácidos, y  $R$  es la razón de los residuos ácidos y básicos. Cabe destacar que la ecuación número 1.3 se usa cuando  $R < 1$  para polianfolitos ricos en la especie básica, la forma equivalente para los polianfolitos ricos en la especie ácida ( $R > 1$ ) se puede obtener por la siguiente ecuación:

$$pI = pK_{acido} + \log\left\{\frac{1}{2}\left[\frac{1-R}{R} + \sqrt{\left(\frac{1-R}{R}\right)^2 + \left(\frac{4}{R}\right) \times 10^{pK_{acido}-pK_{base}}}\right]\right\} \dots\dots\dots (1.4)$$

Ciertas composiciones de radios, específicamente  $R = 1, \frac{1}{2}$  y  $2$ , el cálculo teórico del  $pI$  se calcula más fácilmente. Cuando  $R = 1$  (igual número de residuos básicos y ácidos) el  $pI$  se calcula:

$$pI = (pK_a + pK_b)/2 \dots\dots\dots (1.5)$$

Es decir se calcula como la media aritmética de los respectivos valores de  $pK_a$  y  $pK_b$

Si  $R = 2$ , entonces habrá el doble de residuos ácidos por lo tanto se puede decir que:

$$pI = pK_a \dots\dots\dots (1.6)$$

Y si  $R = 1/2$  entonces

$$pI = pK_b \dots\dots\dots (7)$$

Se ha demostrado que los copolímeros tienen la habilidad para formar agregados con diferentes morfologías, dependiendo del  $pH$  y la composición del copolímero usando técnicas como dispersión de luz y microscopía de transmisión electrónica.

Un ejemplo de la aplicación potencial de los polianfolitos sintéticos es la purificación y complejación de diferentes proteínas. Estudios han demostrado que ciertos polianfolitos interactúan fuertemente con ellos mismos y con las proteínas.



## *Capítulo 2*

# La radiación

### **Tipos de partículas fundamentales y estructura nuclear<sup>26</sup>**

El descubrimiento de las primeras partículas fundamentales, el electrón, protón y neutrón además de la formulación del concepto del que los átomos tienen una estructura con diferentes especies atómicas y las diferentes propiedades de cada una de éstas nos dan una simplificación para entender la teoría química.

Aproximadamente 32 partículas fundamentales han sido postuladas y se ha verificado experimentalmente de la identidad de todas ellas. Afortunadamente, el conocimiento de solo una fracción de ellas, es necesario para entender la estructura atómica y las propiedades nucleares. Las propiedades más importantes de estas partículas están definidas por la carga, la masa y el spin.

Electrón. La primera partícula fundamental descubierta fue el electrón, esta partícula es la responsable de la formación de enlaces químicos y los

---

transmisores de la corriente eléctrica de un conductor. Tiene una carga de  $1 \times 10^{19}$  Coulombs y una masa de  $9.108 \times 10^{19}$  g

Protón. Su carga eléctrica es igual en magnitud pero opuesta en signo al electrón, y con una masa de alrededor de 1800 veces que la del electrón

Neutrón. Es una partícula sin carga y de masa aproximada al protón que se encuentra en el núcleo del átomo

#### Interacción de la radiación con la materia. <sup>27,28</sup>

Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico son de cuatro tipos principalmente.

Las partículas  $\alpha$ , consisten en dos neutrones asociados con dos protones. Pueden ser considerados como núcleos de átomos de Helio. Tienen una masa de 4 unidades de masa atómica (uma) y dos cargas positivas. Si un núcleo atómico es radiactivo y emite una partícula  $\alpha$ , pierde dos unidades en carga y cuatro unidades en masa, este átomo se convierte en otro elemento con número atómico menor y número de masa menor. Esto significa que los elementos radiactivos que decaen por la emisión de partículas  $\alpha$  pasan a ocupar un sitio dos lugares a la izquierda de su colocación original en la tabla periódica de los elementos químicos.

Las partículas  $\beta$  son partículas de masa despreciable (la masa del electrón) y presenta carga negativa o positiva. La partícula  $\beta^-$  o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta en una unidad su carga positiva al transformar un neutrón en protón. Por lo tanto el número atómico aumenta una unidad, el átomo se convierte en el elemento situado un lugar a la derecha en la tabla periódica y su número de masa permanece. La partícula  $\beta^+$  positrón, se emite cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con una carga positiva es emitida por el núcleo. El

---

número atómico decrece una unidad y el elemento se recorre un lugar a la izquierda en la tabla periódica.

Los neutrones son partículas sin carga con una masa de aproximadamente una una, por tanto los núcleos que pierden neutrones no cambian su número atómico, pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido. La emisión de neutrones se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características.

Los rayos  $\gamma$  son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucha menor longitud de onda y en consecuencia mayor energía. Los rayos  $\gamma$ , al igual que los rayos X, tienen energías bien definidas ya que son producidas por la transición entre niveles de energía del átomo, pero mientras los rayos  $\gamma$  son emitidos por el núcleo, los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones que se encuentran en los orbitales. Los rayos  $\gamma$  son a menudo llamados fotones cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer.

El término radiación de alta energía es aplicado tanto a partículas en movimiento con alta velocidad (electrones acelerados, partículas  $\beta$ , protones acelerados y partículas  $\alpha$ ) como a la radiación electromagnética de baja longitud de onda como los rayos X y los rayos  $\gamma$ , en estos últimos la radiación puede ser considerada como una serie de partículas individuales (fotones) cada una con alta energía. El proceso por el cual esas diferentes formas de radiación interactúan con una muestra puede ser muy diverso, esta energía puede ser más alta que la energía de los enlaces electrónicos. A este respecto, esta energía difiere de los neutrones lentos y de la luz ultravioleta, en la cual la energía por partícula o fotón es usualmente menor a la energía de ionización del átomo o la molécula.

Al pasar esas radiaciones a través de la materia, todas ellas pierden energía cuando interactúan con los electrones y el núcleo del medio y pueden subir o desplazar del núcleo electrones libres, átomos ionizados o moléculas, las cuales han perdido electrones. Cambios en la estructura del núcleo sólo pueden ocurrir, con partículas lo suficientemente energéticas. Las entidades producidas en las colisiones de partículas pueden subsecuentemente reaccionar con otras o con otros átomos y moléculas para obtener nuevas estructuras químicas.

Desde un punto de vista de efectos químicos, las diferencias más importantes entre las diferentes formas de radiación de alta energía, dependen de la unidad de energía perdida por la unidad de camino atravesado. Esto determina la penetración de haz incidente y la densidad y la distribución de los iones, así como la excitación de las moléculas sobre el camino de cada partícula incidente, en donde la densidad del ion es baja como la de un electrón o un rayo  $\gamma$ , las reacciones serán en gran medida entre una molécula excitada o ionizada y las moléculas neutras del entorno.

#### Unidades de la radiación <sup>27</sup>

##### *Energía por partícula: Electrón Volt (eV)*

En el trabajo de la radiación, la unidad más conveniente de energía es el electrón Volt (eV), definido como la energía adquirida por un sólo electrón decaendo a través de una diferencia de potencial de 1V. Esta es una pequeña unidad de energía de alrededor de  $1.602 \times 10^{-12}$  erg o  $1.602 \times 10^{-19}$  Joule esta es más frecuentemente usada en la relación de un solo átomo molécula o enlace químico. Un mol de moléculas o enlaces químicos de un tipo específico comprenden  $6.022 \times 10^{23}$  moléculas o enlaces y esto es equivalente en energía a:

$$1\text{eV por molécula o enlace} = 6.022 \times 10^{23} \text{ eV/mol}$$

$$= 1.602 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ o } 9.6 \times 10^4 \text{ Joule/mol}$$

$$= 23.05 \times 10^3 \text{ cal/mol} = 23.05 \text{ kCal/mol}$$

*Rendimiento radioquímico:-(G)*

Aunque las reacciones individuales no pueden ser conocidas, la sensibilidad de un sistema a la radiación puede expresarse en términos del número de cambios producidos por una dosis de radiación dada. El rendimiento se expresa usualmente en términos de G, este está definido por el número de cambios químicos, que sufre determinado número de moléculas producido por 100 eV adsorbidos. Esto no implica que toda la energía adsorbida produzca cambios en las moléculas. Esta definición tiene la desventaja de que no se hacen hipótesis para los mecanismos de reacción y no se pueden estimar cada una de las series de productos formados en curso de una irradiación simple.

*Intensidad de las fuentes radioactivas: Bequerel (Bq)*

Los radioisótopos emiten alta energía de radiación por el re arreglo de un núcleo inestable. La intensidad de cada una de las fuentes de irradiación se encuentra expresada en Bq. La definición básica del Bq está basada en el equilibrio entre el Ra y el Rn, pero una definición más eficaz, la cual es aplicable a todos los isótopos define al Bq como el aumento de la radiactividad del elemento, en el cual hay 1.0 desintegración por segundo. En muchos casos, la desintegración de los núcleos radiactivos lleva a otros núcleos inestables a desintegrarse, contribuyendo a la energía emitida.

*Unidad de radiación de flujo: Roentgen (R)*

Generalmente expresada en términos de la unidad del flujo de radiación basada en la ionización producida en el aire. El roentgen se define como la cantidad de rayos X o radiación  $\gamma$  que se encuentra asociada a la emisión corpuscular por 0.001293 g de aire.

---

*Energía adsorbida: rad*

Un rad corresponde a la energía de absorción de 100 erg/g en el medio en particular en el que se está estudiando, por tanto una dosis absorbida de un megarad corresponde a la energía de absorción de  $1 \times 10^8$  erg 10 Joule o 2.4 cal/g. El rad difiere del roentgen y otras unidades en que no es una medida del flujo total de radiación o dosis de rayos X o  $\gamma$ , sino la energía depositada en un gramo de cualquier medio por la radiación ionizante. Por tanto un g-megarad simplemente representa 10 Joule de energía adsorbida de radiación. También es conocida una unidad para determinar la energía depositada por kilogramo, esta es el Gray (Gy) que equivale:

$$1 \text{ Gy} = \text{J/Kg} = 100 \text{ rad} = 6.2415 \times 10^{15} \text{ eV/g}$$

Producción de la radiactividad <sup>28</sup>

Los elementos radiactivos que existen en la naturaleza, eran los únicos disponibles para el estudio de la radiactividad hasta el año de 1934. F. Joliot descubrió que elementos tales como el boro y el aluminio se convertían en material radiactivo cuando eran bombardeados con partículas  $\alpha$  provenientes del polonio. También se descubrió que los bancos de boro y aluminio continuaban emitiendo positrones aún después de que cesaba su irradiación y que la radiactividad inducida en cada caso decaía con una vida media característica.

---

---

Fuentes y reactores <sup>28</sup>

*Reactores de fisión.* En un reactor nuclear la fisión del uranio  $U^{235}$  inducida por neutrones es el iniciador esencial para la consecuente producción de calor y mayor número de neutrones que los utilizados para ocasionar la fisión inicial, los cuales originan una reacción en cadena mantenida por sí misma (estado del combustible nuclear conocido como criticidad). En los reactores nucleares de potencia, el calor se usa para generar vapor de agua, cuya presión mueve turbinas capaces de generar energía eléctrica. En los llamados reactores de investigación, al tener una menor cantidad de combustible, el calor de reacción producido también es menor, lo que permite su disipación de calor no utilizada. Sin embargo, los neutrones en exceso para mantener la criticidad son empleados para producir radioisótopos.

*Fuentes de neutrones* Además de la fisión nuclear, es posible obtener neutrones por medio de reacciones nucleares inducidas con este propósito, de tal manera que una mezcla homogénea de polvo de berilio con un emisor de partículas  $\alpha$ , genera neutrones. Debido a sus características favorables los emisores  $\alpha$  utilizados con este fin son el  $Am^{241}$  y el  $Ra^{226}$ . Existen otro métodos de generar neutrones, por medio de reacciones nucleares inducidas en aceleradores de partículas, por ejemplo el acelerador Van de Graaff los electrones son acelerados sobre un primer blanco de oro, se produce cierta radiación cuando los electrones pierden energía, y si esta radiación se dirige hacia un segundo blanco de berilio, se producen neutrones con una distribución de energías de 1 a 2 MeV.

Interacción de la radiación con la materia y los polímeros <sup>29</sup>

La radiación  $\gamma$  carece de carga eléctrica por lo que no puede ser desviada por campos eléctricos o magnéticos, esto permite que la radiación penetre grandes espesores de material, además de ionizar indirectamente a los materiales que encuentra en su trayectoria. Al irradiar una material se arrancan electrones

produciendo la ionización de los átomos constituyentes, el proceso se repite hasta que la radiación se interrumpa de alguna manera.

Durante la irradiación de los polímeros con radiación ionizante una gran parte de la energía se transfiere al medio a través de electrones secundarios formados por la radiación primaria, consecuentemente los efectos químicos producidos en los polímeros por la radiación ionizante son esencialmente idénticos.

Existen tres tipos de interacciones importantes durante la irradiación de los materiales con los fotones de alta energía: la formación de pares, el efecto Compton y el efecto fotoeléctrico. La probabilidad de que cada uno de esos efectos ocurra, depende de la energía de irradiación y del material a través del cual está pasando.

En el proceso de formación de pares, el fotón incidente interactúa con el campo del núcleo y es completamente adsorbido, generando un positrón y un electrón par. Desde que ambas partículas son creadas de la energía suministrada por el fotón, este proceso será energéticamente permitido, sólo si la energía del fotón es mayor a 1.02 MeV. El proceso de formación de pares es importante sólo si la energía del fotón es mucho mayor que varios mega electronvolts; finalmente se producen dos fotones gamma de 0.51 MeV. Esto se puede observar en la Fig. 2.1

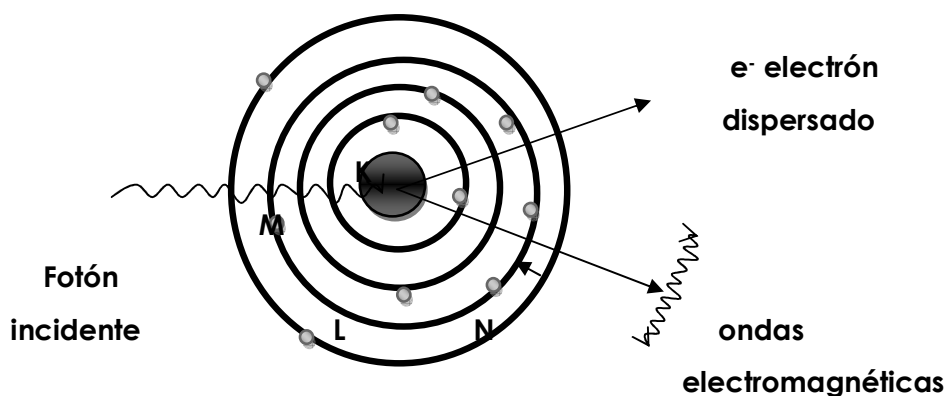


Fig. 2.1. Efecto de producción de pares



En el proceso de interacción con los materiales poliméricos cuando la energía de un fotón de un rango de 50KeV a 5MeV el efecto dominante es el Compton. El efecto Compton es una colisión elástica entre un fotón y un electrón de las capas más externas, después de la colisión la energía es compartida entre un electrón Compton y un fotón Compton disperso. El fotón disperso puede caer en otras interacciones con electrones de otros orbitales este efecto prevalece para fotones cuyas energías están comprendidas entre 0.5 y 10MeV. Figura 2.2

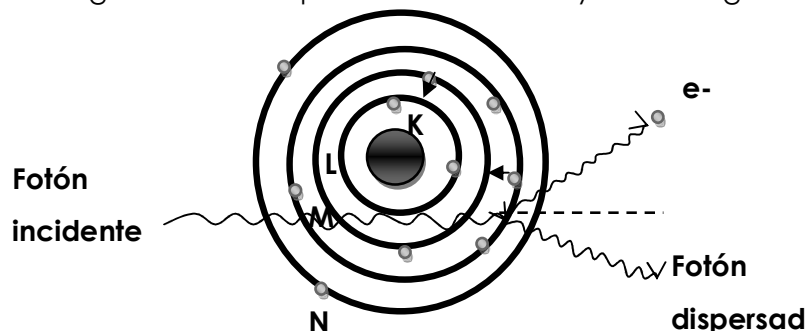


Fig. 2.2 Efecto Compton

En el efecto fotoeléctrico se puede considerar como la interacción del rayo incidente con la nube electrónica del átomo que es totalmente adsorbido y emerge un electrón, denominado fotoelectrón. Dicho electrón emerge de las capas más internas del átomo. La energía cinética del fotoelectrón corresponde a la diferencia entre la energía del rayo gamma y la energía de unión del electrón de la capa de la capa electrónica desde donde fue removido, la vacante dejada por el fotoelectrón es cubierta por otro electrón que proviene de las capas superiores, con la emisión de radiación (rayos X) que corresponde a la diferencia de energías entre ambos niveles, o bien esta energía es transferida a un segundo electrón, que emerge del átomo quedando doblemente ionizado.

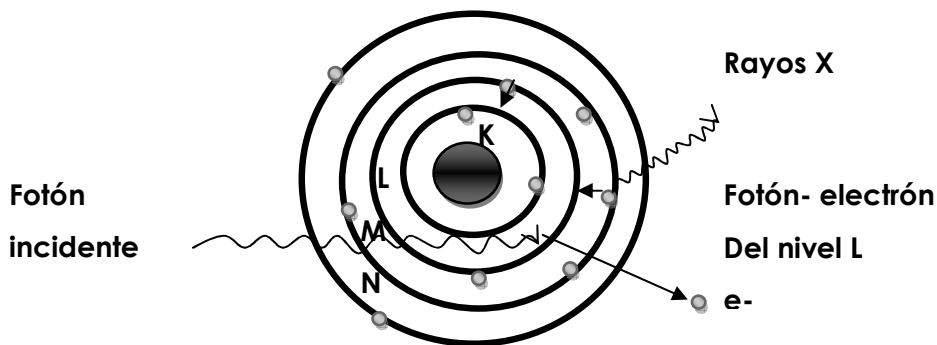
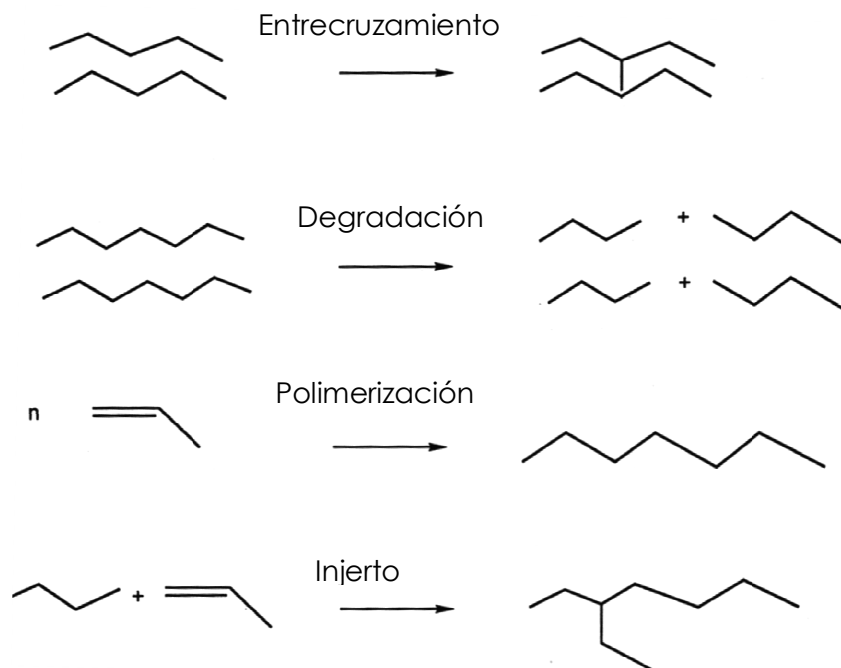


Fig. 2.3. Efecto Fotoeléctrico

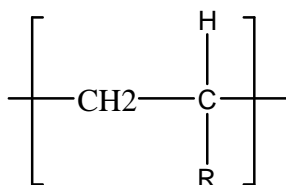
Efectos químicos de la radiación en los polímeros <sup>29</sup>

La irradiación de polímeros con radiación ionizante puede causar varios efectos químicos como el entrecruzamiento y la degradación, además del injerto y la polimerización en presencia de un monómero ( Figura 2.4).

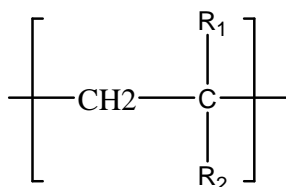


**Fig. 2.4.** Efectos químicos causados por la irradiación de polímeros.

Charlesby y Lawton observaron que algunos polímeros pueden degradarse y otros se pueden entrecruzar dependiendo de su estructura química, cuando son expuestos a un haz de electrones o a radiación gamma. Aunque los procesos toman lugar simultáneamente, el entrecruzamiento puede dominar en polímeros que generalmente poseen la siguiente estructura:



El polipropileno, poliestireno, la goma natural y las poliamidas tienden a entrecruzarse más que a degradarse, mientras que los polímeros que se degradan con mayor preferencia poseen la siguiente estructura:



Ejemplos de estos polímeros son, poliisobutileno, poli(metacrilato de metilo), politetrafluoroetileno y celulosa.

El injerto de un monómero vinilo en un polímero puede llevarse a cabo por irradiación simultánea o por pre irradiación del polímero seguido por la exposición del monómero. Cuando se usa la radiación ionizante para el injerto la degradación o el entrecruzamiento pueden ocurrir de manera simultánea, y estos factores también afectan al sustrato y causando una disminución en el rendimiento.

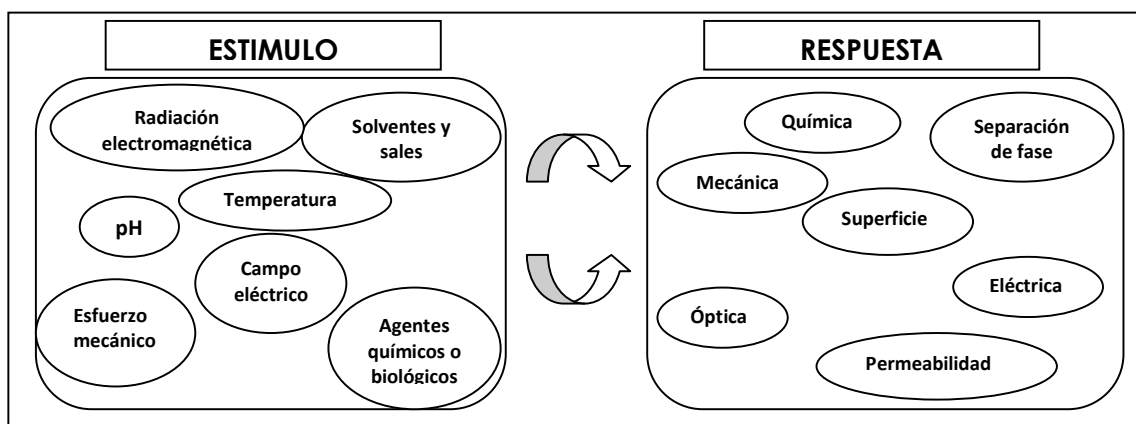
# *Capítulo 3*

## **Polímeros Inteligentes**

### **Tipos y características<sup>30</sup>**

Existen muchos polímeros sintetizados cuyas superficies son completamente hidrofóbicas, por ello es difícil enlazar esas superficies no polares directamente a otras sustancias polares, tales como adhesivos y pinturas. Por otro lado algunas superficies poliméricas generalmente adsorben proteínas cuando se ponen en contacto directo con sistemas biológicos generando una agregación de células. Las proteínas adsorbidas de componentes biológicos desencadenan una serie de reacciones biológicas adversas hacia los materiales poliméricos. Es por ello que las tecnologías para la modificación de superficies de polímeros o la regulación de la interacción superficial de los mismos con otras sustancias han sido de gran importancia en la aplicación de los polímeros que buscan las industrias. Una de las tecnologías que han sido introducidas es la funcionalidad en la superficie de los polímeros. Las nuevas funcionalidades introducidas incluyen: hidrofiliidad, hidrofobicidad, biocompatibilidad, conductividad, superficies con dureza, superficies con rugosidad, adhesión, lubricación y propiedades antiestáticas.

Los materiales inteligentes poliméricos responden con un cambio considerable en sus propiedades a pequeños cambios en su entorno. Los estímulos ambientales incluyen la temperatura, pH, productos químicos, y la luz. "Los polímeros inteligentes" pueden ser sintéticos o naturales. Pueden ser usados como herramientas para resolver problemas biológicos, como bioseparación, liberación de fármacos, el diseño de biosensores, ingeniería de tejidos, plegamiento de proteínas, y microflúidos. El objetivo de estos esfuerzos es para imitar la "elegancia" de los sistemas biológicos y, finalmente, los sistemas complejos, tales como moderar la respuesta inmune en los niveles deseados. La versatilidad y el potencial sin explotar de los materiales poliméricos inteligentes se convierten en uno de los más emocionantes interfaces de la química y la biología. La Figura 3.1 muestra los posibles estímulos externos y la respuesta de los polímeros inteligentes



**Fig. 3.1** potenciales respuestas y estímulos de los polímeros sintéticos

Durante las últimas décadas, los materiales poliméricos inteligentes se han utilizado en las ciencias bioquímicas de varias maneras. Dado que el término "material polimérico inteligente" abarca un amplio espectro de diferentes compuestos con un potencial único para aplicaciones biológicas, esto ha provocado que el interés en la generación de y la manipulación de estos compuestos siga creciendo. Los materiales inteligentes responden a pequeños estímulos en su ambiente con cambios radicales en sus propiedades físicas [Tabla 3.1]. Los polímeros inteligentes son solubles/ insolubles reversiblemente en

---

medios acuosos o reticuladas en forma de hidrogeles. En concreto, los hidrogeles son redes que pueden aumentar de 10% -20% hasta miles de veces su peso seco en el agua. Durante la absorción de agua, la hidratación se produce primero en sitios hidrofílicos ("agua envolvente primaria"), a continuación, en los sitios hidrofóbicos ("agua envolvente secundaria") y en los espacios entre las cadenas y los poros entre cadenas ("agua libre"). Tanto los polímeros pueden ser sintéticos [poli (N-isopropilacrilamida) y metilmetacrilatos] o naturales (alginato, quitosán y  $\kappa$ -carragenina), o una combinación de ambos [colágeno y acrilato de poli (glicol de polietileno-co-péptidos)]. Tanto los polímeros se ha demostrado que responden a una variedad de estímulos tales como cambios en el pH, temperatura, fuerza iónica, luz, electricidad y campo magnético (Tabla 3.1). El hinchamiento de los mismos para los hidrogeles y los polímeros, respectivamente, tienen un mecanismo común. La aplicación de los cambios de estímulo de la nanoestructura aumenta o disminuye la hidrofiliidad general. Por ejemplo, una respuesta al pH podría ser sometido a la ionización de un grupo carboxilo libre (como en metacrilato), y un polímero termosensible, como el poli (N-isopropilacrilamida) [poli (NIPAAm)], se hinchan en medida que la temperatura se eleve más allá hasta llegar a la temperatura crítica de la solución (LCST). El cambio en el volumen de la red surge porque existe un equilibrio de hidrofílico (-CONH-) e hidrofóbicos [-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-] por lo tanto, por debajo de LCST, el gel está hinchado, hidratado e hidrofílico. Sin embargo, por encima de LCST se encontrará, deshidratado, e hidrofóbico.

