



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**MODIFICACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIPROPILENO CON  
GLICIDIL METACRILATO MEDIANTE RADIACIÓN GAMMA  
PARA OBTENER SUPERFICIES RICAS EN AMINAS**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**ERIKA PÉREZ VEGA**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX**

**2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** PROFESOR: JUAN MAUEL NAVARRETE TEJERO  
**VOCAL:** PROFESOR: SOFÍA GULLERMINA BURILLO AMEZCUA  
**SECRETARIO:** PROFESOR: ALEJANDRA ORTEGA ARAMBURU  
**1er. SUPLENTE:** PROFESOR: EDUARDO VIVALDO LIMA  
**2° SUPLENTE:** PROFESOR: MIGUEL ÁNGEL ZÚÑIGA PÉREZ

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO DE QUÍMICA DE RADIACIONES EN MACROMOLÉCULAS,  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

Dra. ALEJANDRA ORTEGA ARAMBURU \_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE:**

ERIKA PÉREZ VEGA \_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), que se ha convertido en mi segundo hogar durante tantos años, dándome la oportunidad de recibir la mejor educación para mi formación profesional y personal, a través de los mejores profesores que forman parte de esta universidad. Así mismo, agradezco a la Facultad de Química por todos los conocimientos adquiridos y los retos que aprendí a superar gracias a ella.

Al Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) por permitir que se llevara a cabo este proyecto.

A DGAPA- PAPIIT por el financiamiento otorgado al proyecto IN200116.

A la Dra. Alejandra Ortega Aramburu, por darme la oportunidad de realizar este trabajo de tesis bajo su asesoría, brindándome su confianza, ayuda y paciencia, además de transmitirme valiosos conocimientos para mi formación.

A los miembros del jurado por su amabilidad y tomarse el tiempo para revisar este trabajo.

A la Dra. Guillermina Burillo y al Dr. Emilio Bucio, por permitirme formar parte de su grupo de trabajo, por las enseñanzas que me transmitieron y los momentos agradables durante mi estancia en el laboratorio de Macromoléculas.

Al M. en C. Benjamín Leal y al Fis. Francisco García de la unidad de irradiación del ICN por el apoyo técnico para realizar la parte experimental de este proyecto.



## Contenido

<b>1. Introducción.....</b>	<b>8</b>
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>11</b>
2.1 Objetivo General .....	11
2.2 Objetivos particulares.....	11
<b>3. Hipótesis .....</b>	<b>12</b>
<b>4. Antecedentes.....</b>	<b>13</b>
4.1 <i>Polímeros</i> .....	13
4.2 <i>Clasificación de los polímeros</i> .....	13
4.2.1 Clasificación de polímeros por su origen .....	13
4.2.1.1 Polímeros naturales.....	13
4.2.1.2 Polímeros sintéticos .....	14
4.2.2 Clasificación de polímeros por su comportamiento térmico .....	14
4.2.2.1 Termoplásticos .....	14
4.2.2.2 Termoestables.....	14
4.2.3 Clasificación de polímeros por las unidades monoméricas que los conforman .....	15
4.2.3.1 Homopolímero .....	15
4.2.3.1 Copolímero.....	15
4.2.4 Clasificación de polímeros por su composición y estructura .....	15
4.2.4.1 Polímeros de condensación.....	15
4.2.4.2 Polímeros de adición .....	15
4.2.4.3 Polímeros lineales, ramificados, entrecruzados y reticulados .....	16
4.2.5 Clasificación de polímeros por su mecanismo de polimerización .....	17
4.2.5.1 Polimerización por pasos.....	17
4.2.5.2 Polimerización en cadena.....	17
4.3 <i>Copolímeros</i> .....	18
4.3.1 Copolímeros al azar .....	18
4.3.2 Copolímeros alternados .....	18
4.3.4 Copolímeros en bloque .....	19
4.3.5 Copolímeros de injerto.....	19
4.4 <i>Química de Radiaciones</i> .....	19
4.5 <i>Radiación</i> .....	19