Las aplicaciones de los mismos son bastas, por ejemplo en la bioseparación de proteínas, liberación de fármacos, diseño de biocatalizadores reusables, vectores no virales para terapia genética, ingeniería de tejidos, huertas moleculares y control autónomo.

Tipo de estímulo	Tipo de polímero con esa respuesta
pH	Dendrímero
	Ester de poli-L- lisina
	Polihidroxi prolina
	Latosa PEG Injertada en nano partículas de poli lisina
	Poli propil ácido acrílico
	Polisilamina
	Eudragit S-100
Mg <sup>2+</sup>	Eudragit L100
	PMAA-PEG
Ca <sup>2+</sup>	Kitosan
Solventes orgánicos	Alginato
Temperatura	Eudragit S-100
Campo magnético	PNIPAAM
Reacción redox con Ru	Hidrogeles de PNIPAAM con material ferromagnético
Temperatura (transición sol gel)	Hidrogeles de PNIPAAM con tris (2,2' bipiridil Rutenio II
	Poloxameros
	Agua de Kitosan glicerol fosfato
Potencial eléctrico	Prolastina
radiación IR	Hidrogeles híbridos de de polímero y proteína
Radiación UV	Gel de politiofeno
Ultrasonido	Poli N-vinil carbazol
	Poliacrilamida trifenilmetano leucoderivados
Docecilisocianato-PEGmodificado injertado en poli HEMA	
Polímeros con doble respuesta	
Ca <sup>2+</sup> y PEG	Carboximetil celulosa
Ca <sup>2+</sup> y temperatura	Eudragit S-100
Ca <sup>2+</sup> y acetonitrilo	Eudragit S-100
32 °C y 36 °C	Hidrogeles de oligoNIPAAM y oligovinil caprolactama
pH y temperatura	DMAEMA
Luz y temperatura	Polivinilalcohol injertado en poliacrilamida trifenilmetano

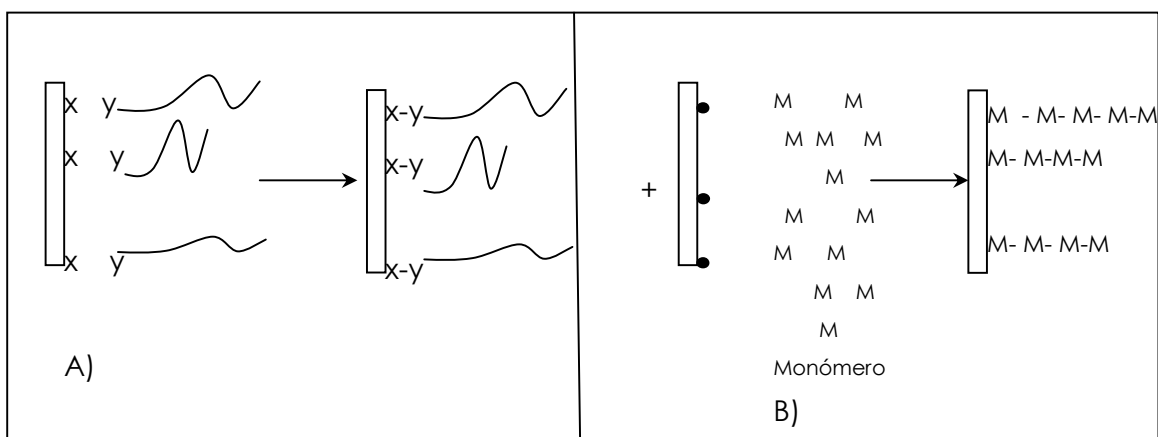
**Tabla 3.1.** Respuesta y estímulo de los materiales poliméricos inteligentes

# Capítulo 4

## Injerto

### Creación de las superficies de injerto <sup>22</sup>

Existen dos formas para producir el injerto. Esquemáticamente se muestra en la Fig. 4.1, la reacción directa de acoplamiento y la polimerización por injerto de monómeros. Cada una de estas tiene sus ventajas y sus desventajas.



**Fig. 4.1** Creación de superficies de injerto. A) Reacción de acoplamiento. B) Injerto por monómero.



---

---

### Reacciones poliméricas de acoplamiento<sup>22</sup>

Si la superficie del polímero a ser modificada posee grupos reactivos capaces de combinarse con otros compuestos, tales como moléculas poliméricas hidrofílicas, la modificación de polímero puede ser conducida por reacciones de acoplamiento. Numerosas síntesis de acoplamiento son posibles, por ejemplo Bergbreiter<sup>22</sup> revisó varias tecnologías y métodos analíticos asociados con la modificación química de polímeros. Kramer<sup>22</sup> propone expresiones de cinética de injerto de grupos funcionales terminales de fusión a interfaces reactivas asumiendo que la energía libre de reacción es grande y negativa. Kishida inmoviliza directamente cadenas de polietilenglicol en superficie de celulosa por esterificación.

### Polimerización por injerto de monómeros<sup>22</sup>

Existe una gran variedad de métodos para esta técnica en diferentes sustratos que han sido reportados, los métodos incluyen polimerización química e injerto por el uso de radiación de alta energía o el uso de agentes oxidantes, para este último se puede usar ozono, tratamientos ácidos y radiación de alta energía.

### Formas de obtener los injertos<sup>29</sup>

Los recursos energéticos más comúnmente usados en la obtención de injerto por radiación son electrones de alta energía, radiación gamma los rayos X, ultravioleta (UV) y la luz visible, también es empleada la modificación química. La radiación con electrones acelerados, la radiación gamma y los rayos X clasifican como radiación ionizante. El estudio de los efectos químicos causados por la radiación ionizante se llama química de radiaciones. La radiación ionizante no es selectiva y produce un gran número de moléculas excitadas y ionizadas. El estudio de los efectos químicos producidos por luz UV- visible se conoce como fotoquímica en donde la adsorción de un fotón causa excitación en la molécula

---

reactante y a este fenómeno usualmente se le conoce como estado electrónico excitado. La diferencia principal entre radiación ionizante y fotoquímica es que la energía de ionización es mucho mayor que la empleada en fotoquímica.

A continuación se muestra la consistencia de cada uno de los métodos utilizados para la obtención de un injerto.

- a) Modificación química directa: los materiales poliméricos como el polipropileno (PP), el poliacrilonitrilo (PAN) y el nylon pueden ser oxidados por inmersión en una solución de agentes oxidantes como el peróxido de potasio bajo un burbujeo de nitrógeno a altas temperaturas.
- b) Ozono: las películas de PET, PP y PE pueden ser pre tratadas con ozono para introducir grupos peróxido en su superficie y poder injertar ácido acrílico o bien sulfonato estireno de sodio para obtener un injerto auxiliado con la técnica de UV cercano.
- c) Electrones acelerados: polímeros de metacrilato de metilo y ácido acrílico pueden ser injertados en polietileno de alto peso molecular, después de un tratamiento con electrones acelerados. Sundell<sup>29</sup> pre-trató PE con electrones acelerados para facilitar el injerto de cloruro de vinil benceno o estireno en el sustrato.
- d) Descarga de luz: los plasmas de baja temperatura han sido extensivamente aplicados para la modificación de las propiedades superficiales de un polímero. Denes<sup>29</sup> describe que la energía involucrada va de 0.5 a 5 eV y esta genera un gran número de fragmentos moleculares cargados y neutros.
- e) Descarga de Corona: el tratamiento por descarga de corona es más simple que descarga de luz, sin embargo el tratamiento por corona puede generar un gran daño a la película de polímero y las condiciones de descarga son más difíciles de controlar que el tratamiento por plasma. Este tratamiento se hace generalmente en condiciones de presión reducida. Novak<sup>29</sup> encontró que el propileno isotáctico es más fácil de oxidar cuando

---

posee una alta cristalinidad y modificó la superficie bajo esta técnica para injertar acrilamida.

- f) Irradiación UV: el uso de irradiación con UV puede ser un excelente método para obtener injertos porque es simple y limpio, además es capaz de producir foto químicamente estados triplete en compuestos carbonílicos por ejemplo que pueden abstraer un átomo de hidrógeno de algunos sustratos. Altas concentraciones de especies activas pueden producirse localmente entre el sustrato y la solución de monómero. Además de la simplicidad del procedimiento el costo del recurso de energía es más bajo que la ionización de alta energía.
- g) Rayos gamma ( $\gamma$ ): Este tipo de energía induce el injerto por los siguientes métodos 1) Método directo, 2) Método de pre irradiación y 3) Método de pre irradiación oxidativa, los tres anteriores se explicaran a detalle en el siguiente capítulo. La Fig. 4.2, muestra un esquema de los diferentes métodos de modificación de superficies.

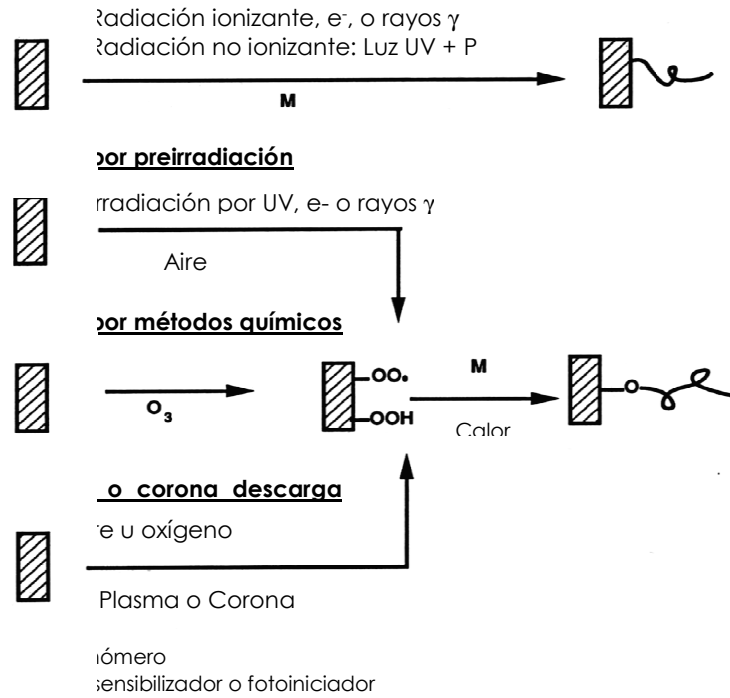


Fig. 4.2 Varios métodos de obtención de injerto

Factores que afectan a los injerto por radiación<sup>31</sup>

*Naturaleza de la cadena principal (matriz)*

Como el injerto involucra la formación de un enlace covalente de la cadena polimérica con un monómero la naturaleza de la cadena principal juega un rol importante en el proceso. La matriz debe interactuar de manera adecuada con el solvente, es decir, debe favorecer la difusión del mismo. Se sabe que la cristalinidad del polímero decrece conforme aumenta el grado de sustitución y como la cristalinidad disminuye, el estado desordenado facilita la formación del injerto. Los polímeros amorfos son más susceptibles a la formación de injerto debido a la movilidad de los mismos y al desorden, por tanto mientras más amorfo, más aumenta la velocidad de injerto. Existen diversos reportes que

---

muestran que la composición química de la matriz es importante, ya que la naturaleza de grupos funcionales que acompañen a la matriz puede aumentar o disminuir el grado de injerto, ya que algunos interactúan con los monómeros mientras que otros lo impiden estéricamente.

#### *Efecto del monómero.*

Así como la naturaleza de la matriz, la reactividad del monómero es importante en el injerto, la reactividad del monómero depende de varios factores como la naturaleza estérica y polar, la concentración y la capacidad para difundirse. El injerto proveniente de la mezcla de monómeros es un proceso más complejo que el injerto de un solo monómero, por los efectos sinérgicos de las diferencias de la reactividad de los monómeros. La estructura del monómero también es importante en la reactividad, por ejemplo si el monómero forma un radical estable o no, la movilidad del monómero en la solución puede reducirse si el monómero contiene más grupos metileno u otros grupos que aumenten su volumen.

Se ha publicado que la eficiencia del injerto mejora cuando la concentración del monómero aumenta, sin embargo tiene un límite y en este punto el injerto comienza a decrecer conforme la concentración aumenta. Este comportamiento puede reflejar un incremento inicial de la concentración del monómero en las proximidades de la cadena principal, después a cierto límite, el aumento en la concentración del monómero favorece la reacción de homopolimerización sobre la de injerto.

#### *Efectos del disolvente.*

En los mecanismos de injerto el disolvente es el medio en el cual los monómeros son transportados hacia la cadena. La elección del disolvente depende de diversos parámetros tales como, la solubilidad del monómero, las propiedades de

---

hinchamiento de la matriz, la miscibilidad de los disolventes si se usa más de uno y la generación de radicales libres en presencia de estos disolventes.

La eficiencia del injerto en una solución dependerá de la reactividad relativa del monómero y el solvente en competencia por los radicales inducidos en la matriz del polímero, aunque también será importante controlar los parámetros de densidad y viscosidad del solvente para que éste pueda acercarse a los monómeros aumentando su movilidad. La penetración de los solventes en la película aumenta con el tratamiento de la temperatura y el tiempo.

Para el mecanismo de injerto, la generación de los radicales libres en el solvente es muy importante además de la formación de los radicales libres en la matriz o en el monómero. Por ejemplo algunos porcentajes de injerto son mayores cuando se realizan en disolventes orgánicos que cuando se elige al agua, debido a que algunos disolventes orgánicos forman menos radicales en el medio.

#### *Efecto de la temperatura.*

La temperatura es uno de los factores más importantes en el control de la cinética de injerto. En general el rendimiento del injerto se incrementa cuando aumenta la temperatura hasta que se alcanza cierto límite es alcanzado, un factor de esto puede ser que el proceso de difusión monomérica en la matriz es rápido con el aumento de la temperatura.

El aumento inicial en el injerto se debe a la descomposición de los peróxidos formados como un resultado de la irradiación en la matriz polimérica en aire cumpliendo el requisito de radicales disponibles para el injerto y el subsecuente decremento es debido al aumento del movimiento molecular con el aumento de la temperatura, resultando en un decaimiento del número de radicales. Una observación interesante es que el máximo rendimiento de injerto tiene lugar a una temperatura cercana a la temperatura de transición vítrea. Para

---

---

temperaturas por debajo de temperatura de transición vítrea  $T_g$  los radicales formados en las cadenas poliméricas reaccionan débilmente debido a una reducción en la difusión del monómero, considerando que para  $T$  por encima de  $T_g$  el número de radicales disponibles para el disminuirá con el incremento de la temperatura y con ello la combinación de los radicales del monómero causará en un bajo rendimiento de injerto.

## *Capítulo 5*

# **Injerto y Radiación Ionizante**

### **Síntesis de copolímeros de injerto por radiación ionizante <sup>29</sup>**

La radiación ionizante como los electrones de alta energía, rayos X y rayos gamma puede desplazar electrones de átomos y moléculas produciendo iones. En general, la radiación ionizante pueden clasificarse en dos categorías radiación: ionizante directa y radiación ionizante indirecta. Ejemplos de la primera categoría incluyen las partículas  $\alpha$ , partículas  $\beta$  electrones y protones, este tipo de radiación ionizante posee una carga eléctrica y suficiente energía cinética para producir ionización través de interacciones coulombicas con los electrones del material irradiado. Los rayos X y  $\gamma$  son ejemplos de radiación ionizante indirecta que no produce ninguna ionización sobre la materia irradiada pero interacciona de una manera que produce efectos similares a los de la radiación ionizante directa.



Las fuentes de radiación ionizante industriales y más comunes son electrones de alta energía (0.1-10 MeV) y fuentes de cobalto 60 (~ 1.25 MeV). La radiación gamma se usa para estudios fundamentales utilizando dosis bajas con penetración profunda. Los haces de electrones de 0.1 a varios MeV son usados para irradiación de dosis altas y altas velocidades de ionización en diversos procesos industriales, con una penetración de varios milímetros en el material.

#### Técnicas para producir Injerto mediante radiación ionizante<sup>32</sup>

Se sabe que desde hace 50 años se usa radiación de alta energía para obtener copolímeros de injerto. Una excelente descripción de este trabajo fue descrito por Chapiro<sup>32</sup> en 1962 en su monografía clásica. Debido a que la radiación puede interactuar con la materia orgánica y otras moléculas para producir radicales libres, cationes y aniones.

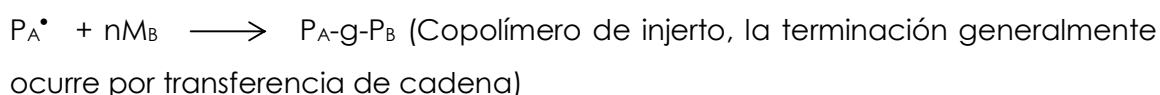
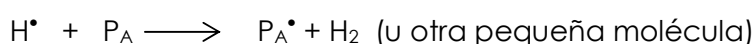
En un inicio los copolímeros de injerto pueden formarse por la unión de dos diferentes cadenas de polímero. La otra alternativa ha sido la creación de centros activos en la cadena de polímero por irradiación y la reacción de esos centros con monómeros, los cuales se van propagando para formar el injerto y así cadenas de diferentes estructuras. Los radicales libres pueden encontrarse solo como intermediarios reactivos.

Tres métodos estándar de injerto fueron desarrollados tempranamente y hoy en día se siguen utilizando. Esos son el mutuo, directo o simultaneo, la pre irradiación ó consecutiva y la pre irradiación oxidativa o en aire. Las reacciones de injerto en sí mismas pueden ser llevadas a cabo en solución, sin embargo los rendimientos pueden llegar a ser bajos. Muchos estudios de injerto por radiación se han trabajado de manera heterogénea, es decir, la cadena principal es un sólido tal como una película, mientras que el monómero se encuentra en estado líquido o vapor.

El proceso heterogéneo presenta grandes ventajas y beneficios comparados con trabajar en el estado gel. El copolímero de injerto está formado por la existencia de una matriz polimérica, a la cual se le otorgan características específicas del polímero que se forma a través del monómero. La reacción de injerto presenta una difusión controlada y las reacciones de polimerización abren la posibilidad de restringir el injerto solo a superficies. Sin embargo, un cambio correcto en la condiciones el injerto solo se pueden obtener uniformemente alrededor de una película o una fibra.

#### *Método de pre irradiación*

En este método la cadena principal del polímero  $P_A$  es irradiada en ausencia de oxígeno (aire) antes de la exposición al monómero  $M_B$  el cual puede estar en forma líquida o en vapor, si el polímero es semicristalino o por debajo de su temperatura de transición vítrea, los radicales formados por la radiación serán capaces de reaccionar con el monómero para formar la cadena de injerto. Las reacciones que ocurren se resumen a continuación:



El monómero  $M_B$  necesita incluir un solvente que permita hinchar a la matriz para facilitar la difusión en la misma  $P_A$  en los sitios activos del sustrato y los radicales libres.

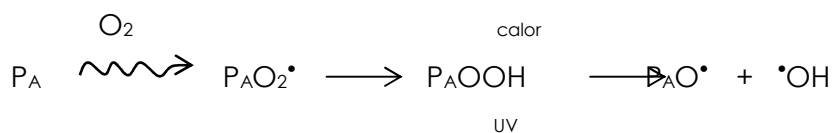
Una ventaja de este método es que un acelerador de electrones puede ser usado como una etapa para irradiar un sustrato alimentado por una línea de operación directamente hacia el monómero. Esto ha demostrado en una planta piloto con PE como  $P_A$  y ácido acrílico como  $M_B$ . El PE ha sido satisfactoriamente

injertado en película y en forma de polvo. Una segunda ventaja es que prácticamente cualquier monómero vinílico o dieno reactivo puede ser injertado a diferencia de cuando se usa el método directo. El sustrato de polímero en otras palabras debe ser capaz de atrapar los radicales por el suficiente tiempo para que se forme el injerto de manera eficiente. Debe notarse que cuando se generan los radicales libres en el polímero después de la irradiación, estos pueden comenzar a decaer por recombinación. Es por ello necesario diseñar un procedimiento en el cual se llegue a una concentración de radicales libres máxima y usarlos en ese periodo de tiempo.

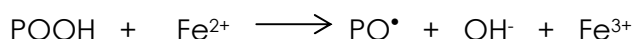
Una desventaja de este método es que, a diferencia del método directo, esta técnica no tiene protección para el polímero, el monómero y el agente de hinchamiento. Esto puede provocar la degradación, entrecruzamiento u otros cambios en el polímero. Una segunda desventaja es que este proceso es muy susceptible a la presencia de aire, lo que puede tornarse en un factor importante, ya que conduce a la formación de peróxidos que pueden usarse en el inicio de nuevo injerto.

*Método de Pre irradiación oxidativa.*

Aquí el polímero es irradiado en presencia de aire para producir peróxidos e hidroperóxidos, estos grupos que son relativamente estables pueden ser descompuestos en contacto del monómero para producir el injerto. Si los hidroperóxidos son la mayor especie, entonces los radicales hidroperóxido formados pueden llevar a la homopolimerización. Las reacciones se describen a continuación.



Si inicialmente los radicales peróxido reaccionen entre sí, se producen peróxidos P-OO-P, esta formación es estable y no produce homopolimerización. Si se agrega un agente reductor al monómero, la homopolimerización es mínima debido a la siguiente reacción:

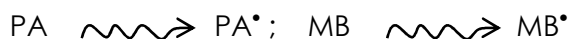


Este método como el de pre irradiación presenta ventajas y desventajas; es posible adaptarlo a la irradiación por electrones acelerados. La degradación del polímero puede ser considerablemente más pronunciada en presencia de aire, sin embargo, esta técnica evita el uso de gas inerte durante la irradiación.

Una diferencia muy eficiente entre los dos métodos es que la pre irradiación en aire genera radicales peróxido que inician la reacción de injerto, pero el método de pre irradiación puede llevarse a cabo inclusive a temperatura ambiente.

#### *El método directo*

En este procedimiento el polímero PA es irradiado en contacto con el monómero MB, el cual está presente ya sea en forma vapor o en solución. La irradiación puede llevarse a cabo en presencia de aire o de mejor manera bajo atmósfera inerte y conduce directamente a la formación de radicales libres en el polímero PA y el monómero MB, que dan como resultado el copolímero de injerto. Este es el método de injerto más eficiente, en donde los radicales pueden reaccionar más rápidamente tal como son producidos, sin embargo los rendimientos de homopolímero formado, pueden ser apreciables. Especies iónicas pueden iniciar el injerto vía método directo y el mecanismo es análogo a las ecuaciones que envuelven intermediarios iónicos positivos y negativos. Las ecuaciones relevantes son las siguientes:





El método directo es el más eficiente pero tiene un buen número de limitaciones. El primer conflicto es que está limitado solo a ciertos pares de polímero monómero. Por ejemplo, si el polímero PA tiene un buen rendimiento en radicales, es decir tienen un alto número de radicales formados (G) y el valor que tiene el monómero  $M_B$  en radicales el bajo entonces se producirá poca cantidad de homopolímero y mayor de injerto. Un buen ejemplo de esto es el par polietileno estireno. Si en el caso contrario se tiene un par cuyo monómero forma mucho homopolímero, entonces el polímero quedara prácticamente inafectado. Un buen ejemplo de esto es el sistema ácido acrílico polietileno, donde se produce mucho poliácido acrílico, al contrario que si se usara este par por el método de pre irradiación y pre irradiación oxidativa. Este problema del método directo se ha solucionado parcialmente adicionando un inhibidor a la solución de monómero lo cual lleva a la reducción del homopolímero. Si un disolvente o un agente de hinchamiento necesitan usarse, deben buscar cuidadosamente ya que el disolvente puede generar radicales que pueden predominar y dirigir el proceso hacia la homopolimerización. Un camino eficiente para evitar el problema del homopolímero en el método directo es agregar el monómero en forma de vapor, ya que la reacción se absorbe de acuerdo a la densidad.

La intensidad de dosis tiene importantes efectos en esta técnica, a altas intensidades las cadenas crecen rápidamente y de igual manera terminan y se obtienen bajos rendimientos de injerto, por esa razón se prefieren las fuentes de cobalto 60 o cesio 137.

Disolventes o agentes de hinchamiento se agregan normalmente para aumentar la difusión del monómero y alcanzar una uniformidad en el injerto.

Algunos disolventes han sido usados para restringir el injerto y reducirlo a ciertas superficies. Esta técnica ha sido empleada por ejemplo para obtener adhesivos o para biocompatibilidad, en estas situaciones también conviene usar la tecnología de electrones acelerados.

# *Capítulo 6*

## **Métodos de Caracterización de Polímeros**

### **Métodos calorimétricos <sup>21</sup>**

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de fusión pueden determinarse por métodos diferenciales térmicos especialmente por análisis térmico diferencial (DTA) y por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Básicamente, se coloca una muestra del polímero (1-10mg) en una charola de aluminio que es calentada a una cierta velocidad bajo una atmósfera inerte. La velocidad de calentamiento se controla para que la temperatura de los sólidos inertes se eleve a una tasa de calentamiento constante. La diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) entre dos entre dos charolas (muestra y referencia) se registran usando un termopar con una unión a cada una. Cuando la transición toma lugar

en el polímero esta será reflejada en un cambio aparente en la capacidad calorífica como un incremento si la transición es endotérmica y un decremento si es exotérmica. Tal como la transición puede ser marcada por una desviación significativa en la línea base de  $\Delta T$  contra el tiempo. La capacidad calorífica de un sólido inerte y un polímero será usualmente diferente por lo tanto  $\Delta T$  no es cero.

#### Análisis Térmico Diferencial (DTA)

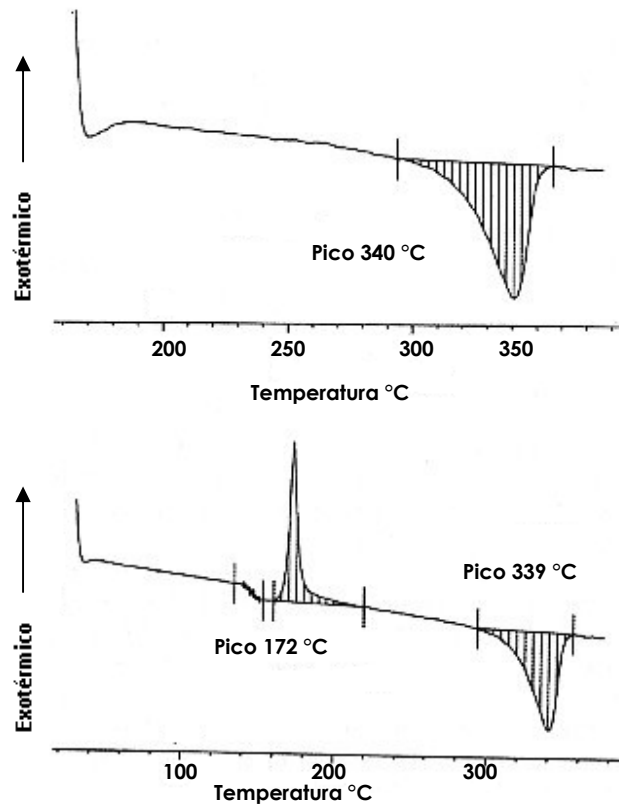
Es una buena técnica para encontrar  $T_g$  (marcada por un punto de inflexión, esperado así por ser una transición de segundo orden) y  $T_m$  marcado por un pico endotérmico (característica de una transición de primer orden). La limitación de DTA es que no provee información cuantitativa del cambio de entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ), mientras que en el DSC es la principal ventaja.

La calorimetría diferencial de barrido tiene básicamente los mismos componentes que DTA excepto que las charolas están provistas de calentadores eléctricos individuales, además el contenedor suministra energía a la muestra para mantener  $\Delta T$  igual a cero ante los cambios de temperatura del sólido inerte a una velocidad lineal.

#### Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La diferencia en el potencial eléctrico ( $\Delta Q$ ) se suministra en ambas charolas la cual se mide como una función de la temperatura o bien del tiempo. El termograma desplegado es un perfil de un cambio de velocidad instantáneo de  $\Delta Q$ . Este es un aspecto importante ya que proporciona una cantidad cuantitativa del calor. La integración del área bajo la curva del pico desplegado está directamente relacionada con el cambio de entalpía para la correspondiente de transición del polímero. Un termograma clásico se aprecia en la Fig. 6.1.

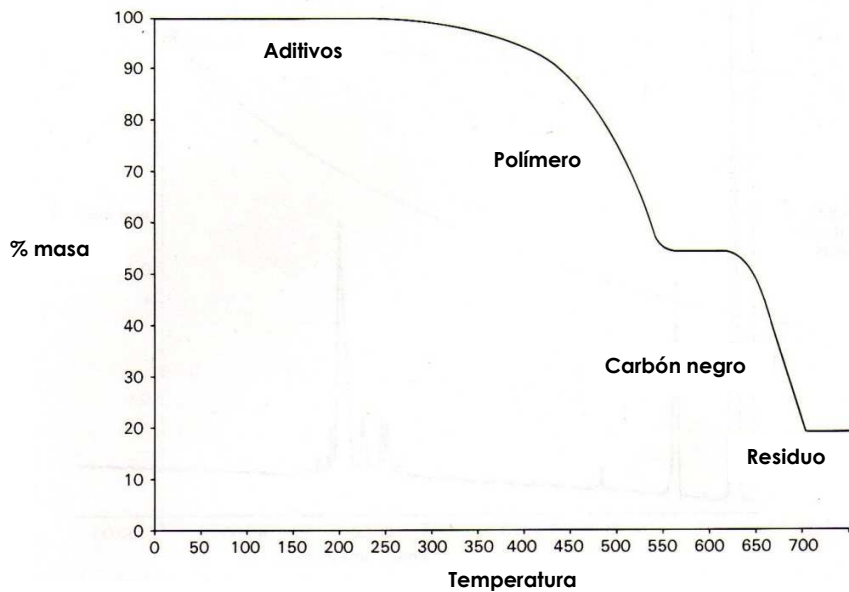




**Fig. 6.1** apreciación de un termograma clásico. El área bajo la curva corresponde al calor generado o adsorbido

#### Análisis Termogravimétrico (TGA) <sup>33</sup>

En el análisis termogravimétrico, la masa de una sustancia en una función del tiempo y la temperatura se usa para evaluar la estabilidad térmica y la degradación de los polímeros, el cual incluye la generación de datos cinéticos y la predicción de la vida media. En general la termogravimetría es un método conveniente y relativamente simple con una gran sensibilidad. La desventaja es que no se puede obtener información acerca de la naturaleza química de la pérdida de masa. Un termograma clásico de la descomposición térmica de un polímero se aprecia en la Figura 6.2



**Fig. 6.2** descomposición térmica de estireno- butadieno-goma en flujo de nitrógeno de 50 mL /min.

#### Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR) <sup>21</sup>

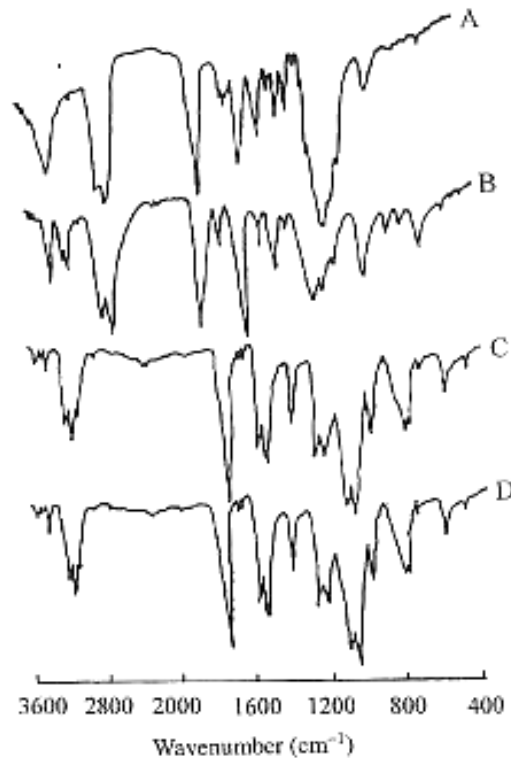
La absorción del espectro de infrarrojo en muchos polímeros es muy simple considerando que hay un gran número de átomos incorporados en la estructura de la molécula. Muchas complejidades se excluyen debido a que varias vibraciones individuales que virtualmente tienen la misma frecuencia y muchos modos vibracionales no son adsorbidos por la radiación debido a las reglas de selección.

La Tabla 6.1 muestra las longitudes de onda y de longitudes equivalentes las cuales corresponden a las bandas de adsorción de los principales grupos funcionales presentes en los polímeros más comunes.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Ejemplo de polímero
2940	C-H stretching	Polietileno
1720	>C=O stretching	Polietileno tereftalato
1610, 1490	Vibraciones de anillo aromático	Poliestireno
1470	C-H Unido a -CH <sub>2</sub> -	Polietileno
1370	C-H Unido a -CH <sub>3</sub> -	Polipropileno
1260, 1098	C-O-C stretch	Óxido de polietileno
1210	C-F stretch	Politetrafluoroetileno
1120	-C(=O)- stretch	Polimetilmetacrilato
1020, 871, 726	Vibraciones de anillo aromático	Poliestireno
791	C-H unido a anillo aromático	Polietileno tereftalato
720	-CH <sub>2</sub> - rocking	Polietileno
690	C-Cl stretch	Cloruro de polivinilo

**Tabla 6.1.** Bandas de absorción de Infrarrojo para polímeros comunes

Los espectrofotómetros de infrarrojo convencionales son, refractantes de prismas (típicamente NaCl) o difracción de rejillas, estos resuelven la radiación infrarroja espacialmente y solo la radiación de un intervalo de longitud de onda muy estrecho afecta al detector a cualquier instante. La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) es más común en estos días. Los detectores son monitores del espectro entero y en cualquier momento se puede hacer un escaneo sobre un periodo de tiempo con un interferómetro usado para la obtiene generalmente con espectroscopia FTIR la cual se acopla normalmente de datos. La figura 6.3 muestra ejemplos de espectros de FTIR de tres polímeros y la diferencia espectral entre dos de ellos.



**Fig.6.3.** IR-Transformada de Fourier del de tres polímeros diferentes y una comparación entre dos de ellos

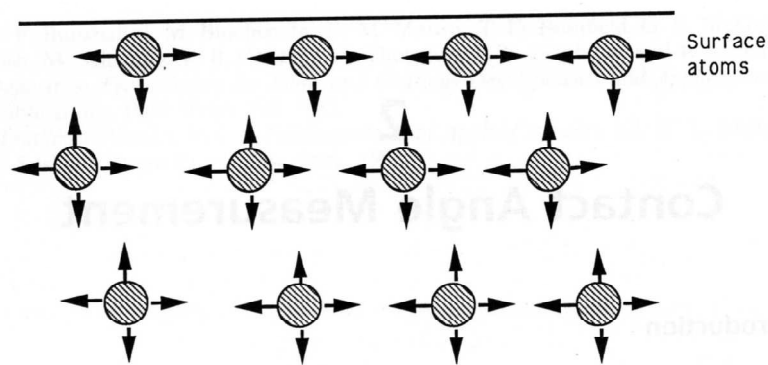
El espectro A es un poliuretano, B es una mezcla física de poliuretano y un copolímero de metacrilato de metilo y etilenglicol metacrilato poli(MMA-co-EGDMA) red interpenetrada (IPN), C poli(MMA-co-EGDMA) y D es la diferencia de espectros de B-A.

Analizando la figura, se observan los picos característicos de los compuestos puros, mismos que se ven reflejados en la muestra mezcla.

#### Angulo de Contacto <sup>29</sup>

La superficie de los átomos y las moléculas están en unos entornos diferentes comparados con las que están en la su estructura. En un sustrato sólido una molécula o un promedio de moléculas son atraídas de manera similar en todas las direcciones por las moléculas vecinas como se muestra en la figura 6.4.

Las moléculas superficiales las cuales están sujetas a las atracciones intermoleculares de un solo lado tienden a estar en la superficie y regresar a la masa con un gradiente de presión, el cual es causado por un gradiente de concentración, que está configurado para detener la lejana migración de la superficie de las moléculas. El estado de equilibrio de baja densidad en la lámina superficial incrementa con la distancia intermolecular poniendo un estado de tensión, esta tensión superficial es una medida directa de las fuerzas intermoleculares en la superficie.



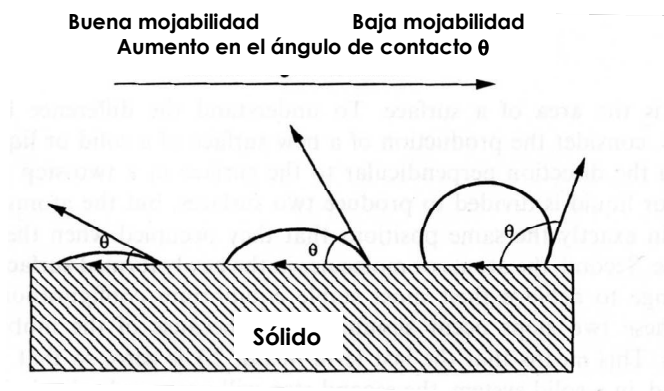
**Fig. 6.4.** Fuerza atractivas en la superficie en el interior de un líquido

Las mediciones del ángulo de contacto han sido extensivamente usadas en el estudio de los cambios de las superficies poliméricas causadas por una variación en la superficie mediante un determinado tratamiento, características de envejecimiento o modificación de superficies, migración de grupos funcionales hidrofóbicos o hidrofílicos en ambientes acuosos y no acuosos. El ángulo de contacto es sensible a la composición química de la película molecular superior y es una técnica relativamente simple y poco costosa para caracteriza superficies de polímeros. Sin embargo, es importante notar que la composición de la superficie química puede ser inferida solo indirectamente de las mediciones del ángulo de contacto y sus interpretaciones son propensas a las muestras. Los resultados concluyentes deben obtenerse en conjunto con otras técnicas.

Hay dos tipos de ángulo de contacto: estático y dinámico. El ángulo estático el cual está determinado por el equilibrio de las tensiones interfaciales está formado por un frente líquido. El ángulo de contacto dinámico, está determinado por un balance interfacial, que conduce una fuerza retardante viscosa, está formado por un frente líquido en movimiento, entonces el ángulo de contacto dinámico es dependiente de la velocidad.

*Equilibrio del ángulo de contacto.*

Cuando una gota de líquido es puesta sobre una superficie sólida y la tensión superficial del líquido es más grande que la tensión superficial del sólido, se puede definir un ángulo de contacto entre la superficie del líquido y del sólido. Cuando el mismo líquido es puesto sobre una superficie que tiene un incremento en su tensión superficial, el ángulo de contacto disminuye tanto como la tensión superficial del sólido incrementa. Finalmente el mojamiento total ocurre cuando ( $\theta = 0$ ) y tensión superficial del líquido es menor que la tensión superficial del sólido. (Ver Figura 6.5)



**Figura 6.5** Ángulos de contacto grandes y pequeños que representan la buena o pobre mojabilidad

# *Capítulo 7*

## **Polímeros con respuesta al pH y la Temperatura**

### **Polímeros sensibles al pH en la liberación de fármacos<sup>34</sup>**

Polímeros con respuesta a estímulos muestran un agudo cambio en sus propiedades sobre un pequeño o modesto cambio en sus condiciones ambientales como el pH. Este comportamiento puede utilizarse para la preparación de los llamados sistemas inteligentes de liberación de fármacos, los cuales imitan el comportamiento biológico de una manera burda en que un estímulo externo da lugar a un cambio en sus propiedades, esto puede ser un cambio en la conformación, en la solubilidad, la alteración del equilibrio hidrofílico o hidrofóbico o la liberación de una molécula bioactiva, esto también incluye una combinación de varias respuestas al mismo tiempo.

Los polímeros ionizables con un valor de pKa entre 3 y 10 son candidatos para ser sistemas pH sensibles. Ácidos y bases débiles como los ácidos carboxílicos, el ácido fosfórico y las aminas, representan respectivamente un cambio en el estado de ionización e la variación del pH. Esto conduce a un cambio conformacional y la solubilidad de los polímeros y un cambio en el comportamiento del hinchamiento de los hidrogeles, cuando esos grupos ionizables están vinculados en la estructura del polímero.

Los monómeros clásicos son el ácido acrílico (AAc), el ácido metacrílico (MAAC) el anhídrido maléico (MA) y el dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA), pero también los polímeros que contienen derivados del ácido fosfórico se han sintetizado para este fin.

El comportamiento de hinchamiento y colapso de los sistemas pH sensibles se ha usado para controlar la liberación de compuestos modelo, tales como la cafeína, drogas como la indometacina o proteínas catiónicas como la lisosoma.

El diseño de las poliamidoaminas es ligeramente diferente, ya que combinan cargas positivas y negativas dentro del esqueleto del polímero. Las cadenas anfotéricas tienen la propiedad de estar expandidas a bajos valores de pH y se colapsan lentamente a un pH neutro; esta propiedad se puede aprovechar, ya que esta puede ser la razón por la cual esos polímeros exhiben propiedades endosomolíticas y pueden ser candidatos muy interesantes en la terapia del cáncer, como la liberación de toxinas no permeantes como el gelonin.

#### *pH en el cuerpo y la acción de los polímeros*

Diferentes órganos, tejidos y compartimientos celulares pueden tener grandes diferencias en el pH, lo cual hace que el pH sea una característica para que un material inteligente sea estimulado en estos tejidos para liberación de fármacos.



Los cambios de pH en el cuerpo pueden ser usados como una respuesta directa de un estímulo externo para el material polimérico; algunos valores de pH de varios tejidos se muestran en la tabla numero 7.1

Tejido / Compartimento celular	pH
Sangre	7.35 -7.45
Estómago	1.0 – 3.0
Duodeno	4.8 – 8.2
Colon	7.0 – 7.5
Endosoma temprano	6.0 – 6.5
Endosoma tardío	5.0 – 6.0
Lisosoma	4.5 - 5.0
Aparato de Golgi	6.4
Tumor, extra célula	7.2 – 6.5

**Fig.7.1** Valores de pH en diversos compartimentos celulares y tejidos

El cambio evidente en el pH a lo largo del tracto intestinal del ácido del estómago (pH=2) al pH básico en el intestino (pH=5-8), tiene que considerarse para liberación de cualquier tipo de droga o bien la administración oral aunque también hay más cambios sutiles de pH en diversos tejidos. Ciertos tipos de cáncer así como la inflamación de heridas o exposición de tejidos de exhiben un pH diferente de 7.4 que es el común en la piel. Por ejemplo, se sabe que algunas heridas cónicas tienen un pH entre 7.4 y 5.4, también se ha reportado que el tejido canceroso puede tener un pH ácido, lo anterior también es válido para los diferentes compartimentos celulares. Así la caída en el pH, se ha empleado con el fin de liberar moléculas o fármacos de los lisosomas al cito sol.

#### Características de un polímero librador de fármacos

Los polímeros sintéticos muestran normalmente una mejor farmacocinética comparada con las pequeñas moléculas de los fármacos en función del

tiempo de circulación; estos materiales están siendo utilizados como liberadores de fármacos o en combinación con biomacromoléculas como proteínas y poliácidos nucleicos.

Existe una extensa lista de los criterios que un polímero tiene que cumplir para que sea aplicado con seguridad a la actividad terapéutica o como agente de regeneración de tejidos y reparación. Si el polímero no es un fármaco en sí, a menudo proporciona una función pasiva como un portador de fármacos, la reducción de la inmunogenicidad, la toxicidad o la degradación deben ser una de sus características.

Si el polímero va a ser introducido al cuerpo como un transportador del fármaco (degradable) debe cumplir con ser soluble en agua, no tóxico, no inmunogenico y tiene que ser seguro en todas las etapas de la entrega del fármaco, seguido de una excreción segura. Si el polímero es no degradable por ejemplo los polimetacrilatos, el tamaño debe estar por debajo del umbral renal para garantizar que no se acumula en el cuerpo. Si el polímero es degradable, los productos de degradación deben ser tomados en cuenta. Por otro lado, los polímeros terapéuticos (como los parches) son nuevas entidades químicas eso significa que tienen que evaluarse como tal, además de su aplicación pasiva los polímeros sintéticos a menudo adoptan un papel más activo en la liberación de fármacos y péptidos.

#### Polímeros con respuesta a la temperatura <sup>34</sup>

Los polímeros con respuesta a la temperatura, presentan una transición de fase en volumen a una cierta temperatura, que provoca un cambio repentino en el estado de solvatación. Los polímeros pueden volverse insolubles al calentarse tienen una llamada temperatura crítica de solución baja (LCST), por otro lado, los sistemas que son insolubles al calentarse tienen una temperatura crítica de

solución baja (UCST). LCST y UCST, no son sistemas restringido a un medio acuoso, pero sólo los sistemas acuosos son de interés para las aplicaciones biomédicas. Por debajo de la LCST (a una temperatura específica dependiendo del polímero) las cadenas se encuentran solvatadas por moléculas del disolvente (generalmente agua) y por arriba de esa temperatura las moléculas del disolvente son expulsadas. Este fenómeno ocurre debido a que las cadenas del polímero pasan de una estructura helicoidal a una globular.

El cambio en el estado de hidratación, el cual causa el estado de transición de fase en volumen, refleja la competencia de la formación de puentes de hidrógeno, ya que los puentes se forman intra e intermolecularmente entre las moléculas del polímero y se favorece en comparación con la solubilización en agua.

La termodinámica puede explicar esto con un balance entre los efectos entrópicos y el proceso de disolución de sí mismo por el estado ordenado de las moléculas de agua en las cercanías del polímero. Los efectos entálpicos se deben al equilibrio entre las fuerzas intra e intermoleculares debido a la solvatación, por ejemplo de la formación de los puentes de hidrógeno y la interacción hidrofóbica.

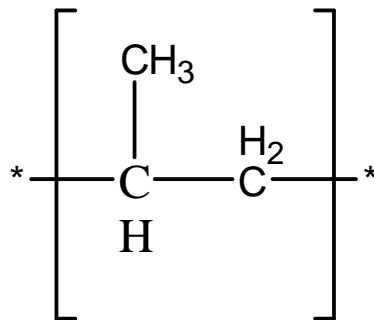
La mayoría de las aplicaciones usan este cambio de la temperatura ambiente a la temperatura corporal con el fin de inducir a un cambio en las propiedades físicas, por ejemplo de gelación, especialmente en aplicaciones tópicas.

# *Capítulo 8*

## **Propiedades de la Matriz y los Monómeros**

### **Polipropileno<sup>35</sup>**

El polipropileno (PP) es un polímero inerte a muchas sustancias químicas a temperaturas cercanas a la ambiente. Es un termoplástico semicristalino que se produce polimerizando propileno en presencia de un catalizador estereoespecífico, totalmente reciclable y su tecnología de producción es la de menor impacto ambiental. Su estructura es la siguiente.



*Temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea*

Varios puntos fuertes conforman como material al PP idóneo para muchas aplicaciones: baja densidad, alta dureza y resistente a la abrasión, alta rigidez y buena resistencia al calor se conocen tres formas isoméricas, la isotáctica, la sindiotáctica y la atáctica, donde la forma atáctica es completamente amorfa. Las propiedades fisicoquímicas del PP están esencialmente determinadas por el grado de tacticidad (o cristalinidad respectivamente) y por su peso molecular.

El punto de fusión  $T_m$  del PP cristalino de alto peso molecular se registró en  $176^\circ\text{C}$  bajo las condiciones normales de P y T, mientras que la fase no cristalina presenta una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de  $-20^\circ\text{C}$ .

*Propiedades mecánicas*

Las propiedades mecánicas del PP son en gran parte debidas a su cristalinidad por que relacionado con la temperatura de fusión de la fase cristalina, esta retiene la resistencia mecánica a las temperaturas más altas, mientras que por el lado de las temperaturas bajas, la utilidad del PP está limitada su fragilidad por la temperatura de transición vítrea. Los dos factores más importantes que afectan las propiedades mecánicas del PP son tacticidad y peso molecular; las propiedades reológicas y su procesabilidad dependen principalmente de las propiedades elásticas.

*Propiedades químicas y biológicas.*

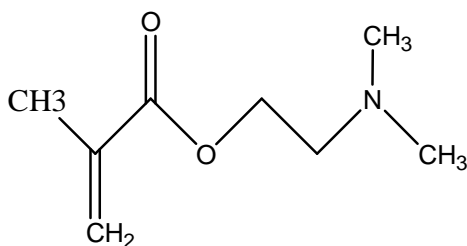
Las reacciones químicas del PP tienen lugar principalmente en el átomo de hidrógeno sustraible del carbono terciario de la unidad del PP, su resistencia química a agentes como el ácido sulfúrico fumante, ácido nítrico es alta. Muchos

hidrocarburos alifáticos aromáticos y halogenados pueden hinchar y disolver al PP a altas temperaturas.

Las poliolefinas son resistentes a los microorganismos; hasta el momento se conoce que el PP no causa ninguna reacción fisiológica y se usa en suturas o incisiones, se ha usado olefinas para el empaquetamientos de alimentos bajo la jurisdicción de U.S. Food and Drug Administration (FDA), donde se han emitido especificaciones concernientes al PP.

Poli (N,N'-dimetilaminoetil metacrilato P(DMAEMA) y N,N'-dimetilaminoetil metacrilato ) N,N'-dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA)<sup>36,37</sup>

Es bien sabido que el poli (N,N'- dimetilaminoetil metacrilato) (PDMAEMA) es un polielectrolito catiónico, que ha demostrado tener una respuesta al pH y a la temperatura. Estudios previos demuestran que el pH crítico es cercano al pKa del DMAEMA, que es alrededor de pH = 8 en agua pura. Por debajo de un pH de 7 el PDMAEMA es soluble en un gran rango de temperaturas debido a que es un polielectrolito catiónico por la protonación del grupo amino terciario. También se conoce que en solución básica o neutra exhibe una LCST en el intervalo de 32-53 °C, dependiendo del peso molecular, el pH y la concentración de la sal. Su estructura es la siguiente:



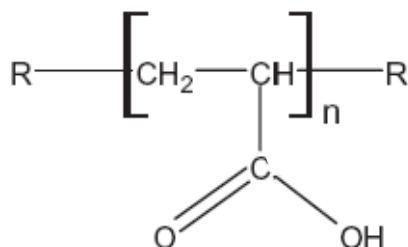
### Aplicaciones <sup>38</sup>

Entre sus aplicaciones el PDEMAEMA ha sido usado como floculante, intercambiador de iones y como mordente, aunque debido a su respuesta pH y termosensibilidad también es posible empleado como liberador de fármacos.

### Poli ácido acrílico P(AAc) y ácido acrílico (AAc) <sup>39</sup>

El ácido acrílico es uno de las monómeras más importantes, que se ha injertado en diferentes matrices poliméricas, en donde las cadenas del poliácido actúan como sitios de reacción para introducir funcionalidades a través del grupo carboxilo.