4.6 Radiactividad .....	20
4.7 Radiación ionizante.....	20
4.8 Tipos de radiaciones .....	21
4.8.1 Partículas $\alpha$ .....	21
4.8.2 Partículas $\beta$ .....	21
4.8.3 Neutrones.....	22
4.8.4 Rayos $\gamma$ .....	23
4.9 Interacción de los rayos $\gamma$ con la materia.....	24
4.9.1 Efecto fotoeléctrico.....	24
4.9.2 Efecto Compton.....	25
4.9.3 Producción de pares.....	26
4.10 Síntesis de copolímeros de injerto mediante radiación ionizante.....	27
4.11 Métodos de injerto mediante radiación gamma.....	27
4.11.1 Método por preirradiación.....	28
4.11.2 Método por peroxidación o preirradiación oxidativa.....	28
4.11.3 Método directo .....	29
4.12 Parámetros que controlan la copolimerización por injerto .....	30
4.12.1 Dosis de irradiación e intensidad de dosis.....	30
4.12.2 Naturaleza y concentración del monómero .....	30
4.12.3 Temperatura.....	31
4.12.4 Disolvente.....	31
4.13 Modificación de superficies poliméricas.....	32
4.14 Polipropileno.....	33
4.14.1 Copolimerización de injerto del polipropileno .....	34
4.15 Glicidil metacrilato.....	36
4.15.1 Reacciones de apertura de los anillos epóxidos .....	37
4.16 Técnicas de caracterización .....	41
4.16.1 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).....	41
4.16.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	42
4.16.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	43
4.16.4 Ángulo de contacto .....	46
4.16.5 Hinchamiento límite.....	46



<b>5. Desarrollo experimental</b> .....	<b>48</b>
5.1 <i>Reactivos y materiales</i> .....	<b>48</b>
5.1.1 Matriz polimérica .....	48
5.1.2 Monómero .....	48
5.1.3 Reactivos para la incorporación de grupos amino.....	49
5.1.4 Disolventes .....	51
5.1.4 Equipo de radiación.....	52
5.2 <i>Síntesis del copolímero de injerto PP-g-GMA por el método de preirradiación oxidativa</i> .....	<b>53</b>
5.2.1 Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de injerto .....	55
5.2.2 Influencia de la temperatura en el porcentaje de injerto.....	55
5.2.3 Influencia de la concentración del monómero en el porcentaje de injerto.....	56
5.2.4 Influencia de la dosis en el porcentaje de injerto .....	56
5.3 <i>Síntesis del copolímero de injerto PP-g-GMA por método directo</i> .....	<b>56</b>
5.3.1 Influencia del disolvente y la dosis de radiación en el porcentaje de injerto .....	58
5.3.2 Influencia de la concentración del monómero en el porcentaje de injerto.....	58
5.4 <i>Incorporación de los grupos amino al copolímero de injerto PP-g-GMA</i> .....	<b>58</b>
5.4.1 Variación de parámetros .....	59
5.6 <i>Caracterización del material</i> .....	<b>59</b>
5.6.1 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).....	59
5.6.2 Ángulo de contacto .....	60
5.6.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	62
5.6.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	64
<b>6. Resultados y discusión</b> .....	<b>65</b>
6.1 <i>Síntesis del copolímero de injerto PP-g-GMA por método de preirradiación oxidativa</i> .....	<b>65</b>
6.1.1 Influencia de la dosis de radiación en el porcentaje de injerto para el copolímero PP-g-GMA por método de preirradiación oxidativa.....	66
6.1.2 Influencia de la concentración de monómero en el porcentaje de injerto para el copolímero PP-g-GMA por método de preirradiación oxidativa .....	67
6.1.3 Influencia de la temperatura en el porcentaje de injerto para el copolímero PP-g-GMA por método de preirradiación oxidativa .....	68
6.1.4 Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de injerto para el copolímero PP-g-GMA por método de preirradiación oxidativa.....	69
6.2 <i>Síntesis del copolímero de injerto PP-g-GMA por método directo</i> .....	<b>71</b>



---

6.2.1 Influencia de la dosis de radiación y disolvente para el copolímero PP-g-GMA por método directo .....	72
6.2.2 Influencia de la concentración de monómero para el copolímero PP-g-GMA por método directo .....	73
6.3 <i>Incorporación de los grupos amino al copolímero de injerto PP-g-GMA</i> .....	75
6.3.1 Rendimiento de reacción .....	77
6.4 <i>Caracterización del material</i> .....	79
6.4.1 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) .....	79
6.4.2 Ángulo de contacto .....	84
6.4.3 Hinchamiento límite .....	86
6.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	88
6.4.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	92
<b>7. Conclusiones</b> .....	<b>94</b>
<b>8. Referencias</b> .....	<b>96</b>



# 1. Introducción

---

Es ampliamente aceptado que las propiedades superficiales de los biomateriales poliméricos (humectabilidad, biocompatibilidad, adhesión, carga eléctrica, etc.) son vitales para que las aplicaciones a las que serán sometidas sean exitosas. Por lo tanto, la necesidad de controlar las características de la superficie ha ido aumentando (Safrany, 2002).

También es sabido que las biomoléculas no se pueden adherir sobre superficies hidrofóbicas; sin embargo, si las superficies son modificadas para volverlas hidrofílicas, esto ayuda a promover la adhesión. La modificación de superficies poliméricas puede realizarse incorporando diferentes grupos funcionales a la superficie. Los grupos amino (-NH<sub>2</sub>) e hidroxilos (-OH) son de los más importantes para la adhesión de muchas clases de proteínas y células (Shard et. al., 2004).