El PAAc es un polielectrolito que al estar en contacto con el agua forma puentes de hidrógeno. De esta manera el PAAc queda parcialmente cargado negativamente, provocando que estas cargas se repelan entre sí. Cuando el polímero está en solución, las moléculas neutras tienden a enrollarse formando un ovillo al azar, pero cuando las cadenas poliméricas se encuentran cargadas negativamente, el polímero no puede enrollarse haciendo que pueda absorber grandes cantidades de agua, debido a la formación de los puentes y el desdoblamiento de la cadena, esto pasa en un pH de alrededor de 4.5 esta respuesta promueve la inmovilización de diversos compuestos bioactivos en diferentes polímeros modificados<sup>40</sup>. Su estructura es la siguiente:



# *Capítulo 9*

## **Procedimiento Experimental**

### **Materiales y Reactivos**

Para sintetizar los copolímeros de injerto se utilizaron los siguientes reactivos:

Películas de polipropileno (PP) isotáctico (PEMEX, México) con las dimensiones de 1 cm de ancho por 5 de largo y 60  $\mu\text{m}$  de grosor, con una cristalinidad aproximada de 70 %

Ácido acrílico (AAc), Aldrich Co (USA)

N, N-Dimetil aminoetil metacrilato (DMAEMA), Aldrich Co (USA)

Metanol

Tolueno

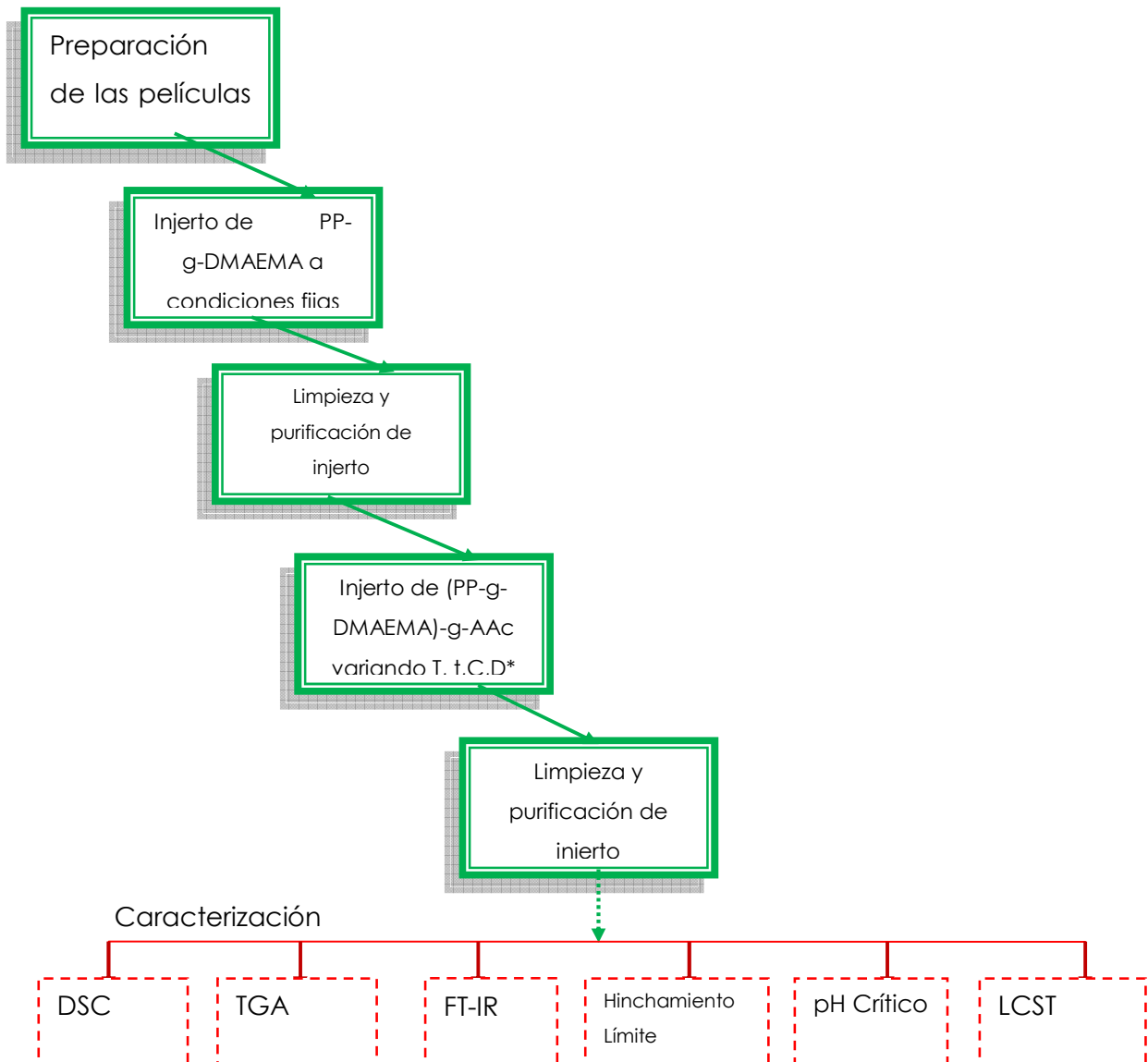
Agua destilada

Sal del ácido bórico, ácido cítrico y ortofosfato trisódico  $12 \text{ H}_2\text{O}$  de Baker (USA)

También se fabricaron ampollitas de vidrio para llevar a cabo las reacciones de injerto.

Diagrama de flujo del procedimiento experimental





Nota \* T = Temperatura de reacción de formación de injerto.

t = Tiempo de reacción de formación de injerto.

C = Concentración del monómero.

D = Dosis de pre irradiación.

Destilación de los monómeros.

Con el objetivo de eliminar las impurezas y las trazas del inhibidor preventivo presente en los monómeros, es indispensable realizar una purificación a través de una destilación a presión reducida. Se realiza la purificación mediante esta técnica con la finalidad de disminuir el punto de ebullición de los monómeros para no promover la reacción de formación de polímero a través del aumento de la temperatura. El inhibidor que se remueve de los monómeros es la metil etil hidroquinona que se encuentra en una concentración de 2000 ppm en el DMAEMA y de 200 ppm en el AAc.

#### Preparación de las películas

La matriz de PP debe tener un tratamiento previo antes de ser injertada esto es, una vez que las películas han sido cortadas con las dimensiones de 1 cm X 5cm es necesario lavarlas con metanol, la finalidad de este procedimiento es quitar toda impureza posible de la superficie de la película ya que el no hacerlo puede afectar el rendimiento del injerto.

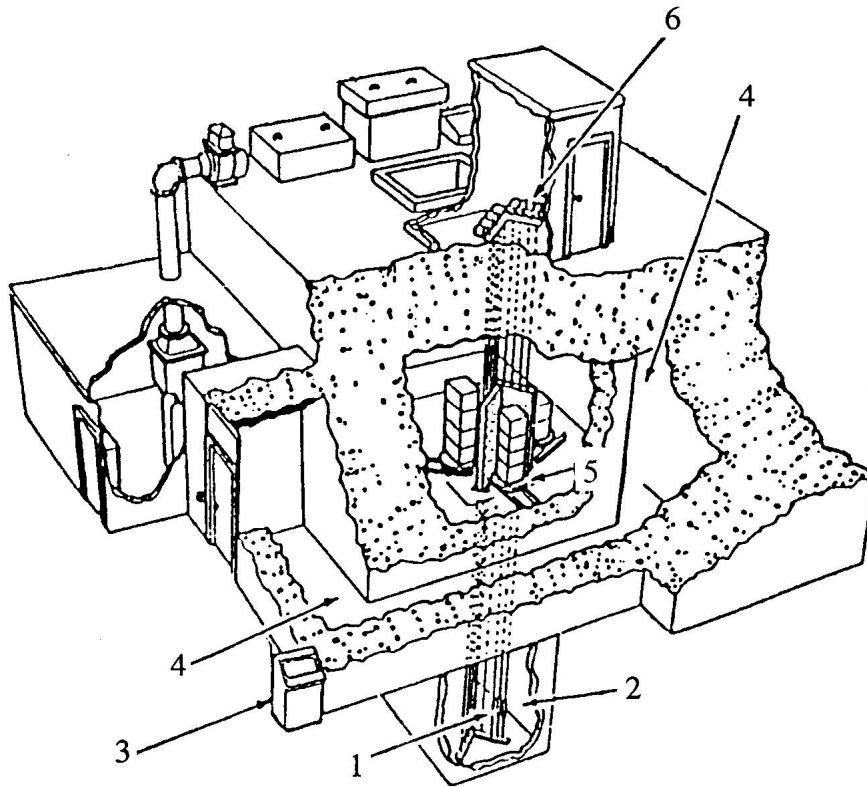
Así que se lavaron las películas por 24 horas y luego se secaron a vacío hasta peso contante.

Formación del copolímero de injerto de PP-g-DMAEMA por el método directo

Los pasos a seguir son:

- A) Pesar la película de PP ( $W_i$ ).
- B) Colocarla en un tubo de ensayo.
- C) Formar una ampollita de vidrio
- D) Adicionar 7 mL de una solución 1:1 v/v DMAEMA/Tolueno.
- E) Desgasificar la ampollita por medio de una línea de vacío por 20 minutos, congelando previamente la solución que contiene la ampollita con nitrógeno líquido.
- F) Repetir la operación anterior 3 veces.
- G) Sellar la ampollita.

H) Irradiar a una dosis de 10 KGy usando una intensidad de irradiación de 9.2 KGy/h con una fuente de  $^{60}\text{Co}$  Gammabeam (651 PT, Nordion International). Cuyo diagrama se muestra a continuación:



**Fig. 9.2** Esquema de la fuente de cobalto irradiador Gammabeam 651PT

1. Fuentes de cobalto-60
2. Piscina profunda para blindaje de la radiación
3. Consola de control de todo el sistema del irradiador y de las fuentes
4. Laberinto de acceso con muros de 2.10m de espesor y piso falso de seguridad
5. Ubicación de la cámara de irradiación y sitios de los productos y muestras para irradiarse
6. Control del sistema neumático del movimiento de las fuentes radiactivas.

I) Inmediatamente terminado el tiempo de irradiación abrir la ampolleta sacar la película y lavarla con tolueno, dejando agitar por 24 h para retirar todo el homopolímero formado.

J) Poner a secar las películas a peso contante y tomar este último peso (Wg)

K) Determinar por gravimetría el % de injerto mediante la siguiente ecuación:

$$Wg - Wi/Wi \times 100 = \% \text{ de injerto} \dots (9.1)$$

#### Formación del copolímero de injerto de (PP-g-DMAEMA)-g-AAc por el método de pre irradiación oxidativa

Se obtiene el injerto mediante la siguiente técnica:

Se pesa la película seca con el injerto PP-g-DMAEMA(Wi)

Colocarla en un tubo de ensayo.

Formar una ampolleta de vidrio.

Irradiar la película a la dosis deseada usando una intensidad de dosis constante con una fuente de  $^{60}\text{Co}$

Adicionar a la película irradiada en la ampolleta una solución de AAc a la concentración deseada.

Burbujear gas nitrógeno en la solución para desgasificar durante 20 min y sellar perfectamente la ampolleta.

Colocar la ampolleta en baño maría a la temperatura y tiempo determinados.

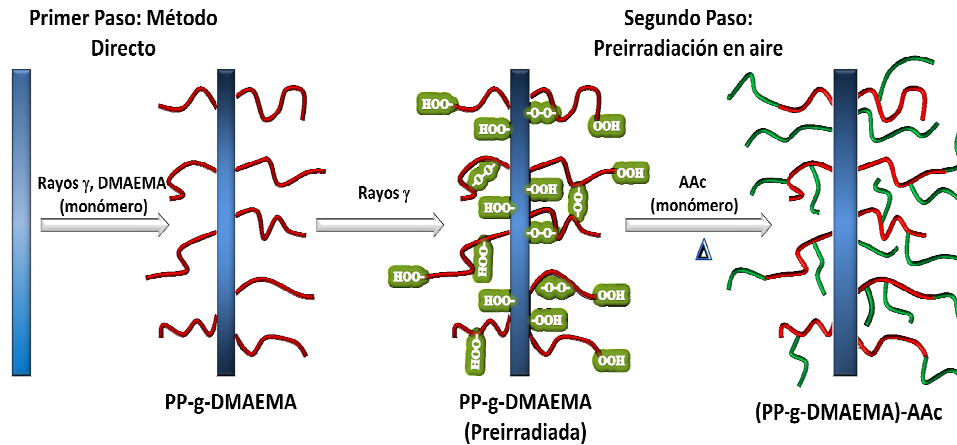
Terminando el tiempo de reacción se abre la ampolleta y se extrae la película.

La película se lava con agua hasta retirar todo el homopolímero visible y después se mantiene en agitación con agua por 24 h

Se seca la película hasta peso constante y se registra el peso final (Wg)

Se calcula el porcentaje de injerto con la ecuación 9.1

El siguiente diagrama esquematiza los pasos a seguir para la obtención de ambos injertos



**Figura 9.3** Obtención del copolímero de injerto

### Caracterización de los polímeros injertados

#### *Caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*

Se cortó un pedazo pequeño de las películas de PP virgen e injertadas de aproximadamente 5 mg y se colocaron en unas charolas herméticas de aluminio para realizar el estudio. Las muestras fueron calentadas a una velocidad de 10 °C /min bajo una atmósfera de nitrógeno hasta una temperatura de 250 °C. Esto se realiza con el fin de determinar el punto de fusión de los injertos y se realizan dos calentamientos por muestra.

#### *Caracterización mediante Análisis Termogravimétrico (TGA)*

Se utilizó un equipo TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE). Se pesaron las muestras (aproximadamente 10 mg) y se coloca en una charola de platino, ésta a su vez se coloca en la plataforma del equipo y se calibra a cero. Los experimentos fueron llevados a cabo en atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto, hasta una temperatura de 600

---

°C. Con esta técnica, se determina la estabilidad de los injertos ante un incremento de la temperatura, o bien su resistencia a la misma.

#### Caracterización mediante Infrarrojo (FT-IR)

Las películas con el injerto de la película virgen y las películas obtenidas en ambos pasos de síntesis fueron caracterizadas por FTIR en un espectrofotómetro Perkin- Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer Cetus, Norwalk, CT) equipado con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con punta de diamante. Las muestras se colocan en la celda de ATR y se realiza presión sobre ellas con la punta de diamante. Se realizó el barrido entre los  $600\text{cm}^{-1}$  y los  $4000\text{cm}^{-1}$ , buscando los grupos funcionales que caracterizan a cada uno de los monómeros injertados en la matriz de PP y así poder evaluar si se ha obtenido el copolímero.

#### Hinchamiento Límite

Una vez que las películas con el doble injerto fueron pesadas ( $W_0$ ) y secadas, se sumergen en agua destilada temperatura ambiente, después de 2 min se retira la película, se elimina el exceso de agua y se pesa ( $W_s$ ). Se repite el experimento cada determinado tiempo, pesando la película cada vez que se cumpla el lapso de tiempo hasta completar 2 horas.

Se construye una gráfica de porcentaje de hinchamiento, en función del tiempo, el porcentaje se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de hinchamiento} = (W_s - W_0)/W_0 \times 100\dots (9.2)$$

El tiempo de hinchamiento límite, se encuentra determinado por el punto en el cual es por ciento de hinchamiento es constante.

#### Determinación de la LCST por hinchamiento

Este estudio es parecido al experimento anterior, pero en este caso el tiempo de de sumersión de las películas en agua es igual al tiempo correspondiente al hinchamiento límite además de que se va variando la temperatura cada vez que la película retira del agua, se seca y se pesa.

Para estos injertos en intervalo de temperatura se encuentra entre 25 y 52 °C y se mide cada 3 grados al tiempo determinado

Se construye una gráfica de porcentaje de hinchamiento en función de la temperatura, donde el punto de inflexión corresponde a la LCST

En caso de que la LCST no se haya encontrado se repite el experimento anterior empleando un amortiguador a pH de 2.4 6.5 y 8.2

#### Determinación de pH crítico

El estudio se realiza como en la determinación de la LCST, la variante es que las muestras se sumergen en un amortiguador de pH conocido, que varía entre 2 y 12 intervalo en el cual se espera encontrar el pH crítico unidades de pH, cada vez que se va cambiando el pH se retira la película, se seca y se pesa.

Se prepara una solución de amortiguador universal con las sales de ácido bórico 0.02 M-ácido cítrico 0.05M y otra solución de de ortofosfato trisódico dodecahidratado 0.1 M. Los amortiguadores se obtienen mezclando las proporciones de las soluciones según la siguiente tabla.

pH esperado	X (mL)*	pH Real	pH esperado	X (mL)*	pH Real
2.0	48.75	1.95	8.0	21.25	8.03
3.0	44	3.03	9.0	17.25	9.21
4.0	38.75	4.10	10.0	13.5	10.19
5.0	33.5	4.98	11.0	11	11.22
6.0	29.5	5.99	12.0	4.25	12.14
7.0	24.75	7.02			

**Tabla 9.1** Preparación de los amortiguador para la determinación de pH crítico

X \* = mL de la solución madre de la mezcla de ácidos. Aforo a 50 mL con la solución de ortofosfato trisódico 0.1M

Se realiza la determinación a temperatura ambiente y a 37 °C

Se determina el porcentaje de hinchamiento con la ecuación 9.2 para cada determinación y se traza una gráfica de porcentaje de hinchamiento como función del pH, donde el pH crítico corresponde al punto de inflexión formado.

#### Determinación de la LCST mediante DSC.

El primer paso para realizar esta determinación es poner a hinchar la película, a la cual se requiera determinar la LCST, para que al aplicar un aumento de temperatura las moléculas atrapadas en la matriz escapen debido al cambio de hidrofílico-hidrofóbico que sufre el polímero como una propiedad intrínseca del material, como respuesta al cambio de temperatura. Una vez hinchada la película, se prepara la muestra de manera idéntica que en la determinación de Tg y Tm, solo que en este paso se elige un intervalo de temperaturas en donde se espere la aparición de la LCST publicada en la literatura. Para este caso el intervalo elegido fue de 25°C a 60 °C, ya que se espera alrededor de 40°C.



# *Capítulo 10*

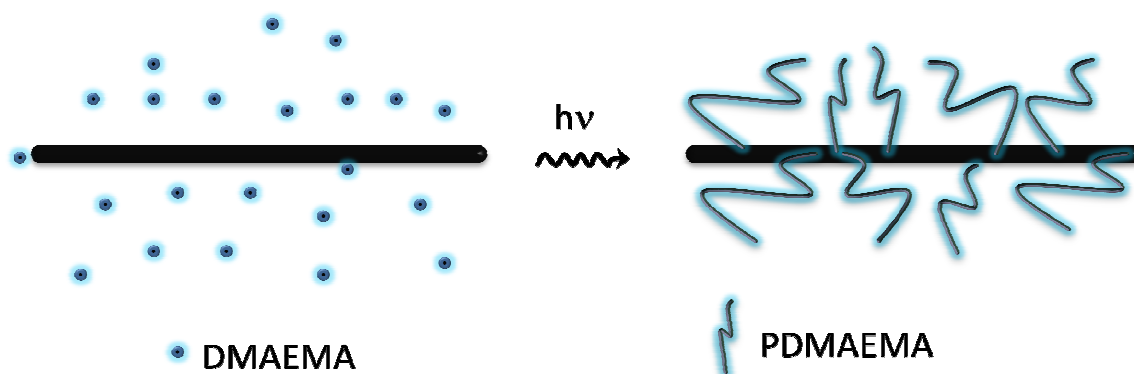
## **Resultados y Análisis**

### **Obtención de polímero del injerto de PP-g-DMAEMA**

Diversas investigaciones en la síntesis de polímeros de injerto utilizando N,N-dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA) han sido realizadas tanto en la matriz de polipropileno (PP) como en otras matrices, por ejemplo el trabajo realizado por Dinesh K. en 1997<sup>41</sup> que injertó DMAEMA sobre un polímero natural como el Kitosan por medio de radiación gamma, o bien el realizado por Bucio y colaboradores en 1998<sup>46</sup> en el que se logra injertar DMAEMA sobre películas de PP por medio de radiación gamma y se observa el efecto de la pérdida de cristalinidad en las películas. Años más tarde en 1999 Carreón<sup>42</sup> injerta DMAEMA con radiación

gamma sobre películas de policarbonato, encontrando las condiciones óptimas de dosis, concentración y tiempo de reacción para la obtención del injerto. La insistencia por obtener injertos con este monómero aumentó debido a las posibles aplicaciones concebidas por la naturaleza pH y termosensibilidad, es así como en 2007 Jie Chen<sup>43</sup> se mostró interesado en obtener el injerto de DMAEMA sobre PP con otro tipo de radiación ionizante, es decir, con electrones acelerados para encontrar nuevas condiciones de injerto, en donde además de establecer la dosis de injerto, la temperatura y el tiempo de reacción, también encuentra los disolventes adecuados para la obtención de mejores rendimientos.

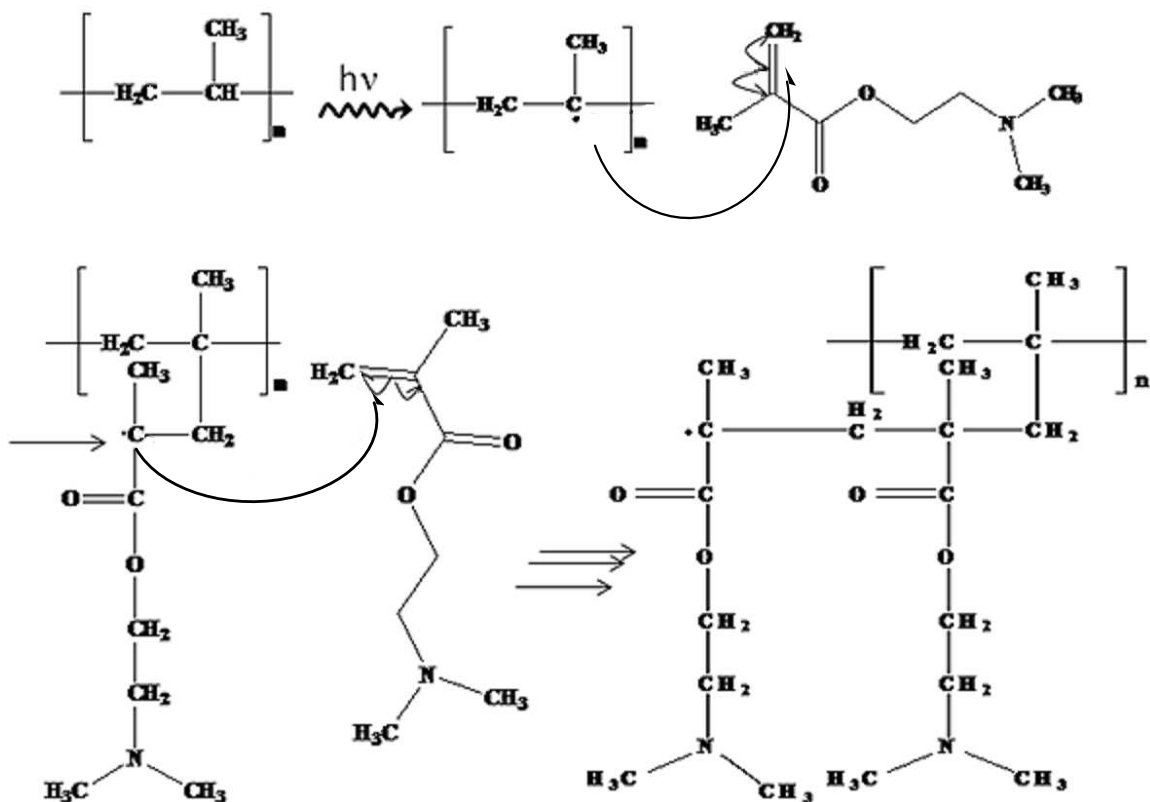
Diversos trabajos han desarrollado injertos de DMAEMA sobre matrices como el PP, y aunque el objetivo del presente trabajo fue desarrollar un copolímero binario, también es importante conocer las características del injerto de PP-g-DMAEMA como matriz para la inserción de un segundo monómero como el ácido acrílico (AAc). En la Figura 10.1 se muestra un esquema de la obtención de injerto en el primer paso por el método directo.

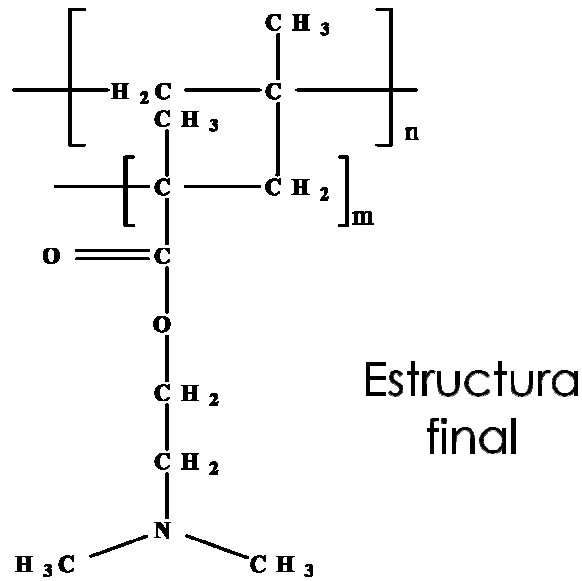


**Fig. 10.1** Esquematización de la obtención del injerto de PP-g-DMAEMA por el método directo.

Cabe destacar que a pesar de que la síntesis se ha realizado por otros investigadores por el método de pre irradiación oxidativa, se eligió el método directo, ya que la naturaleza química del DMAEMA tiende más a injertarse que a la formación de un exceso de homopolímero como consecuencia de la

irradiación. El injerto y la homopolimerización del DMAEMA puede iniciarse por diferentes radicales libres<sup>44</sup>, la molécula de PP forma un radical terciario estable que juega un papel importante como sitio activo. Los radiales del PP con el DMAEMA inician la formación del injerto, mientras que los radicales libres del DMAEMA (principalmente los terciarios) reaccionan con otras moléculas de DMAEMA resultando en la formación del homopolímero. La copolimerización del injerto continúa por la propagación, por la continua adición de moléculas de DMAEMA y la unión de macroradicales. Sin embargo, el injerto es dependiente de varios factores tales como, la concentración del monómero, la difusión del mismo en la matriz, el solvente y la formación del homopolímero, mientras que los efectos de la dosis de radiación, la intensidad y hasta el disolvente, pueden ser factores que afectan indirectamente la velocidad de la formación del injerto o bien la homopolimerización. El mecanismo de reacción se muestra en la Figura 10.2





**Fig. 10.2.** Mecanismo de reacción se la síntesis de PP-g-DMAEMA por el método directo. Reacción principal; obtención de injerto.

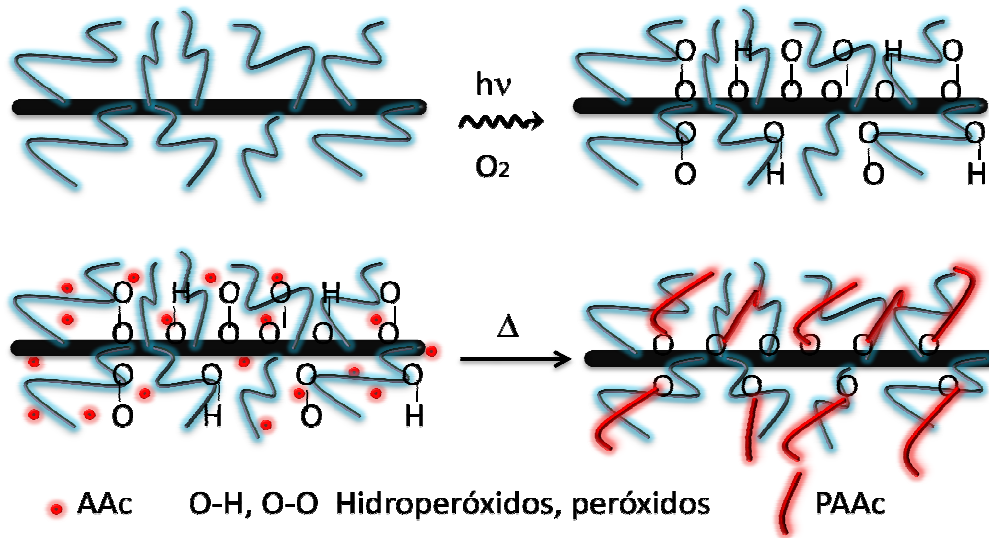
Como se aprecia en el mecanismo de reacción, la radiación gamma genera radicales libres terciarios, estables en la matriz de PP, dicho radical terciario ataca al doble enlace de la insaturación del DMAEMA, formando el enlace entre la cadena de PP y una molécula de DMAEMA (iniciación). Esta nueva especie, que corresponde a un nuevo radical terciario estable, ataca a una nueva molécula de DMAEMA cercana y ésta a su vez a otra hasta hacer crecer la cadena (propagación). La adición termina cuando dos macroradicales se encuentran o bien cuando el radical terciario estable abstrae un radical hidrógeno y la cadena deja de crecer (terminación por acoplamiento o desproporción). Existen otras reacciones *in situ* como la ionización de una molécula de DMAEMA que ataque a otra para generar el homopolímero, o bien la formación de radicales secundarios en el DMAEMA que den lugar a otras especies, así como la ionización del disolvente, sin embargo, las dos primeras

---

dependerán principalmente de concentración del monómero y de la dosis de irradiación. El tamaño de la cadena dependerá en gran medida de la intensidad de la radiación, ya que a mayor intensidad, menor tamaño de cadena y a menor intensidad, la longitud de la cadena será menor <sup>45</sup>.

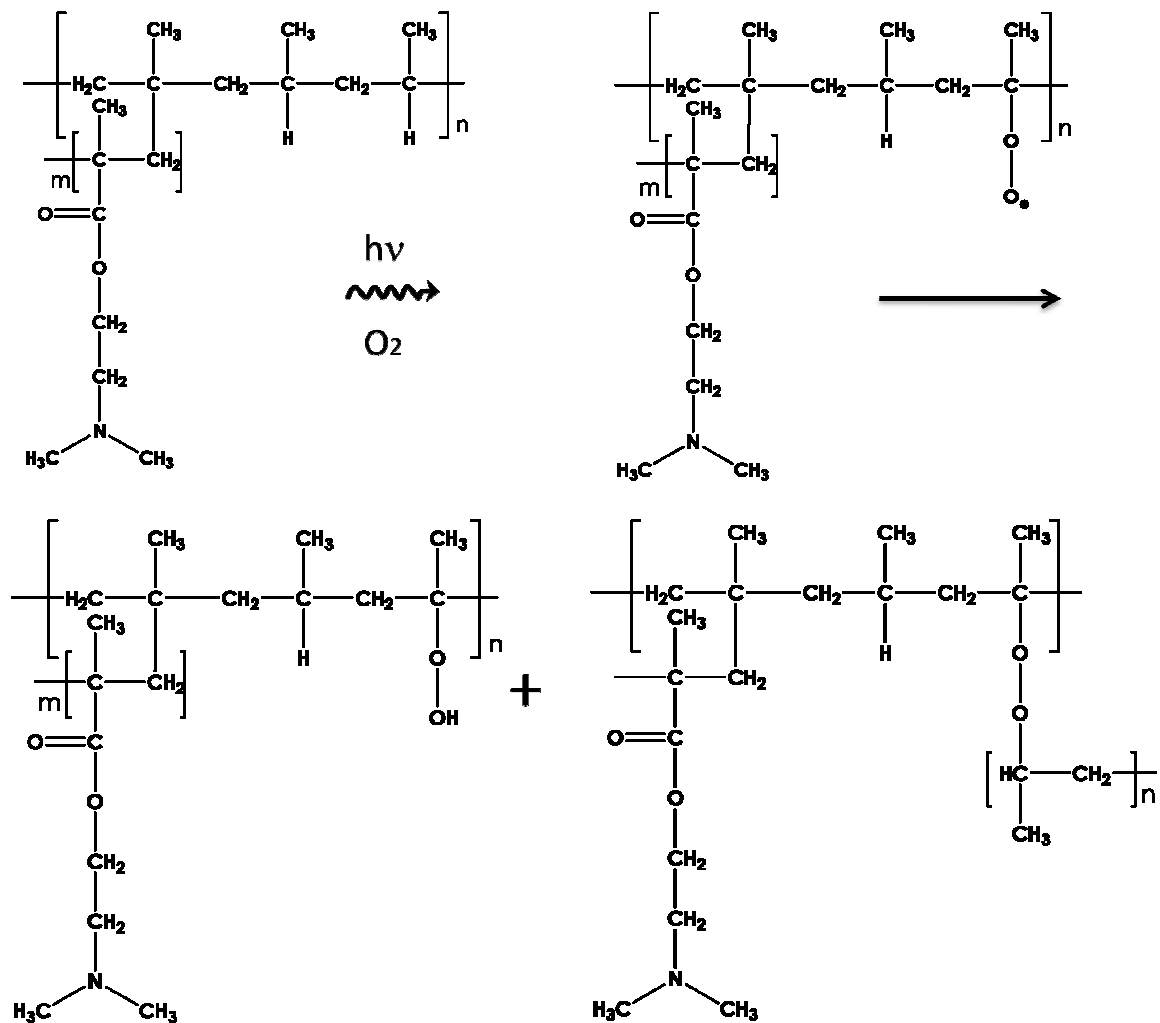
#### Obtención del polímero de injerto de (PP-g-DMAEMA)-g-AAC

El segundo paso de la obtención de injerto es la adición de un monómero de naturaleza ácida como el ácido acrílico (AAc), este monómero ha sido injertado en numerosas matrices y se ha injertado junto con diversos monómeros como el trabajo realizado por Bucio<sup>46</sup> en 2007 en el que sintetiza un injerto de N-isopropilacrilamida (NIPAm) y AAc en películas de Politrifluoroetileno, por medio de la radiación gamma y descubre que las características de los monómeros se mantienen en el injerto, es decir, la sensibilidad al pH del AAc se presenta así como también termosensibilidad del NIPAm, este mismo trabajo fue realizado por Y. Ramírez-Fuentes<sup>47</sup> en 2008, pero sintetizando el injerto en películas de PP llegando a la misma conclusión con una matriz diferente. Otro trabajo realizado en 2009 por Sanju Francis<sup>45</sup> demuestra que al injertar cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) y AAc en películas de polietileno (PE) encuentra que el injerto de AAc promueve la copolimerización de otros monómeros, cuando estos se encuentran en forma de sal debido a la atracción de cargas, también encuentra que las propiedades térmicas del PE se ven afectadas por la presencia del injerto. A continuación en la Figura 10.3 se presenta el esquema de injerto de AAc sobre la el copolímero de injerto de PP-g-DMAEMA

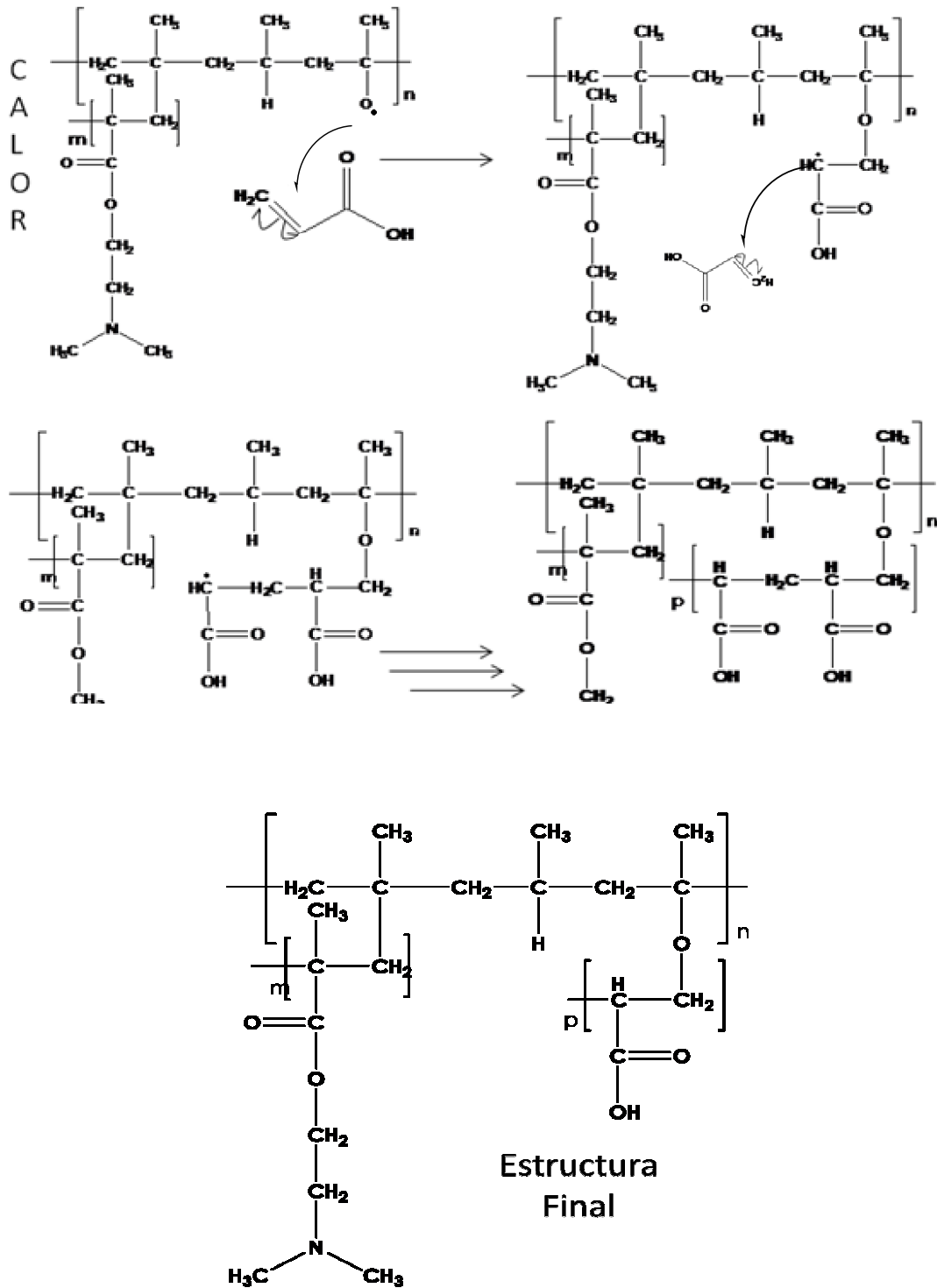


**Figura 10.3** Esquema de la obtención del copolímero de injerto de (PP-g-DMAEMA)-g-AAc por el método de pre irradiación en aire.

Se eligió el método de pre irradiación en aire, puesto que el AAc es un monómero muy reactivo, que tiende a la homopolimerización mediante la radiación ionizante y aunque es conocido que es posible obtener el injerto por el método directo, también se conoce que el rendimiento del injerto es muy bajo <sup>32</sup>. Algunos autores han solucionado este problema adicionando un agente reductor para disminuir la homopolimerización, usando el método directo. Sin embargo, el extraer completamente el agente reductor puede ser en ocasiones difícil. El uso del método indirecto enfatiza la selectividad del injerto sobre la cadena de PP, que genera la estructura final del copolímero. El mecanismo siguiente aclara la afirmación anterior. (Figura 10.4)



**Fig. 10.4.** Mecanismo de reacción se la síntesis de (PP-g-DMAEMA)-g-AAc por el método de pre irradiación oxidativa. Reacción principal; obtención de injerto (continúa)



**Fig. 10.4.** Mecanismo de reacción se la síntesis de (PP-g-DMAEMA)-g-AAc por el método de pre irradiación oxidativa. Reacción principal; obtención de injerto



---

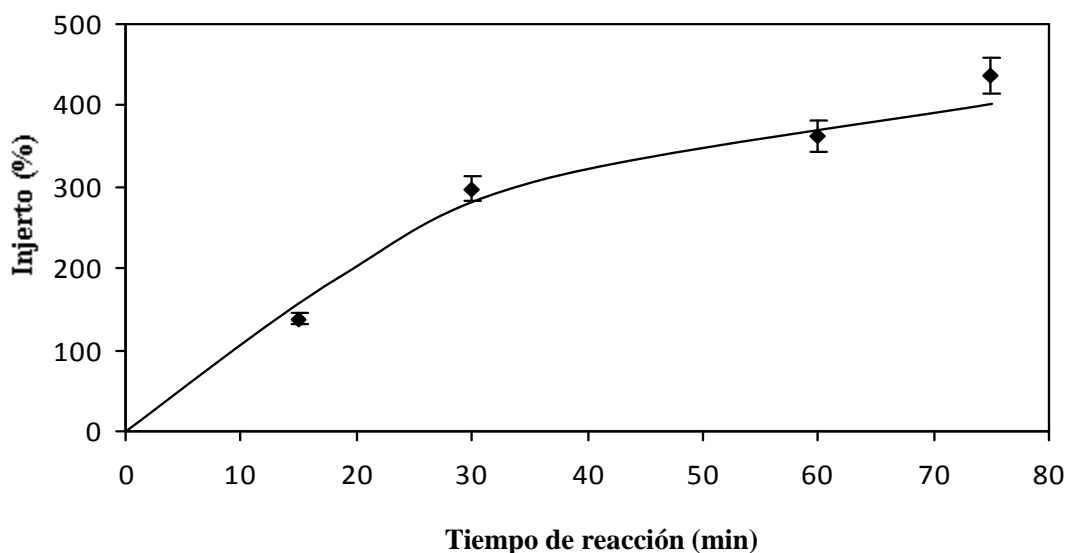
En el mecanismo se puede apreciar que la irradiación en aire genera ionización tanto en la matriz polimérica del PP como en los átomos de oxígeno presentes en el aire. Esto ocasiona la inserción de un átomo de O<sub>2</sub> en forma de radical libre sobre la cadena de PP y se estabiliza por la formación de radicales hidroperóxido o bien peróxido. Dichos radicales pueden ser estables a temperaturas bajas, pero se pueden romper a temperaturas elevadas<sup>48</sup>. Existe la posibilidad de formar este tipo de radicales en las cadenas del DMAEMA en la cadena etílica, sin embargo, la probabilidad de que los radicales permanezcan es pequeña, ya que se forma radicales secundarios poco estables, esto dependerá en gran medida de la dosis de irradiación administrada.

Una vez formados los radicales, estos se rompen a través del aumento de calor en presencia de la solución de AAc, para formar radicales que atacan directamente el doble enlace del AAc y forman el injerto (iniciación). Cabe notar que a diferencia del injerto por el método directo la formación está dada por la unión de un electrón proveniente del oxígeno y un electrón del doble enlace del carbono beta al carbonilo del ácido acrílico, formándose un radical en el carbono alfa que seguirá uniéndose más moléculas de ácido acrílico (propagación) y esto se terminará cuando dos macroradicales se encuentren o se una un radical hidrógeno a la cadena en propagación (terminación por acoplamiento y desproporción). Existen otras reacciones en el proceso, tales como la reacción de homopolimerización del ácido acrílico, que puede llegar a formar geles ya que las cadenas de PAAc generan una especie capaz de formar un radical terciario estable para generar entrecruzamientos.

#### Formación del injerto de (PP-g-DMAEMA)-g-AAc a diferentes condiciones de injerto

La construcción de la estructura final del injerto depende en gran medida de las condiciones experimentales en las cuales se trabaja. Un cambio en las condiciones como el tiempo de reacción, la temperatura de reacción la dosis de irradiación y la concentración de monómero, afectan el porcentaje de injerto o bien el rendimiento de la obtención de la estructura final se quiera obtener.

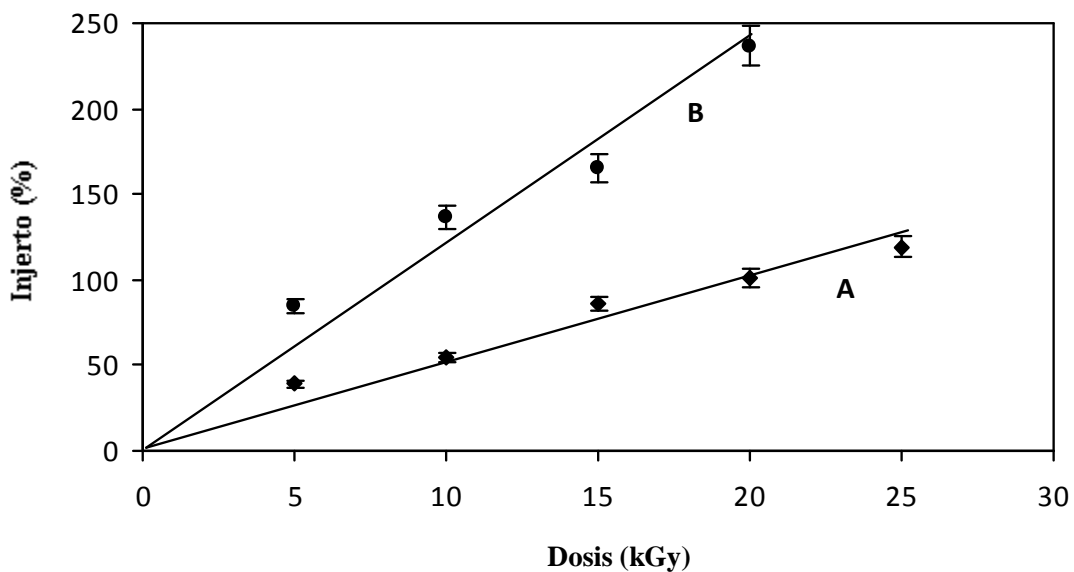
Para ello se realizó el estudio de cómo afectan estos factores en el rendimiento de injerto. La Figura 10.5 muestra como el porcentaje de injerto es una función exponencial dependiente del tiempo de reacción, la explicación de este efecto consiste en el hecho que durante la reacción de formación de injerto los peróxidos e hidroperóxidos formados en la películas de PP pre irradiada, que reaccionan con el AAc para formar el injerto se van adicionando a las cadenas con cierta velocidad. Sin embargo, después de 70 minutos de reacción mucho del monómero de AAc se han consumido ya sea en la formación del injerto o bien en la formación de homopolímero por lo que menos cantidad de monómero se seguirá añadiendo.



**Fig. 10.5** Evolución del rendimiento de injerto de AAc en la película pre irradiada de PP-g-DMAEMA ( 100 % de injerto), con el incremento del tiempo de reacción a 45 °C con una dosis de pre irradiación de 20 KGy y una concentración de monómero de 40 %.

La Figura 10.6 muestra el porcentaje de injerto de AAc en una muestra pre irradiada de PP-g-DMAEMA como una función de la dosis a una concentración de monómero de 30% y 40%, las muestras fueron pre irradiadas a 25 kGy. El incremento en el porcentaje de injerto con la dosis aplicada muestra una tendencia lineal para ambas concentraciones de monómero como se ha observado en varios sistemas de injerto <sup>4</sup> . Este resultado indica que a conforme

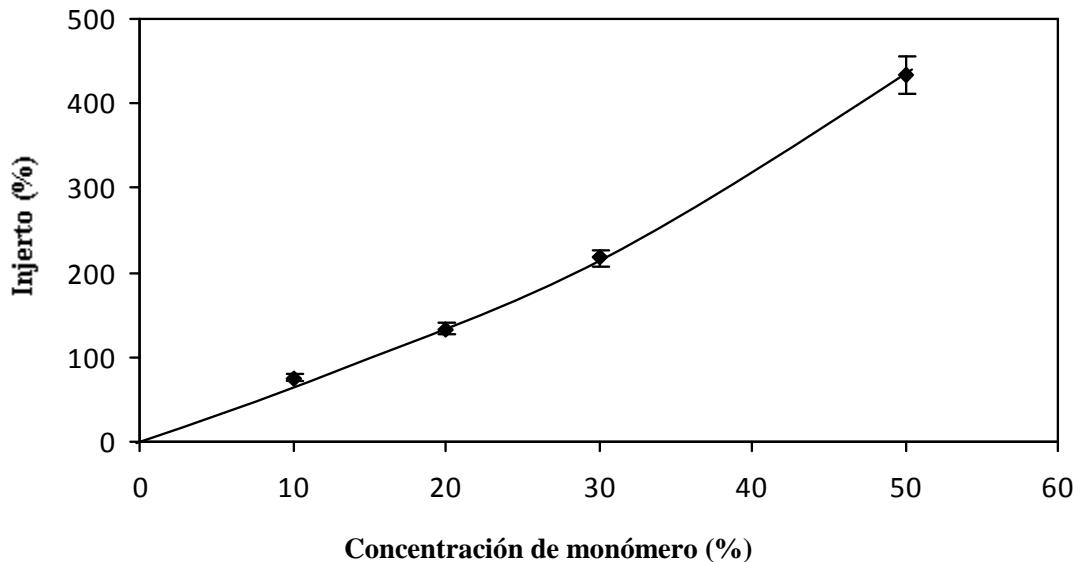
umenta la dosis, el número de radicales peróxidos e hidroperóxidos en la película de PP también aumenta<sup>44</sup> lo cual promueve que el AAc se injerte. Es posible que a una mayor dosis el porcentaje de injerto llegue a una meseta como resultado de impedimento estérico entre las cadenas injertadas que impidan la adición de AAc a la matriz de PP.



**Fig. 10.6** Efecto de la dosis de irradiación del porcentaje de injerto de AAc en una película pre irradiada de PP-g-DMAEMA (100 % de injerto) a diferentes concentraciones de monómero 30 % (A) y 40 % (B). Tiempo de reacción 30 minutos, temperatura de reacción 45 °C

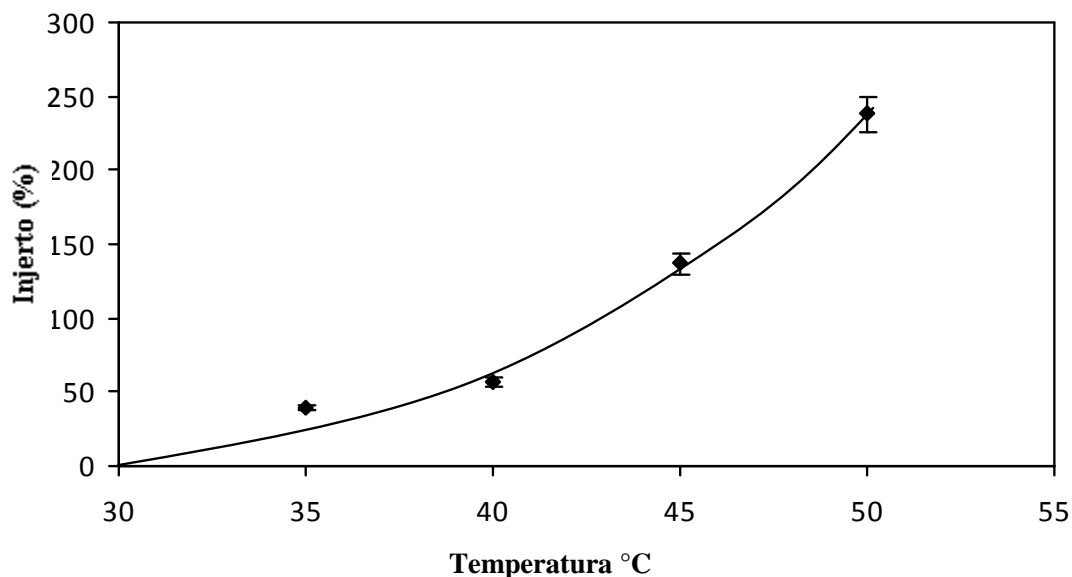
El efecto de la concentración de monómero con respecto al porcentaje de injerto, se muestra en la figura 10.7. Aquí se observa que la cinética de la formación de injerto sigue una función lineal hasta una concentración de monómero de aproximadamente 27 %. Sin embargo, hay un sutil incremento exponencial por encima de esta concentración, durante el proceso de injerto, hay una continua difusión del monómero dentro de la matriz polimérica<sup>41</sup>. La habilidad de los radicales generados en el PP para capturar al AAc dependerá de la disponibilidad de las moléculas de AAc en su vecindad, por tanto el incremento

de la concentración de monómero dará lugar a un incremento en el contenido de injerto<sup>41</sup>.



**Fig. 10.7** Dependencia del porcentaje de injerto de AAc sobre película de PP-g-DMAEMA (100% de injerto) con el incremento de la concentración de monómero; dosis adsorbida de 20 KGy; tiempo de reacción 45 min, y temperatura de reacción de 45 °C

La Figura 10.8 muestra el porcentaje de injerto en función de la temperatura de reacción, se observa una curva exponencial, lo cual sugiere que las altas temperaturas promueven el injerto por la movilidad de las cadenas, que lleva a la difusión del AAc dentro del material<sup>42</sup>. Cabe notar que después del proceso de injerto las películas crecieron en tamaño de 5cm a 7.5cm de longitud dependiendo del porcentaje de AAc injertado, sugiriendo que la polimerización tuvo lugar no solo en la superficie de PP-g-DMAEMA, sino también en la masa de la película.



**Fig.10.8** Efecto de temperatura en el grado de injerto de AAc películas preirradiadas de PP-g-DMAEMA (100% de injerto); dosis de 20 KGy; tiempo de reacción de 45 min y una concentración de monómero de AAc de 40 %.

#### Caracterización por IR-FT

Una de las técnicas auxiliares en síntesis para la caracterización de los injertos es la técnica de espectroscopia Infrarroja ya que ésta técnica nos permite observar con certeza los grupos funcionales característicos presentes en los materiales sintetizados. En la Figura 10.9 se muestran los espectros de infrarrojo de los diferentes materiales investigados en este estudio así se ve que el PP muestra las bandas de elongación (estiramiento) características de metilos a  $2913\text{ cm}^{-1}$  con confirmación en  $1453\text{ cm}^{-1}$ , mas la banda de movimiento angular del grupo  $\text{CH}_3$  a los  $1373\text{ cm}^{-1}$ .

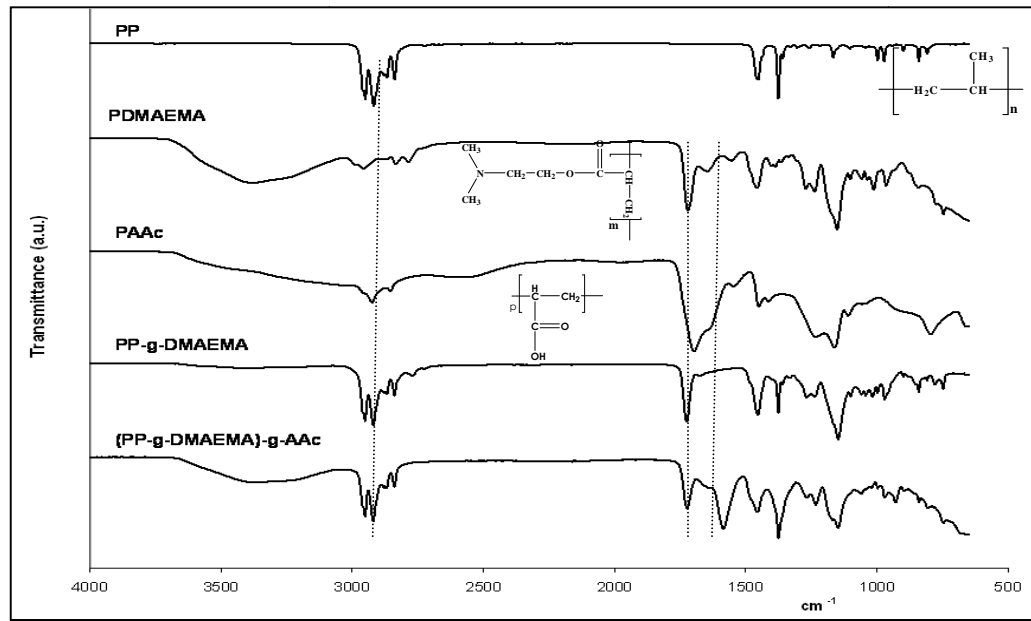
El espectro de PDMAEMA presenta la banda de  $2913\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a grupos metilo, así como una banda clásica en  $1750\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo del grupo éster. Es importante recordar que es muy difícil observar la banda de vibración de una amina terciaria, ya que es poco intensa.

---

PAAC exhibe las bandas características de grupos metilos a  $2913\text{ cm}^{-1}$  y no muestra bandas de insaturaciones, debido a que se encuentra homopolimerizado. Esto es importante, ya que en el injerto será posible distinguir entre AAC injertado y sin reaccionar por medio del doble enlace que presenta el AAC en forma de monómero. Otra banda característica es la de  $1690\text{ cm}^{-1}$  que pertenece a la vibración del carbonilo del grupo ácido, también se observa una banda ancha a zona de  $3200\text{ cm}^{-1}$  debido a la vibración OH del ácido, pero esta absorción es débil porque el AAC tiende a formar puentes de hidrógeno entre los grupos ácidos, lo cual promueve la formación de dímeros.

El cuarto espectro corresponde a la formación del injerto en un paso de PP-g-DMAEMA y como se esperaba muestra tanto las bandas de absorción del PP como las bandas características del DMAEMA, la más importante o característica es la presencia de la banda de carbonilo de éster a  $1750\text{ cm}^{-1}$ , así como las vibraciones metilo, metileno provenientes del PP en  $2913\text{ cm}^{-1}$ .

Por último se presenta el espectro de la formación del doble injerto de (PP-g-DMAEMA)-g-AAC, en donde las bandas de absorción de las tres especies son apreciadas, es decir, las bandas características de PP, el ensanchamiento de OH del ácido acrílico, pero la más importantes es la conservación de la banda de carbonilo de éster en  $1750\text{ cm}^{-1}$  del DMAEMA y una banda en  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al carbonilo del grupo ácido del AAC, misma que se recorre a longitudes de onda menores debido a la interacción con el DMAEMA y el PP, lo que sugiere que el AAC se encuentra injertado sobre la cadena de PP y no sobre el DMAEMA generando el impedimento estérico para la libre vibración del grupo carbonilo del AAC recorriendo la banda de absorción característica de carbonilo de ácido.

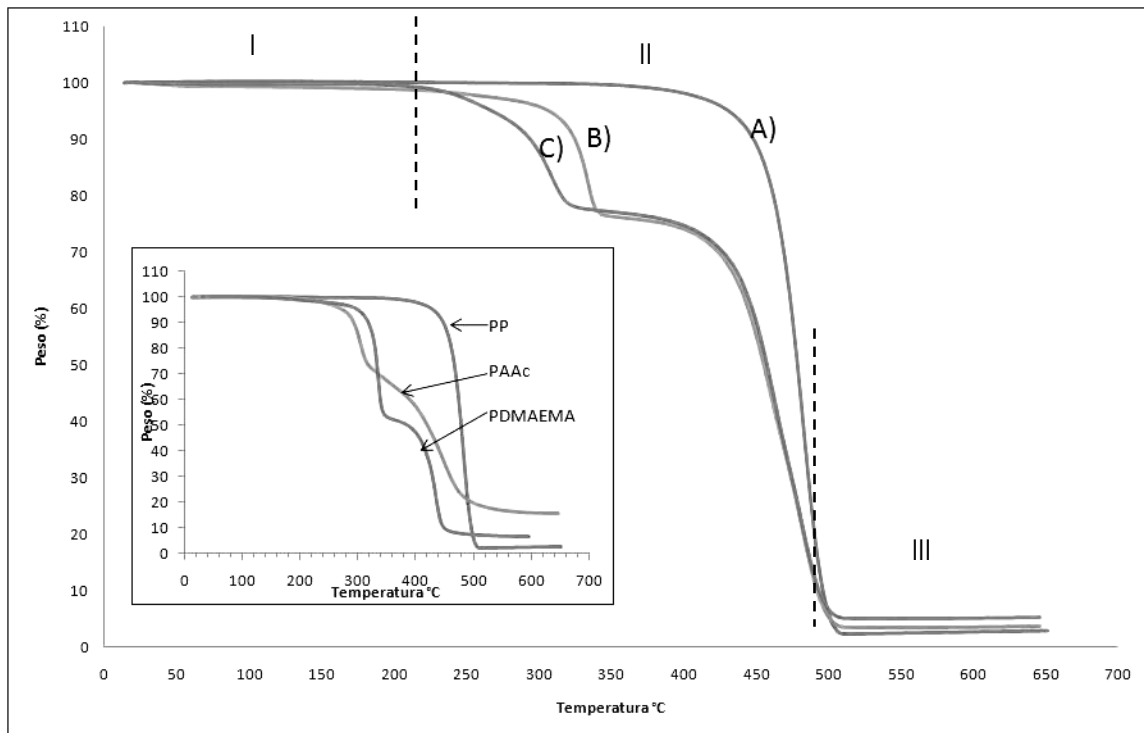


**Fig. 10.9.** Espectro de FT-IR de PP virgen y los injertos con DMAEMA y AAc.

### Caracterización por TGA

La estabilidad térmica de los materiales es importante desde el punto de vista de la aplicación que se le quiera dar a los mismos, la técnica más utilizada es el estudio termogravimétrico TGA. La Figura 10.10 muestra los estudios de TGA tanto para los injertos obtenidos en este estudio como para los polímeros puros, el estudio se puede dividir en tres zonas principales; zona I que va de los 0 °C – 220 °C, zona II que comprende de los 220 °C- 495 °C y la zona III que abarca de 495°C- 650°C. La zona uno muestra que las tres películas no presentan descomposición alguna hasta los 220 °C lo que sugiere que la película con el injerto binario comienza a degradarse, esta acción surge por la presencia del injerto de PAAc sobre el PP que tiene buena resistencia a la temperatura, sin embargo, aunque reduce la estabilidad térmica del PP en unos cuantos grados, esto no es de gran relevancia para las posibles aplicaciones. La zona dos describe la descomposición en una fase para el PP y en dos fases para el PDMAEMA y para el AAc, el PP se degrada a mayor temperatura, debido a que los enlaces entre metilos y metilenos le confieren estabilidad, mientras que los primeros dos sufren primero una descarboxilación, que conlleva a una súbita pérdida de peso, para

después descomponer lo que resta de su estructura. Es importante notar que aunque la descarboxilación de ambos polímeros se da aproximadamente 5 grados después de lo esperado, la segunda parte de la descomposición se da alrededor de los 450 °, es decir 50 gradas más de lo esperado. Dicha estabilidad es conferida por el PP, lo que demuestra que cuando se sintetizan copolímeros las características de uno son otorgadas a otro y viceversa. La zona tres sólo exhibe que la muestra ha sido destruida completamente.



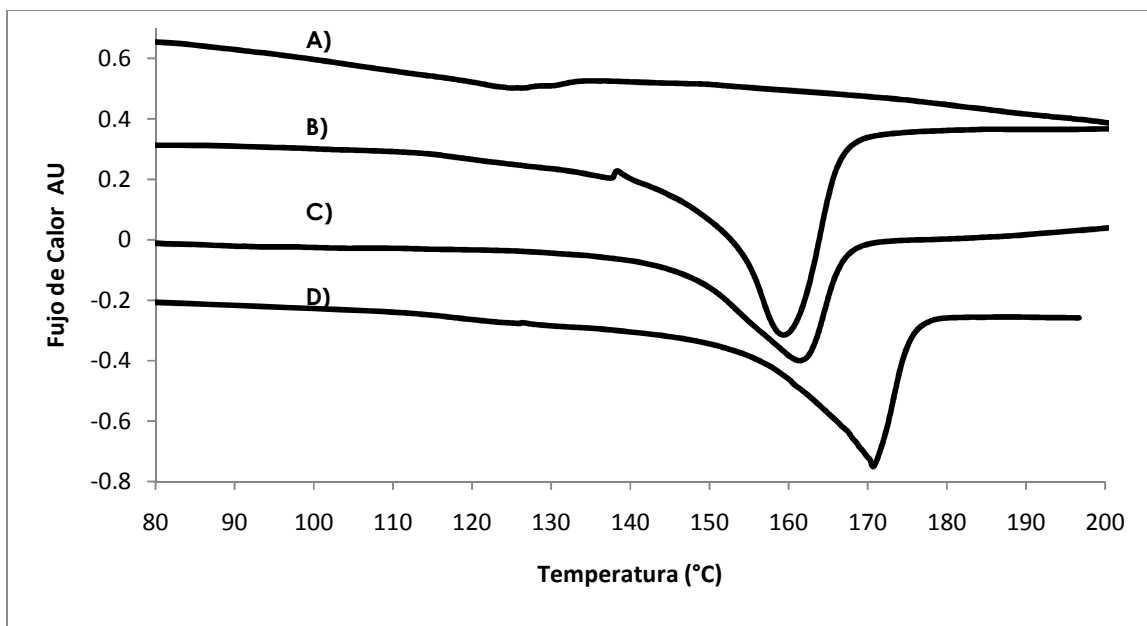
**Fig. 10.10** Estudio de TGA de A) PP virgen B) PP-g-DMAEMA C) (PP-g-DMAEMA)-g-AAc. Cuadro integrado Estudio de TGA de PP virgen y PAA y PDMAEMA puros

### Caracterización por DSC

También es importante conocer que le sucede a los materiales cuando son sometidos al calor antes de llegar a la temperatura de destrucción, ya que es conocido que los materiales poliméricos presentan cambios en su estructura tanto en el ordenamiento de sus cadenas  $T_g$  como en el cambio de estado físico  $T_m$ . DSC es una herramienta que ayuda a elucidar este tipo de transiciones de



fase, a continuación en la Figura 10.11 se muestra el estudio de DSC de los materiales sintetizados. El primer grafico A) se muestra el estudio de DSC de PAAc en el que solo se observa la temperatura de transición vítrea del mínimo a 125 °C que corresponde con la teoría. El gráfico B) corresponde a una película de PP virgen con una  $T_m$  de 159 °C, no es posible observar la  $T_g$  debido a que la DSC se corrió a partir de 80 °C y la  $T_g$  tiene un valor aproximado de -17°C. El grafico C) corresponde a la formación del injerto binario y se observa la  $T_m$  a 162 °C, que es aproximadamente igual que la del PP, esto nos quiere decir que el proceso de injerto permite que aumente la parte amorfa total del polímero pero no afecta el punto de fusión porque no se pierde toda la cristalinidad. El grafico D) corresponde al injerto de PP-g-DMAEMA que exhibe una  $T_m$  en 172 °C que parece corresponder al punto de fusión del PP. En general, la película de PP con el injerto tiende a conservar las propiedades de la temperatura de fusión.



**Fig. 10.11** Estudio de DSC para A) PAAc, B) PP virgen, C) (PP-g-DMAEMA)-g-AAc D) PP-g-DMAEMA

La tabla 10.1, muestra los valores de los estudios de DSC y TGA al 10 % de pérdida y de las muestras vírgenes e injertadas.

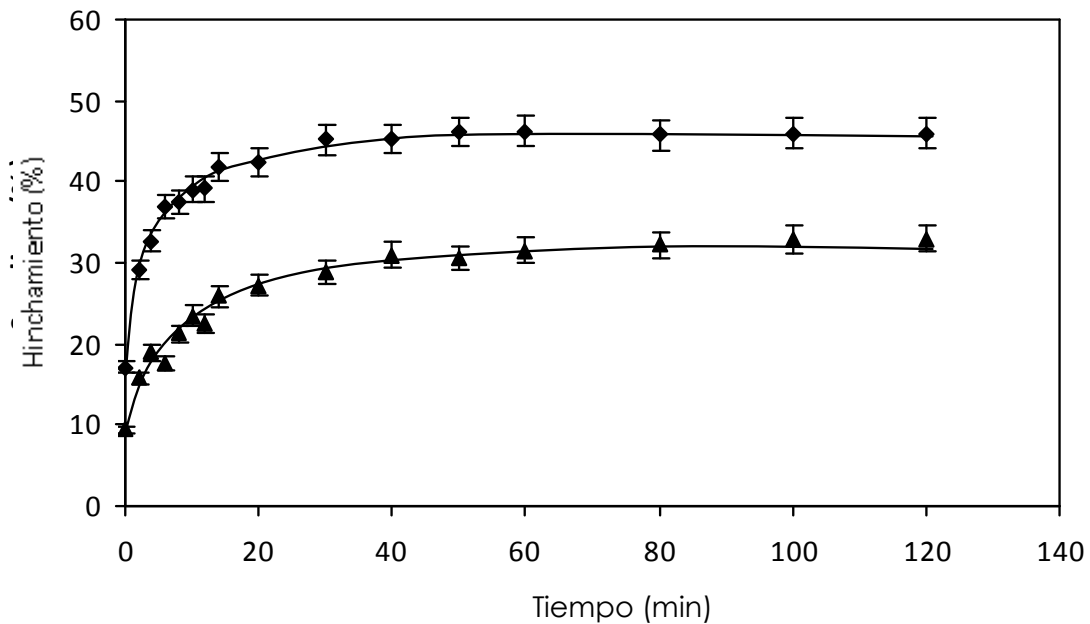
En esta tabla se aprecia los cambios que sufre la matriz de PP con un cambio en su superficie por la formación del injerto.

<i>Muestra</i>	<i>TGA (°C)</i> <i>(10% pérdida de peso)</i>	<i>%rendimiento</i> <i>pérdida</i> <i>(600°C)</i>	<i>Tg (°C)</i> <i>(1st calentamiento)</i>	<i>Tm (°C)</i> <i>(1st calentamiento)</i>
<i>PP film</i>	<i>450</i>	<i>2</i>	<i>---</i>	<i>159</i>
<i>PDMAEMA</i>	<i>318</i>	<i>7</i>	<i>110</i>	<i>---</i>
<i>PAAc</i>	<i>290</i>	<i>16</i>	<i>125</i>	<i>---</i>
<i>PP-g-DMAEMA</i>	<i>325</i>	<i>3</i>	<i>---</i>	<i>172</i>
<i>(PP-g-DMAEMA)-g-AAc</i>	<i>295</i>	<i>5</i>	<i>---</i>	<i>162</i>

**Tabla 10.1.** Estudios calorimétricos a material virgen e injerto.

#### Pruebas de hinchamiento

Los resultados indican claramente que un incremento en la concentración de AAc sobre el injerto de DMAEMA aumentará la capacidad de la película para absorber agua del medio, este fenómeno se explica con la característica de que el PAAc injertado es un polímero con alta hidrofiliada, ya que es capaz de formar puentes de hidrógeno con el agua<sup>41</sup>. La cinética de absorción sigue una curva exponencial con un máximo de absorción alrededor de los 40 minutos sin importar el porcentaje de injerto, esto es, el hinchamiento es una función de la cantidad de AAc injertado en la matriz de PP (por la capacidad de atraer el agua) pero el tiempo de hinchamiento límite no lo es.



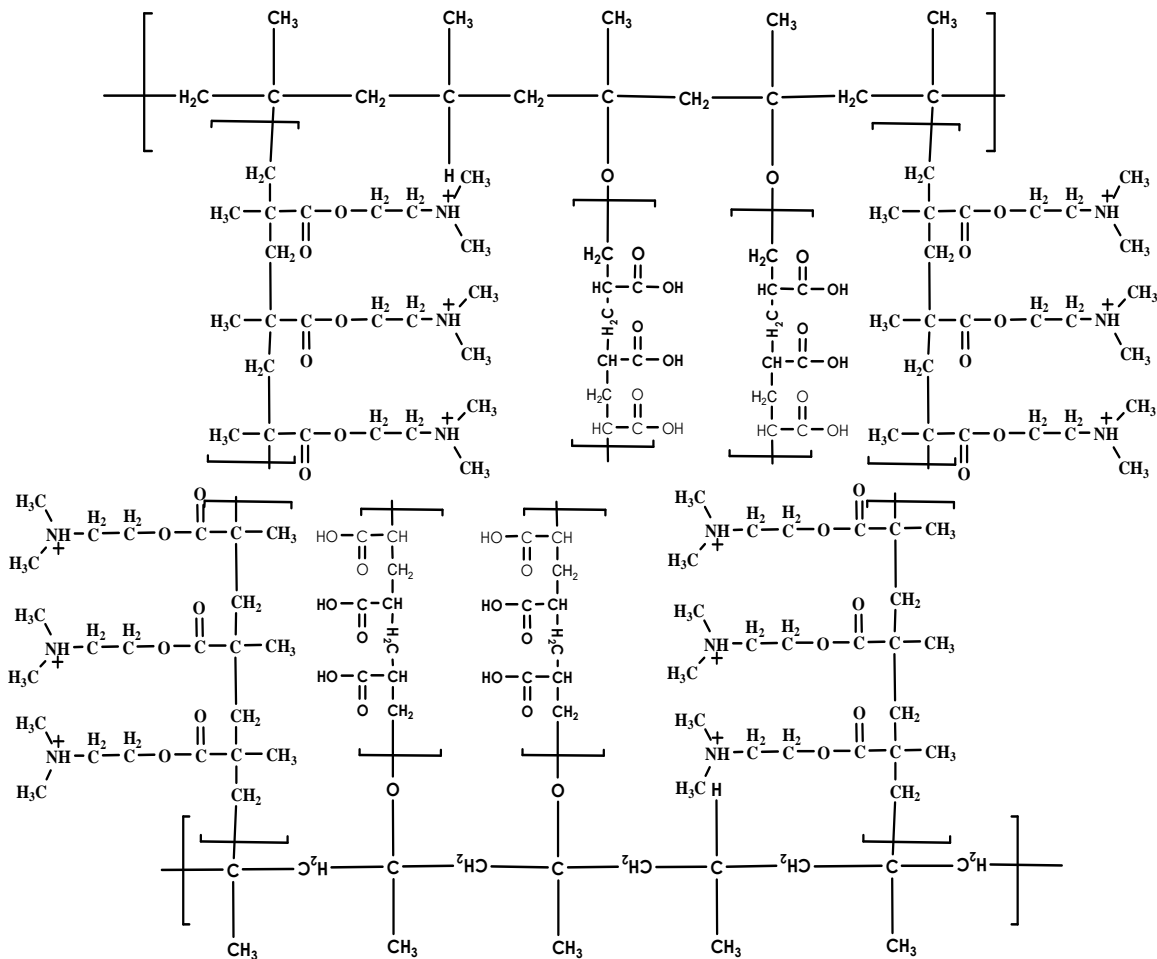
**Fig. 10.12** Porcentaje de hinchamiento como función del tiempo para dos películas con injerto binario de (pp-g-DMAEMA)-g-AAc con un % de injerto del 100 % para DMAEMA y 120% (Triángulos) y 430%(Diamantes) de AAc inmersos en agua a 25 °C

### pH crítico

Se realizó el estudio de la dependencia del hinchamiento de las películas injertadas con la variación del pH, se conoce que la naturaleza de los monómeros injertados es cambiar su conformación ante un cambio en el pH, es decir, tienden a colapsarse o a extenderse dependiendo del ambiente en el que se encuentren.

Se sabe que el PAAc tiene un pKa alrededor de 4.5, mientras que el PDMAEMA presenta un pKa de 8.0, el nuevo material sintetizado usando como matriz al PP contiene tanto una especie ácida como una especie básica, o bien un zwitterion, que puede ser buen candidato en la liberación de fármacos tanto a temperatura ambiente como a la temperatura corporal. La forma de la curva se puede predecir, observando cual es la interacción entre los grupos de las cadenas que forman el injerto a diferentes intervalos de pH, la gráfica resultante será la que

corresponda a aquella especie que domine en concentración, en este caso en será la de pKa de la especie que tenga un mayor porcentaje de injerto, como suele suceder en todo tipo de especie zwitterionica como se muestra en la figura 10.13



**Fig. 10.13** Estructura del copolímero binario de a un intervalo de pH entre 2 y 4.5

La figura 10.13 genera una vista del polímero cuando este se encuentra en un intervalo de pH menor al pKa del AAC y menor al pKa del DMAEMA, es por ello que a ese pH, que es relativamente ácido las cadenas de AAC se encontrarán neutras, mientras que las cadenas de DMAEMA se encontrarán cargadas positivamente en el grupo amino. En este medio las cadenas podrán tener interacciones inter cadena vía puentes de hidrógeno con el disolvente, y por

medio de los grupos carbonilo e interacción en menor grado con las sales que componen el amortiguador. Esto tendrá una repercusión en el porciento de hinchamiento máximo.

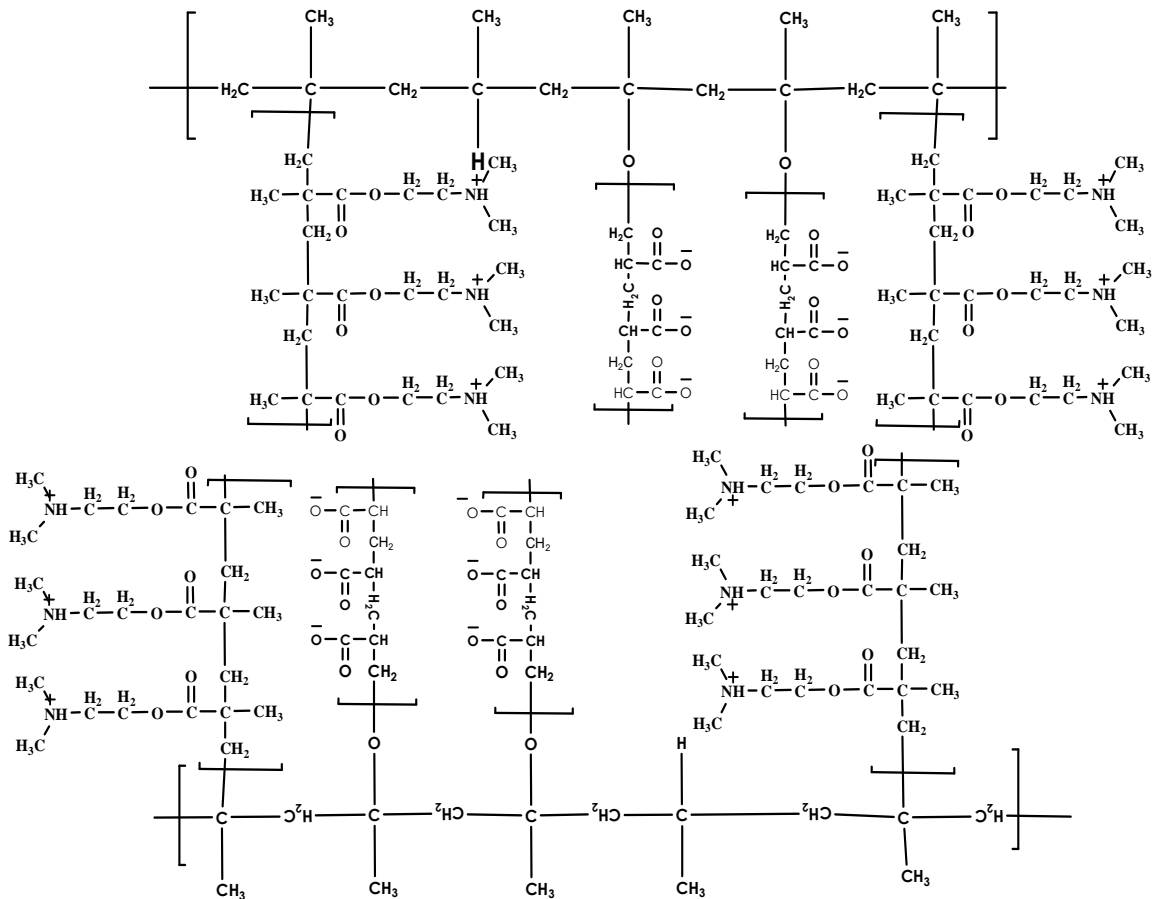
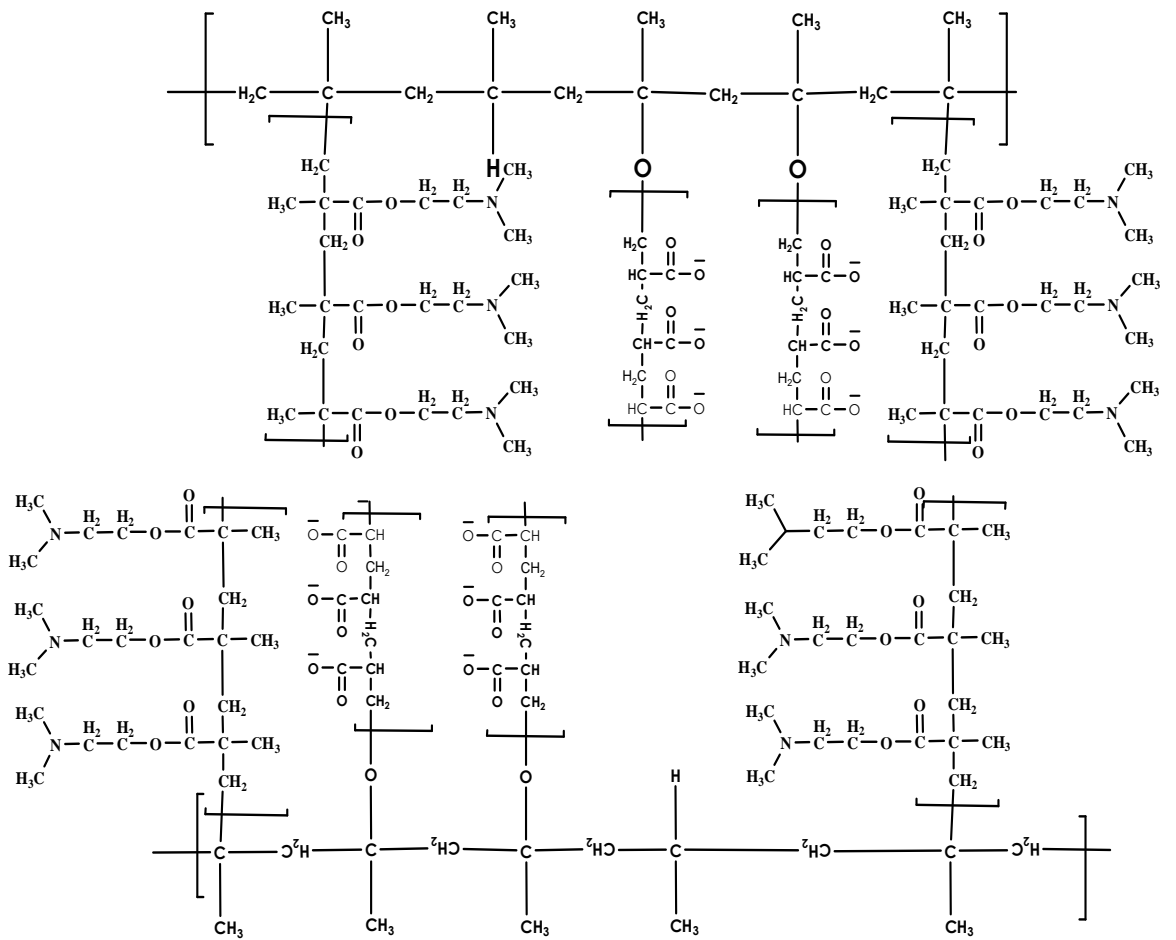


Fig. 10.14 Estructura del copolímero binario de a un intervalo de pH entre 4.5 y 8.0

La Figura 10.14, muestra como se encuentran las cadenas a un intervalo de pH entre 4.5 y 8, es, por arriba del pKa del AAc y por debajo del pKa del DMAEMA, esto sugiere que en este intervalo tanto el AAc como el DMAEMA se encuentran cargados, una carga negativa para el AAc y una positiva para el DMAEMA, lo que provoca fuertes interacciones inter cadena por la atracción de cargas opuestas, así mismo habrá poca interacción con el disolvente minimizando el efecto de hinchamiento.



**Fig. 10.15** Estructura del copolímero binario de a un intervalo de pH entre 8.0 y 12

La Figura 10.15, muestra el tercer estado en el que se pueden encontrar las cadenas del injerto binario, en un intervalo entre 8.0 y 12.0, en el que, el AAc continuará cargado, mientras que el DMAEMA se encontrará neutro, ya que a un pH de 8.0 las cadenas de DMAEMA tienden a desprenderse. Generando una interacción fuerte del AAc cargado con el agua que influirá en un alto por ciento de hinchamiento, por la interacción fuerte de los iones con el solvente.

Así pues es posible sugerir que si la estructura resultante del injerto binario con una especie ácida y una básica tiene que tener un punto máximo de neutralidad de cargas a cierto pH, a ese punto se le llama punto isoeléctrico  $pI$  y es posible calcularlo con la ecuación 1.4 del capítulo 1.

$$pI = pK_{\text{acido}} + \log \left\{ \frac{1}{2} \left[ \frac{(1-R)}{R} + \left[ \left( \frac{(1-R)}{R} \right)^2 + \left( \frac{4}{R} \right) \times 10^{pK_{\text{acido}} - pK_{\text{base}}}]^{1/2} \right] \right\} \dots \dots \dots (4)$$

Ecuación usada cuando el porcentaje de la especie básica es mayor  
R es la razón de concentraciones de la especie acida entre la básica

Si suponemos una especie rica en AAc con las concentraciones de 137% de AAc y 105 % de DMAEMA mismos porcentajes de injerto que se utilizarán para determinar el pH crítico se obtiene que R =1.3 así:

$$pI = 4.5 + \log \left\{ \frac{1}{2} \left[ \frac{(1-1.3)}{1.3} + \left[ \left( \frac{(1-1.3)}{1.3} \right)^2 + \left( \frac{4}{1.3} \right) \times 10^{4.5-8} \right]^{1/2} \right\}$$

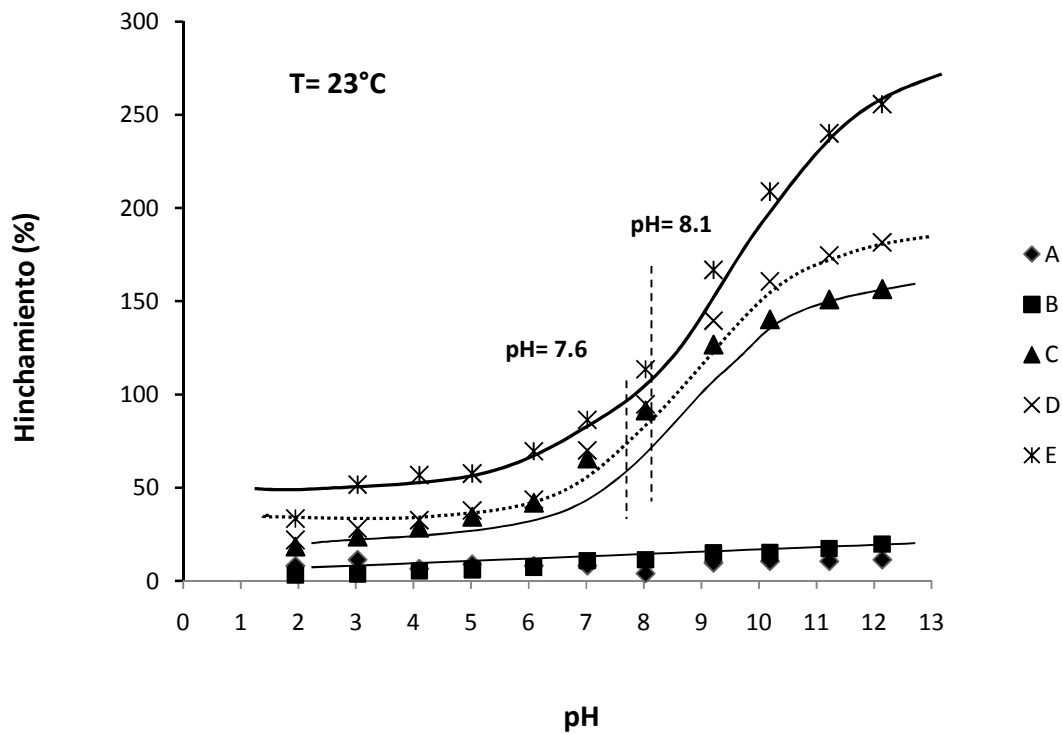
Teóricamente y usando esta ecuación el pI se encontraría en un pH igual a 3.4

Esto quiere decir que para un injerto binario con esas características a ese valor de pH las la concentración de cargas positivas y negativas es exactamente la misma y habría una interacción máxima entre las cadenas del material.

A continuación en la Figura 10.16 se muestra la determinación del pH crítico de diferentes injertos a través de una prueba de hinchamiento. La tabla 10.2 muestra las relaciones de porcentaje de injerto para ambos monómeros determinados con la ecuación 9.1 del capítulo 9.

Muestra	AAc (% injerto)	DMAEMA (% injerto)
<b>A</b>	9.5	12.2
<b>B</b>	29.8	106.1
<b>C</b>	137.1	105.4
<b>D</b>	216.9	90.4
<b>E</b>	362.0	87.0

**Tabla 10.2** % de injerto de DMAEMA y AAc en 5 muestras



**Fig. 10.16.** Determinación del pH crítico de películas de (PP-g-DMAEMA)-g-AAC con variación en el % de injerto de AAC a 23 °C

La composición del polímero influye significativamente, sobre el comportamiento del hinchamiento del copolímero. Es decir a bajos valores de pH el DMAEMA se encuentra ionizado y el AAC neutro, lo que significa que habrá una cierta adsorción de agua de hasta 50 % de hinchamiento, pero no será tan significativa, conforme aumentamos el pH, los valores de porcentaje de hinchamiento aumentan en prácticamente todas las muestras. Aunque es notoria que aquellas que poseen una cantidad mayor de AAC son las que más aumentan en su porcentaje de hinchamiento, a un valor de pH mayor, el hinchamiento es todavía mayor, ya que el AAC tiende a estar cargado y a interactuar de manera más eficaz con el disolvente. Estos resultados se podrían explicar a la luz de la ionización de los grupos carboxilo del AAC y amino del



---

DMAEMA ya que el hinchamiento de la película aumenta debido al incremento en la presión osmótica y la repulsión de la carga en las cadenas de AAc<sup>49</sup>.

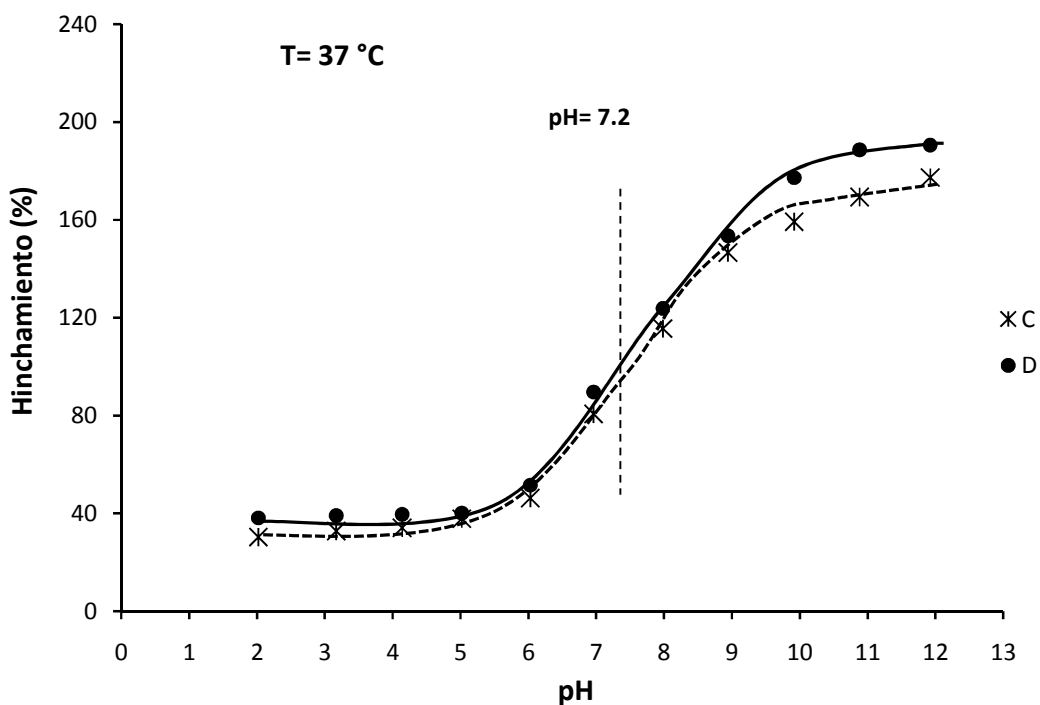
La capacidad de hinchamiento del copolímero del DMAEMA, a valores de pH por debajo de su pKa, se puede atribuir principalmente a la hidratación de los grupos amino protonados, la disminución o continuidad en el grado de hinchamiento al aumento de pH es el resultado del aumento en el contenido de de AAc debido al aumento del número de grupos carboxílicos cargados que tienden a asociarse con los grupos amino cargados.

El bajo hinchamiento a valores de pH bajos al contrario de valores de pH altos tiene que ver en gran medida con la cantidad de grupos ionizados, pero también es un factor la capacidad que tiene los grupos amino de atraer a las moléculas de agua, puesto que tienen una menor hidrofiliidad que los grupos carboxílicos al disociarse.

Las diferentes composiciones de las 5 películas con diferentes cantidades de injerto reflejan que el equilibrio de hinchamiento dependiente del pH aunque al aumentar los porcentos de injerto de AAc no solo aumenta el porcentaje de hinchamiento, sino también hay un corrimiento en el valor de pH crítico. Como se puede observar para las películas A y B no se observa un notable cambio en el hinchamiento por un bajo contenido en AAc, sin embargo para las muestras C y D se observó en un valor de pH de 7.6, mientras que para la muestra E se corre a valores de pH básicos hasta 8.1 debido a que a mayor cantidad de AAc se formará mayor cantidad de unión de cargas opuestas hasta agotar al DMAEMA y retrasar más la expresión en el aumento de hinchamiento<sup>50,51</sup> Cabe destacar que antes del pH crítico las cadenas de AAc tenderán a encontrarse colapsadas porque habrá muy poca repulsión de cargas, haciendo a la cadena hidrofóbica, mientras que después del pH crítico, las cadenas tenderán a expandirse por que habrá una mayor cantidad de cargas que generarán repulsión, haciendo a la cadena, más hidrofóbica. Este comportamiento se repetirá con el PDMAEMA, pero en el proceso será contrario, es decir, aunque no se observa claramente

esta expresión ya que la curva refleja que el comportamiento ácido del PAAC tiende a ganar porque las cadenas de PDMAEMA son menos atrayentes de agua que el PAAC. Los dos sistemas más recomendables son el C y D, ya que el sistema E se convierte en un material muy quebradizo por el exceso de PAAC mientras que los sistemas A y B no muestran mayor comportamiento inteligente.

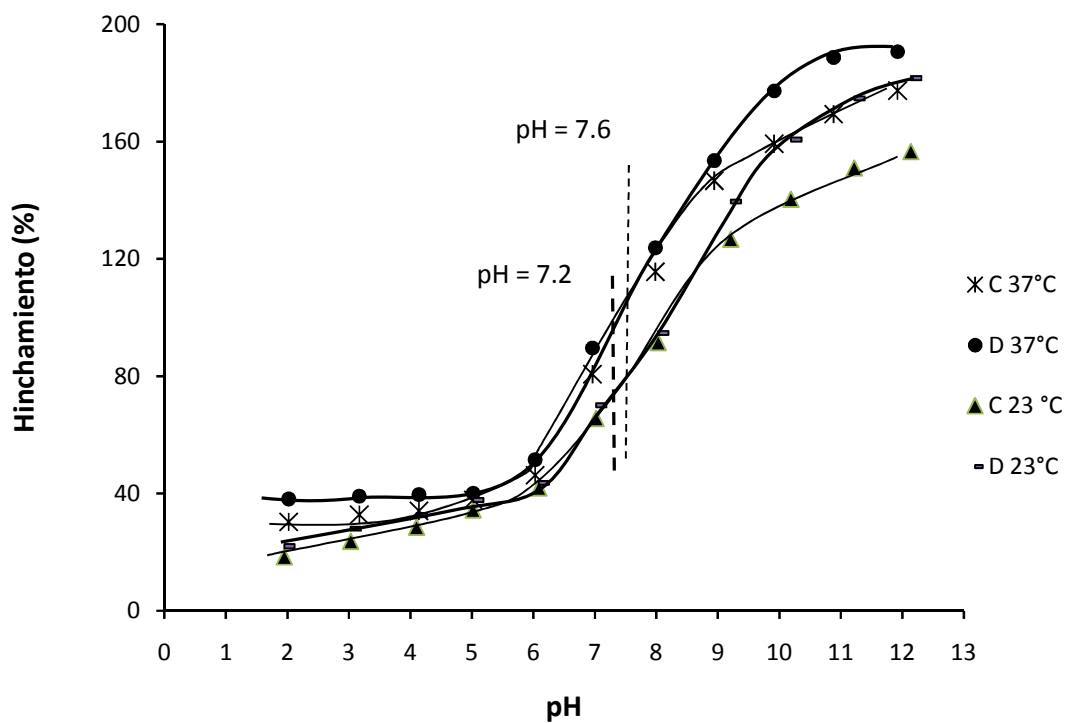
Se repitió el ensayo de hinchamiento para las películas C y D a 37 ° C y se puede apreciar en la Figura 10.17.



**Fig. 10.17.** Determinación del pH crítico de películas de (PP-g-DMAEMA)-g-AAc con variación en el % de injerto de AAc. A 37 °C

Se pueden considerar futuras aplicaciones en la liberación de fármacos con este tipo de sistemas, aunque es importante considerar si los materiales diseñados responden de igual manera a las condiciones del cuerpo humano, tal como la temperatura, se conoce que la temperatura corporal es de aproximadamente 37 °C. La Figura 10.17 muestra el ensayo de la determinación de pH crítico para dos posibles candidatos porque no pierden en su totalidad la elasticidad ni la

maleabilidad de la matriz el PP además de ser películas que presentan un pH crítico cercano al pH sanguíneo y otros tejidos humanos y su capacidad de hinchamiento (carga de fármacos es alta) , es muy posible hablar que con estas características sería un excelente candidato en la liberación de fármacos, cuya estructura se pareciera a un aminoácido o zwitterión por las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas que presenta el material como respuesta a un cambio en el pH, el ejemplo anterior muestra que al variar la temperatura de 25 °C a 37 °C se mejora el valor de pH crítico, ya que se acerca aun mas a pH corporales. El porcentaje de hinchamiento disminuye tan solo en un 35 % al variar la temperatura como se ve en la Figura 10.18, esto puede explicarse en términos de la movilidad de las cadenas.



**Fig. 10.18.** Comparación del estudio de pH crítico para las muestras C y D a dos diferentes temperaturas.

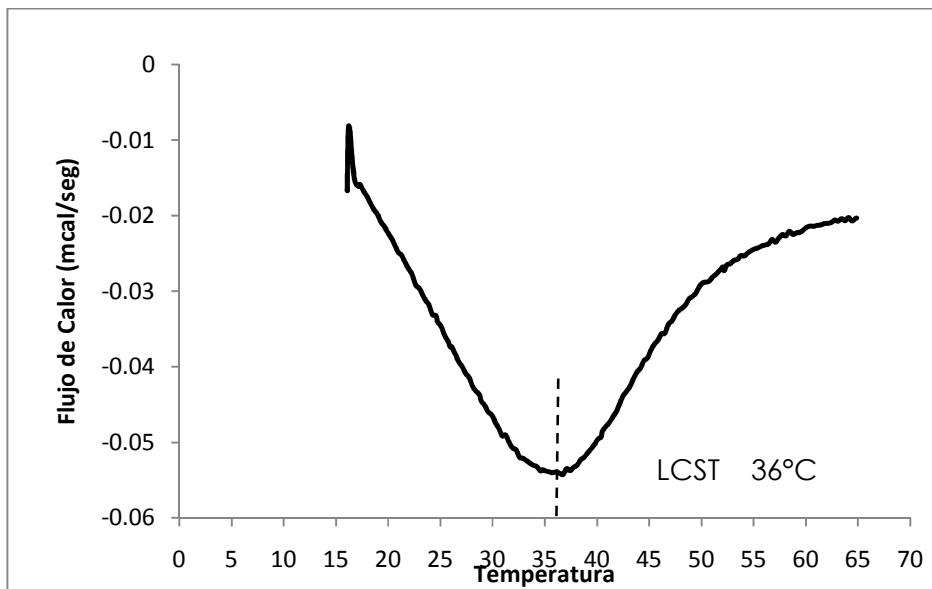
#### Determinación de LCST

Una de los métodos para obtener la LCST es por medio de pruebas de hinchamiento como se explico en el capítulo 9, sin embargo y debido a las

características zwiterionicas del injerto no fue posible la obtención de la LCST por este método.

Otro método utilizado es la determinación por DSC como se explicó en ese mismo capítulo, la Fig. 10.19 muestra el valor de la LCST para el copolímero de injerto en un valor de 36 °C para una muestra con un porcentaje de injerto de AAc de 29.8 % y de DMAEMA con 106.1% que cae en el intervalo registrado en la literatura <sup>51</sup>.

No fue posible encontrar el valor de la LCST para altos valores de injerto de AAc debido a la fuerte atracción entre cadenas en medio acuoso. Por ello y aunque sí fue posible encontrar la LCST por medio de DSC tipo de injertos binarios, no es recomendable utilizarlos como liberadores de fármacos ya que los porcentajes de injerto tienen que ser pequeños, por ende presentan poco comportamiento inteligente, además que no lo expresan en solución.



**Fig. 10.19** Determinación de la LCST para el copolímero de injerto binario con 106 % de DMAEMA y 29 % de AAc

# Conclusiones

- ❖ Se sintetizó un copolímero de injerto binario funcional con dos monómeros de naturaleza inteligente (pH y termo sensible) sobre una película de PP.
- ❖ Se determinó que el método en dos pasos es una buena ruta de síntesis para obtener altos rendimientos de injerto.
- ❖ Se observó que el porcentaje de injerto es dependiente de la concentración de monómero así como del tiempo de reacción, de la dosis aplicada y de la temperatura.
- ❖ El copolímero de injerto resultante presenta buena estabilidad térmica, ya que esta es parecida a la estabilidad de la matriz el PP
- ❖ El espectro de infrarrojo confirmó la síntesis del injerto binario
- ❖ El hinchamiento de la película del injerto binario es dependiente del porcentaje de injerto de AAc, debido al aumento de cargas negativas que atraen el agua.
- ❖ En los estudios por medio de la técnica de DSC se encontró la LCST en 36 °C, sin embargo, solo se encontró para películas con un contenido de injerto de 3:1 DMAEMA : AAc, que no mostró, injerto que no mostraron buena resistencia térmica ni un gran porcentaje de

hinchamiento. No fue posible determinar la LCST por la técnica de hinchamiento.

- ❖ El punto de fusión del copolímero de injerto binario corresponde aproximadamente al de la matriz, sin embargo el calor de reacción es diferente por la pérdida de de cristalinidad.
  
- ❖ Se sintetizaron diversas películas de concentración variable, encontrando que el porcentaje de injerto óptimo para futuras aplicaciones es el que tiene un contenido injerto de de aproximadamente 1:1 AAC : DMAEMA ya que para un valor de pH 7.6 las de cadenas de AAC y DMAEMA tienden a ser mas hidrofóbicas y después de ese pH son mas hidrofílicas. Las condiciones de injerto para la película con una aplicación más prometedora fue una dosis de irradiación de 15 kGy una concentración de monómero de AAC del 40 % una temperatura de reacción de 45 °C y un tiempo de reacción de 40 min para obtener un injerto de 130 % de AAC.
  
- ❖ Cuando se realiza la determinación a 37 °C se encontró un pH crítico de 7.2
  
- ❖ La síntesis del injerto binario de DMAEMA y AAC puede llevarse a cabo mediante radiación ionizante de una manera eficaz y limpia, obteniéndose un material inteligente sensible a estímulos externo como el pH o la temperatura, mismo que puede ser usado en diversas aplicaciones.
  
- ❖ Por todo lo anterior se afirma que los objetivos planteados en este proyecto fueron cumplidos satisfactoriamente.

# Bibliografía

- 1) Meléndez-Ortiz, H.I., Bucio, E., Burillo, G., *Radiation-grafting of 4-vinylpyridine and N-isopropylacrylamide onto polypropylene to give novel pH and thermo-sensitive films*. Radiat. Phys. Chem. 2009; (78); 1–7.
- 2) Huiliang W., Wenxiu, C., *Radiation-induced grafting of binary monomers containing HALS onto polypropylene*. Radiat. Phys. Chem. 2006; (75); 138-148
- 3) Palacios O., Roustam A., Burillo G., *Radiation graft copolymerization of acrylic acid and N-isopropylacrylamide from binary mixtures onto polytetrafluoroethylene*. Polym. Bull. 2003; (51); 191-197
- 4) Bucio, E., Burillo, G., Adem, E., Coqueret, X. *Temperature sensitive behavior of poly(N-isopropylacrylamide) grafted onto EB-irradiated polypropylene*. Macromol. Mater. Eng. 2005; (290); 745-752
- 5) Gupta, B., Muzyyan, N., Saxena, S., et al., *Preparation of ion exchange membranes by radiation grafting of acrylic acid on FEP films*. Radiat. Phys. Chem. 2008; (77); 42–48.
- 6) Fujiwara, K., *Separation functional fibers by radiation induced graft polymerization and application*. Nucl. Instrum. Methods B 2007; (265); 150–155.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- 7) Fu-Jian, X., En-Tang, K., Koon-Gee, N. *pH- and temperatureresponsive hydrogels from crosslinked triblock copolymers prepared via consecutive atom transfer*. *Biomaterials* 2006; (27); 2787–2797.
- 8) Hoffman, A.S. *Bioconjugates of intelligent polymers and recognition proteins for use in diagnostics and affinity separations*. *Clin. Chem.* 2000; (46); 1478–1486.
- 9) Contreras-García, A., Burillo, G., Aliev, R., Bucio, E. *Radiation grafting of N,N'-dimethylacrylamide and N-isopropylacrylamide onto polypropylene films by two-step method*. *Radiat. Phys. Chem.* 2008; (77); 936–940.
- 10) Chu, L-Y., Zhu, J-H., Chen, W-M., Niitsuma, T., et al. *Effect of graft yield on the thermo-responsive permeability through porous membranes with plasma-grafted poly (N-isopropylacrylamide) gates*. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2003; (11); 269-275.
- 11) Chu, L-Y., Park, S-H., Yamaguchi, T., Nakao, S. *Preparation of thermoresponsive core-shell microcapsules with a porous membrane and poly(Nisopropylacrylamide) gates*. *J. Membrane Sci.* 200; (1192); 27-39.
- 12) Li, P.F., Xie, R., Jiang, J-C., Meng, T., et al.,. *Thermo-responsive gating membranes with controllable length and density of poly(N-isopropylacrylamide) chains grafted by ATRP method*. *J. Membrane Sci.* 2009; (337); 310–317.
- 13) Qiu, J., Wang, Z., Li, H., Xu, L., et al. *Adsorption of Cr (VI) using silica-based adsorbent prepared by radiation-induced grafting*. *J. Hazard Mater.* 2009; (166); 270–276.
- 14) Bucio E., Aliev R., Burillo G. *Radiation-grafting of dimethylamino ethylmethacrylate onto poly(propylene)*. *Radiat. Phys. Chem.* 1998; (52); 193-196.
- 15) Pinar Akkas Et al. *Radiation induced grafting of dimethylamino ethylmetacrilate onto PE/PP nonwoven fabric*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*.2007; (265); 202-207.



## BIBLIOGRAFÍA

---

- 16) Karppi J., Akerman S., Akerman K., Sundell A., Nyysönen K., Penttilä I.,  
*Adsorption of drugs onto a pH responsive poly(N,N-dimethyl aminoethylmethacrylate) grafted anion-exchange membrane in vitro.* Int. J. Pharm. 2007; (338); 7–14.
- 17) Kavakli, P.A., Kavakli, C., Seko, N., Tamada, M., Guven, O. *Radiation-induced grafting of dimethylaminoethylmethacrylate onto PEW nonwoven fabric.* Nucl. Instrum. Methods B 2007; (265); 204–207
- 18) Yan, Y., Yi, M., Zhai, M.L., Ha, H.F. *Adsorption of  $\text{ReO}_4^-$  ions on poly-DMAEMA hydrogel prepared by UV-induced polymerization.* React. Funct. Polym. 2004; (59); 149–154.
- 19) Loo-Teck, N., Hiroshi, N., Isao, K., Kumao, U. *Photocuring of stimulus responsive membranes for controlled-release of drugs having different molecular weights.* Radiat. Phys. Chem. 2005; (73); 117-123.
- 20) Mahdavinia, G. R., Pourjavadi, A., Hosseinzadeh, H., Zohuriaan, M. J. *Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly(acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt- and pH-responsiveness properties.* Eur. Polym. J. 2004; (40); 1399-1407.
- 21) Ian M. Campbell; *Introduction to Synthetic Polymers; Second Edition;* Oxford University Press 2003; (1); 1-77.
- 22) Y. Uyama, K. Kato, Y. Ikada; *Surface Modification of Polymers by Grafting; Advances in Polymer Science* 1998; (37); 1-39.
- 23) Joel R. Fried; *Polymer Science and Technology; Second Edition;* Prentice Hall Professional Technical Reference 2003; (1); 1-67.
- 24) Andrew B. Lowe and Charles L. McCormick; *Synthesis and Solution Properties of Zwitterionic Polymers;* Chem. Rev. 2002; (102); 4177-4189.
- 25) Patrickios C.S. and Yamasaki E. N.; *Polypeptide Aminoacid Composition and Isoelectric Point; 1A Closed Form Approximation;* Journal of Colloid Interface Science 1995; (175); 256-260.
- 26) D.J. Carswell; *Introduction to Nuclear Chemistry;* Elsevier Publishing 1967; (1); 20-46.
- 27) A. Charlesby; *Atomic Radiation and Polymers;* Pergamon Press 1960; (1); 25-47.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- 28) Manuel Navarrete y Luis Cabrera; Introducción al Estudio de los Radioisótopos; Segunda Edición; Universidad Nacional Autónoma de México 1993; (1); 141-183.
- 29) Chi-Ming Chan; Polymer Surface Modification and Characterization; Hanser Publishers 1994; (1); 193-222.
- 30) Ipsita Roy and Munichwar Nath Gupta; *Smart Polymeric Materials: Emerging Biochemical Applications*; Chemistry and Biology. 2003; (10); 1161-1171.
- 31) A. Bhattachayra and B.N. Misra; *Grafting: A Versatile means to Modify Polymers techniques, Factors and Applications*; Progress in Polymer Science. 2004; (29); 767-814.
- 32) Vivian T. Stannett; Section 2.2; *Copolymerization and Grafting; Radiation Grafting State of the Art*. Radiat. Phys. Chem. 1990; (35) (1-3); 82-87.
- 33) Mathot Vincent B. F. *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers* Hanser Publishers 1994; (1); 334-335.
- 34) Dirk Schmaljohann; *Thermo and pH Responsive Polymers in Drug Delivery*; Advanced Drug Delivery Reviews 2006; (58); 1655-1670.
- 35) H.P. Frank; *Polypropylene*; Gordon and Breach; Science Publishers; Polymer Monographs 1968; (1); 36-91.
- 36) H Iván Melendez- Ortiz y Emilio Bucio. *Radiation Synthesis of thermo pH responsive binary graft copolymer (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAAM by a two step method*. Polymer Bulletin. 2008; (61); 619-629.
- 37) Titau, G.A., Contreras-García, A., Bucio, E. *Surface modification by  $\gamma$ ray induced grafting of PDMAEMA/PEGMEMA onto PE films*. Radiat. Phys. Chem. 2009; (78); 485-488.
- 38) Jie Chen, et al. *Grafting Copolymerization of N, N´dimethylamino ethylmetacrilate (DMAEMA) onto preirradiated polypropylene films*. Radiation Physics and Chemistry 2007; (76); 1367-1370.
- 39) E. Adem Et al. *Surface Characterization of binary grafting AAc/NIPAAAM onto poly tetrafluoroethylene (PTFE)* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2005; (234); 471- 476.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- 40) Takahsi Aoki Et.al *Temperature-Responsive Interpenetrating Polymer Networks Constructed with Poly(acrylic acid) and Poly(N,N-dimethylacrylamide)*. *Macromolecules* 1994; (27); 947-952.
- 41) Dinesh K. and Alok R. Ray. Radiation induced, grafting of N N'-Dimethylaminoethylmetacrylate onto Chitosan films. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997; (66); 869-877.
- 42) P. Carreón et al. *Graft polymerization of N,N'dimethylamino ethylmetacrilate onto polycarbonates by the preirradiation method*. *Polymer Bulletin*. 1999; (43); 403-408.
- 43) Cunningham V. L. Poly (dimethylaminoethyl metacrylate and method of preparation US Patent 4; (129); 534.
- 44) A. Chapiro, Z Mankowski et al. *Greffage radio chimique de l'acrylonitrile dans la masse de films de PTFE*. *European Polymer Journal* 1981; (17); 1161.
- 45) Sanju Francis Et al. *Radiation Induced Grafting of diallyl dimethylammonium chloride onto acrylic acid grafted polyethylene*. *Radiation Physics and Chemistry*. 2009; (78); 42-47.
- 46) E. Bucio y G. Burillo. Radiation Grafting of pH and thermosensitive N. Isopropylacrilamide and acrylic acid onto PTFE films by two steps process.
- 47) Yessica Ramirez- Fuentes Et al. *Thermo and pH sensitive copolymer based on acrylic acid and N- Isopropylacrylamide. Grafted onto polypropylene*. *Polymer Bulletin*. 60; (2008); 79-87.
- 48) Inderjet Kaur et al. *Radiation induced graft- copolymerization of 2-Vinylpyridine and Styrene onto isotactic Polypropilene fiber*. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999; (73); 2959-2969.
- 49) Amr El Hag y Ali Said. *Radiation synthesis of interpolimer polyelectrolyte complex and its application as a carrier for colon specific drug delivery system*. *Biomaterials*. 2005; (26); 2733-2739.
- 50) Georges Staikos Et al. *Interpolymer complexes of Polyacrilamide and poly NIPAm whit Poly AAc: a comparative study*. *Polymer International*. 1996; (41); 345-350.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- 51) Bokias Et al. *Solution Properties and phase behavior of copolymers of acrylic acid with N-isopropylacrylamide: the importance of intrachain hydrogen bonding* . Polymer 2000; (41); 7399-7405.
- 52) Bruining M. J. Et al. *Biodegradable three dimensional networks of poly( dimethyl amino ethyl metacrylate. Synthesis Characterization and in vitro studies of structural degradation and cytotoxicity*. Biomaterials 2000; (21); 595-604.

# $\gamma$ -Ray-induced grafting of DMAEMA and AAc onto PP by two step method

G. M. Estrada-Villegas · J. Macossay ·  
E. Bucio

Received: 21 December 2009  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2010

**Abstract** Binary graft copolymerization of thermosensitive 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (DMAEMA) and pH sensitive acrylic acid (AAc) monomers onto polypropylene (PP) films was carried out by a two step method using a  $^{60}\text{Co}$  gamma radiation source. The PP film was initially modified by grafting of DMAEMA through a direct method. The DMAEMA-g-PP film obtained was then subjected to radiation grafting of AAc by the pre-irradiation method to give (DMAEMA-g-PP)-g-AAc. The optimal conditions, such as reaction time, reaction temperature, monomer concentration, and dose were studied. The grafted samples were verified by the FTIR-ATR spectroscopy and swelling; thermal properties were analyzed by DSC and TGA.

**Keywords** Grafting · 2-(Dimethylamino) ethyl methacrylate · Acrylic acid · Graft · Gamma radiation

## Introduction

Radiation cross-linking, copolymerization or graft polymerization techniques have many advantages over other conventional methods, such as chemical and photochemical processes [1–4]. Furthermore, radiation induced graft

polymerization is a convenient and powerful technique appropriate for modification of polymers. This methodology allows the introduction of specific chemical units for specific applications [5, 6]. ‘‘Intelligent’’ or smart polymers are stimuli-responsive materials that undergo volume changes in response to changes in temperature and pH. These unique characteristics are of great interest in drug delivery [7–9]. Thermo-responsive films exhibit changes with temperature variations and have the advantage of being easily manipulated to specific temperatures [10–12]. Tertiary and quaternary amino groups can be easily incorporated into various matrices. In particular, 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (DMAEMA) has been grafted into PE and PP by radiation [13–15] with the objective of utilizing the resulting materials for adsorption and separation of heavy metal ions [16, 17]. Moreover, the hydrogels prepared by radiation crosslinking of DMAEMA have displayed an excellent ability to absorb metal ions [18]. Polymeric hydrogels which are pH sensitive, such as poly(acrylic acid) (PAAc), display the property of promote drug released in acidic medium, while delivery in alkaline medium [19]. Many structural factors, such as charge, concentration and  $\text{pK}_a$  of the ionizable group, degree of ionization, crosslink density and hydrophilicity, influence the degree of swelling of ionic polymers, the chemical properties of the polymers [20].

## Experimental

### Materials

Polypropylene films (PP) from PEMEX, 60  $\mu\text{m}$  thickness and  $1 \times 5$  cm. in size were washed in methanol for 5 h followed by drying in a vacuum oven overnight to a

G. M. Estrada-Villegas · E. Bucio (✉)  
Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica,  
Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional  
Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria,  
04510 México, DF, Mexico  
e-mail: ebucio@nucleares.unam.mx

J. Macossay  
Department of Chemistry, University of Texas-Pan American,  
Edinburg, TX 78541, USA

constant weight. 2-(Dimethylamino) ethyl methacrylate (DMAEMA) was obtained from Aldrich Chemical Co. USA and was distilled under reduced pressure. Acrylic acid (AAc) was supplied from Aldrich and distilled under vacuum before use. Toluene and methanol were purchased from Baker and used as received.

### Graft polymerization

Grafting of DMAEMA onto PP (PP-g-DMAEMA) by direct method (Fig. 1) was achieved by placing a PP film in a previously weighed glass ampoule that contained a DMAEMA/toluene (1/1, v/v) solution (mutual method grafting). The ampoule was degassed by repeated freeze-thaw cycles (3 times per 20 min), sealed and then irradiated with a  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  source (Gamma Beam 651 PT, Nordion International) at an irradiation dose of 10 kGy and a dose rate of  $9.0 \text{ kGy h}^{-1}$ . The grafted films were extracted with toluene to remove homopolymer and residual monomer and then dried under reduced pressure. Grafting yield ( $Y_g$ ) was calculated by the equation:

$$Y_g (\%) = 100[(W_g - W_o)/W_o] \quad (1)$$

where  $W_g$  and  $W_o$  are the weights of the grafted and initial films, respectively. The previously grafted films (PP-g-DMAEMA) were pre-irradiated in air at a dose of 20 kGy. They were then combined with 7 mL of AAc (40% monomer concentration in aqueous solution) and were placed in glass ampoules. The system was deaerated by bubbling argon gas for 20 min, sealed, and placed in a water bath at a temperature of  $45^\circ\text{C}$ , with a reaction time that varied from 15 to 75 min. The grafted films were immersed in water between 24 and 72 h to extract the residual AAc monomer and homopolymer.

### Measurements

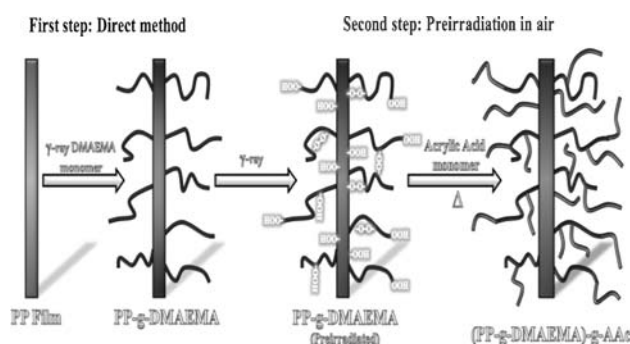
FTIR-ATR (attenuated total reflection) spectra were taken using a Perkin-Elmer Spectrum 100 spectrometer (Perkin

Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT) with 16 scans. Thermal decomposition of samples was determined in a nitrogen atmosphere between 25 and  $800^\circ\text{C}$  at heating rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  by using a TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE). Differential scanning calorimetry (DSC) studies for the determination of thermodynamic transitions was carried out under a nitrogen atmosphere by using a DSC 2010 calorimeter (TA Instruments, USA) from 25 to  $250^\circ\text{C}$  at heating rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . For determination of equilibrium water absorbency, the samples were immersed into distilled water for different periods of time. The excess of solution on the copolymer films was removed with filter paper, and the swollen samples were weighed. The swelling percent was determined by the equation: Swelling (%) =  $[(W_s - W_d)/W_d] \times 100$ ; where  $W_s$  and  $W_d$  are weights of the swollen and initial films respectively.

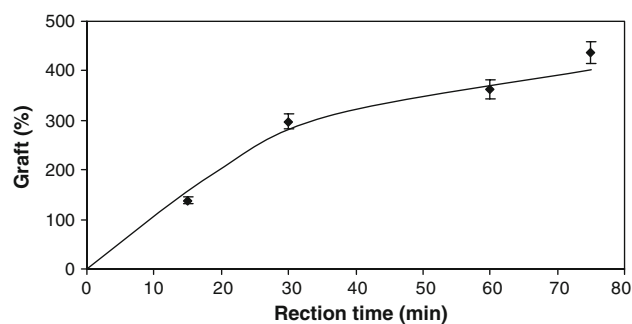
## Results and discussion

The grafting percentage of AAc onto PP-g-DMAEMA as a function of reaction time is shown in Fig. 2, where it can be observed that the percentage of grafting initially increased exponentially. The explanation of this effect lies on the fact that during the reaction, peroxides and hydroperoxides were reacting with AAc to promote grafting. However, after 70 min. of reaction, most of the AAc monomer was consumed and grafting reached a plateau, since there were not significant amounts of monomer remaining to continue adding to the chain.

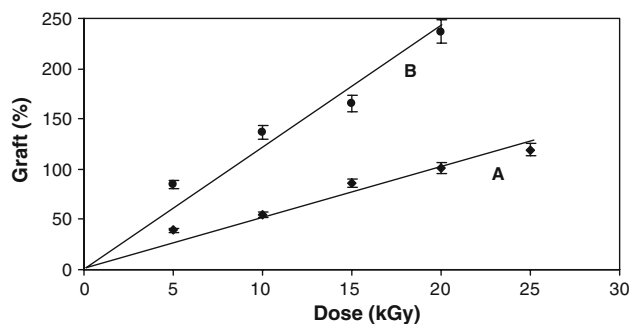
Figure 3 shows the percentage of AAc grafted onto PP-g-DMAEMA samples as a function of dose at 30 and 40% monomer concentrations; samples were pre-irradiated at 25 kGy. The grafting yield increases with dose applied to the sample in a linear trend for both monomer concentrations as has been observed in several grafting systems [4]. This result indicates that higher doses increase the



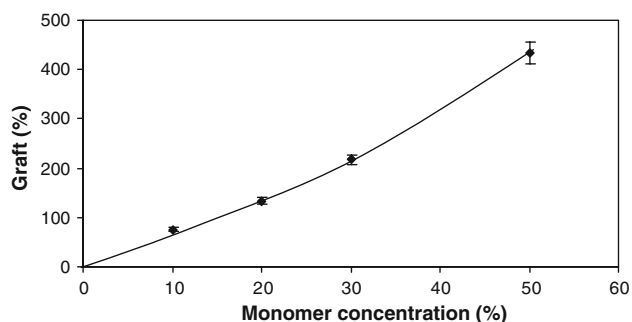
**Fig. 1** Schematic illustration of radiation-grafting, obtain by two step method



**Fig. 2** Evolution of the grafting yield of PAAc onto pre-irradiated PP-g-DMAEMA about 100% graft for increasing reaction times; at  $45^\circ\text{C}$ , absorbed dose 20 kGy, and monomer concentration of AAc 40%



**Fig. 3** Effect of irradiation dose of the grafting yield of PAAc onto pre-irradiated PP-g-DMAEMA about 100% graft at different monomer concentration, 30% (a) and 40% (b). Reaction time: 30 min, reaction temperature 45 °C

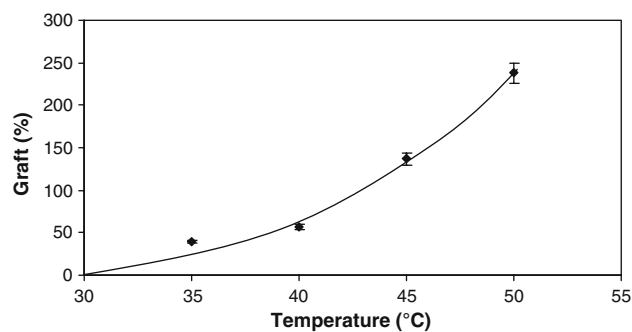


**Fig. 4** Dependence of the grafting yield of AAc onto pre-irradiated PP-g-DMAEMA around 100% graft for increasing monomer concentration; absorbed dose 20 kGy, reaction time 45 min, and reaction temperature 45 °C

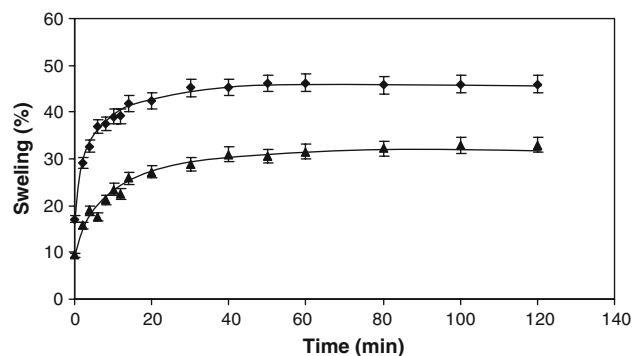
number of peroxide and hydroperoxide radicals onto the PP-g-DMAEMA, which promote PAAc grafting.

The effect of monomer concentration on the grafting was examined and is shown in Fig. 4. This data set shows that the percentage of grafting is a function of the AAc concentration, showing that the kinetics of graft formation depends on reaction time, concentration of peroxides, hydroperoxides, and the concentration of monomer to graft. Furthermore, grafting follows a linear function up to a monomer concentration of approximately 27%. However, there is a subtle exponential increase above this monomer concentration, which may suggest addition of AAc at different sites causing branching.

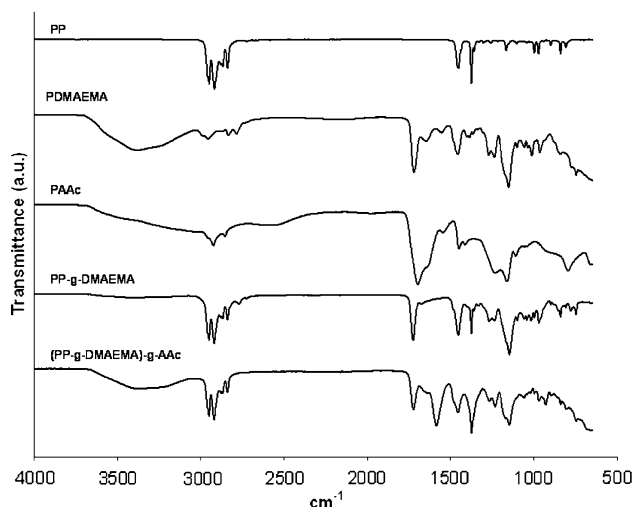
Figure 5 shows the grafting percentage as a function of reaction temperature. An exponential curve is observed, which suggests that higher temperatures increased graft chain mobility, which in turn promoted the diffusion of the monomer within the material and resulted in higher grafting percentage; it should be noted that each of the films increased its size in length from 5 cm up to about 7.5 cm depending on the graft, meaning that the polymerization took place not only on the surface of PP-g-DMAEMA chains but also in the bulk of the film.



**Fig. 5** Effect of temperature on the degree of grafting of PAAc onto pre-irradiated PP-g-DMAEMA about 100% graft; dose 20 kGy, reaction time 45 min, and monomer concentration of AAc 40%



**Fig. 6** Swelling kinetics of PP films with (PP-g-DMAEMA)-g-AAc graft contents of 120% (triangle) and 430% (diamond) immersed in water at 25 °C



**Fig. 7** FT-IR spectra of PP, PDMAEMA, PAAc, PP-g-DMAEMA, and (PP-g-DMAEMA)-g-AAc

In order to determine the water absorption equilibrium, samples were immersed into distilled water for different time periods. After the desired absorption time was reached, excess water was wiped off using filter paper and the swollen films were weighed. The swelling ratio of the

**Table 1** Thermal properties of polypropylene and modified polypropylenes

Sample	TGA (°C) (10 wt.% loss)	%Char yield (600 °C)*	Tg (°C) (1st heating)*	Tm (°C) (1st heating)*
PP film	450	2	–	159
PDMAEMA	318	7	110	–
PAAc	290	16	125	–
PP-g-DMAEMA	325	3	–	172
(PP-g-DMAEMA)-g-AAc	295	5	–	162

\* 10 °C/min

samples was calculated by using Eq. 2, and the swelling kinetics of the various (PP-g-DMAEMA)-g-AAc films immersed in water at 25 °C are presented in Fig. 6. The results clearly indicate that higher grafting of DMAEMA and AAc into the PP film yields an increased capability of the material to absorb larger amounts of water. Further, the absorption kinetics follows an exponential curve with maximum absorption occurring around 40 min. regardless of the grafting percentage (120 vs. 430%). Therefore, the amount of water absorbed is a function of the different grafting percentages, but the kinetics of the process is independent of this variable.

Figure 7 shows the infrared spectra of the different materials investigated in this study. PP film shows the characteristic bands of at 3000  $\text{cm}^{-1}$  for methyl and methylene groups, confirming the presence of these structures around 1500  $\text{cm}^{-1}$ . The PDMAEMA shows the 3000  $\text{cm}^{-1}$  vibrations corresponding to methyl groups along with the 1750  $\text{cm}^{-1}$  band corresponding to the ester carbonyl group. The PAAc was presented a small bump around 3200  $\text{cm}^{-1}$  for the carboxylic acid –OH group is observed. Further, the absorption for this group is relatively weak and broad due to the characteristic hydrogen bonding present in carboxylic acids, which promotes dimer formation. In addition, the 1620  $\text{cm}^{-1}$  band for an acid carbonyl group is observed. The DMAEMA onto PP corresponds to a PP-g-DMAEMA graft, where the characteristic bands of PP at 3000  $\text{cm}^{-1}$  and the carbonyl at 1750  $\text{cm}^{-1}$  for PDMAEMA are present. Spectrum corresponds to the double graft and shows a widened band above 3000  $\text{cm}^{-1}$  from the carboxylic acid group of PAAc. The characteristic bands of PP at 3000  $\text{cm}^{-1}$  are also present and a widened carbonyl band due to the presence of two different carbonyl groups from both monomers are observed.

Thermal characterization of the samples was determined by TGA (obtained at 10 wt.% loss) and DSC (Table 1). The PP film exhibited good thermal stability (10 wt.% loss at 450 °C). However, grafting this material with PDMAEMA caused lower thermal stability (10 wt.% loss at 325 °C). The formation of the binary graft copolymer (PP-DMAEMA)-g-AAc further decreased the thermal stability (10 wt.% loss at 295 °C). The glass transition temperatures

(Tg) of PDMAEMA and PAAc were found at 110 and 125 °C respectively, while the melting point, Tm for PP was 159 °C. This melting point was increased to 172 °C by grafting DMAEMA, but decreased slightly to 162 °C after AAc grafting.

## Conclusions

A new thermosensitive grafted compositions of (PP-g-DMAEMA)-g-AAc have been prepared by the induced graft polymerization by two-step method. Results obtained demonstrate that graft percentage was a function of absorbed dose, reaction time, reaction temperature, and monomer concentration. Further, higher graft percentage increases the capability of the system to absorb water; while swelling kinetics demonstrates that the water absorption process is independent of the graft amount. The FT-IR spectrum shows the characteristic bands of PDMAEMA and the PAAc in the graft which confirms the covalent binding of these to the PP matrix. Thermal characterization shows that the thermal stability for the graft copolymer is acceptable.

**Acknowledgements** The authors wish to express their thanks to B. Leal and F. García from ICN-UNAM, for technical assistance. This work was supported by DGAPA-UNAM Grant IN200208.

## References

- Meléndez-Ortiz HI, Bucio E, Burillo G (2009) *Radiat Phys Chem* 78:1–7
- Huiliang W, Wenxiu C (2006) *Radiat Phys chem* 75:138–148
- Palacios O, Aliev R, Burillo G (2003) *Polym Bull* 51:191–197
- Bucio E, Burillo G, Adem E, Coqueret X (2005) *Macromol Mater Eng* 290:745–752
- Gupta B, Muzyyan N, Saxena S, et al (2008) *Radiat Phys chem* 77:42–48
- Fujiwara K (2007) *Nucl Instrum Methods B* 265:150–155
- Fu-Jian X, En-Tang K, Koon-Gee N (2006) *Biomaterials* 27:2787–2797
- Hoffman AS (2006) 2000. *Clin Chem* 46:1478–1486
- Contreras-García A, Burillo G, Aliev R, Bucio E (2008) *Radiat Phys chem* 77:936–940
- Chu L-Y, Park S-H, Yamaguchi T, Nakao S (2001) *J Membrane Sci* 192:27–39



11. Chu L-Y, Zhu J-H, Chen W-M, Niitsuma T, et al (2003) *Chin J Chem Eng* 11:269–275
12. Li PF, Xie R, Jiang J-C, Meng T, et al (2009) *J Membrane Sci* 337:310–317
13. Qiu J, Wang Z, Li H, Xu L, et al (2009) *J Hazard Mater* 166:270–276
14. Bucio E, Aliev R, Burillo G (1998) *Radiat Phys chem* 52:193–196
15. Titaux GA, Contreras-García A, Bucio E (2009) *Radiat Phys chem* 78:485–488
16. Karppi J, Akerman S, Akerman K, Sundell A, Nyysönen K, Penttilä I (2007) *Int J Pharm* 338:7–14
17. Kavakli PA, Kavakli C, Seko N, Tamada M, Guven O (2007) *Nucl Instrum Methods B* 265:204–207
18. Yan Y, Yi M, Zhai ML, Ha HF (2004) *React Funct Polym* 59:149–154
19. Loo-Teck N, Hiroshi N, Isao K, Kumao U (2005) *Radiat Phys chem* 73:117–123
20. Mahdavinia GR, Pourjavadi A, Hosseinzadeh H, Zohuriaan MJ (2004) *Eur Polym J* 40:1399–1407