La copolimerización de injerto es uno de los métodos más prometedores y atractivos para introducir una gran variedad de grupos funcionales a una superficie polimérica. Se puede llevar a cabo por diferentes procesos, uno de ellos es el injerto iniciado por métodos químicos (llevados a cabo por vía radicalaria o iónica), aunque también existen otros tipos de injerto como el fotoquímico, enzimático, inducido por plasma y por radiación (Battacharya y Misra, 2004).

El método de injerto por radiación, se basa en el uso de radiación ionizante de alta energía para inducir cambios químicos en los sistemas irradiados. Dado que la radiación electromagnética y de partículas de alta energía exhiben propiedades de penetración e intensidades controladas, son especialmente adecuadas para la síntesis y modificación de materiales poliméricos, sin la necesidad de utilizar aditivos tóxicos (Safrany, 2002).



Una de las rutas de modificación es la polimerización por plasma de aminas orgánicas, en particular la alilamina (Shard et. al., 2004). La alilamina polimerizada ha sido una de las más utilizadas para mejorar la unión de macromoléculas cargadas negativamente como el ADN, polisacáridos y polietilenglicol, vía acoplamiento de grupos imino, como substrato de células neuronales y para mejorar la sensibilidad de ensayos basados en anticuerpos (base de Schiff). Sin embargo, se ha observado que la modificación superficial por plasmas forma sistemas parcialmente solubles en agua, debido a que se obtienen muchos oligómeros solubles en disolventes polares, además la formación de radicales libres intervienen en la incorporación de oxígeno (envejecimiento) al ponerse en contacto con aire (Shanmugaraj, 2006).

Otra posible alternativa para modificar una superficie es mediante radiación gamma, el cual es un método eficaz e importante para la modificación de polímeros en general, y es usado principalmente para la obtención de polímeros funcionalizados. Este método permite cambiar las propiedades del polímero base, injertando monómeros con grupos funcionales tales como las aminas primarias (alilamina) y/o secundarias (acrilamidas y sus derivados). Otra alternativa es injertar en las superficies poliméricas monómeros que posteriormente se hagan reaccionar para obtener una superficie rica en aminas; por ejemplo, se puede injertar cloruro de acrililoilo, el cual puede reaccionar con diaminas como la hidrazina, etilendiamina o hexanodiamina para obtener grupos amino primarias. En consecuencia, mediante un sólo polímero reactivo sería posible obtener una variedad de materiales diferentes con características conseguidas por el reactivo modificador.

El glicidil metacrilato (GMA), es un monómero reactivo que puede ser injertado sobre superficies poliméricas y posteriormente introducirles diferentes grupos funcionales mediante la apertura del anillo epóxido (Benaglia *et al.*, 2013).



El polipropileno (PP) es uno de los polímeros termoplásticos más atractivos debido a su coste de producción barato, excelentes propiedades mecánicas y amplias aplicaciones, como dispositivos biomédicos, envases de alimentos, absorbentes, toallitas, filtros o separadores de baterías (Abiona y Osinkolu, 2010).

En este trabajo se sintetizó un copolímero de injerto utilizando glicidil metacrilato y polipropileno, mediante radiación gamma. Posteriormente, dicho copolímero se sometió a una reacción nucleofílica con diferentes diaminas para abrir el anillo epóxido y así obtener una superficie rica en aminas primarias, que puede tener potenciales aplicaciones como substrato para crecimiento celular. Las superficies ricas en aminas tienen gran influencia en la adsorción de proteínas y en la adhesión celular, ya que proveen sitios para la inmovilización de biomoléculas.



## 2. Objetivos

---

### 2.1 Objetivo General

Modificar películas de polipropileno (PP) para obtener una superficie rica en aminas mediante la síntesis de un copolímero de injerto por medio de radiación gamma, utilizando como monómero el glicidil metacrilato (GMA), el cual contiene un grupo epóxido que posteriormente se hará reaccionar con diferentes diaminas (Etilendiamina, Hidrazina y Dietilentiaramina).

### 2.2 Objetivos particulares

- ✓ Realizar la síntesis del copolímero de injerto de glicidil metacrilato sobre polipropileno (*PP-g-GMA*) mediante radiación gamma, utilizando el método de pre-irradiación oxidativa y el método directo.
- ✓ Estudiar los parámetros que influyen sobre el porcentaje de injerto que se obtiene por ambos métodos, como son la dosis de radiación, disolvente, concentración del monómero, temperatura y tiempo de reacción.
- ✓ Encontrar las condiciones óptimas para llevar a cabo las reacciones de sustitución con las diferentes aminas seleccionadas, haciendo una variación en los parámetros que la afectan (Disolvente, tiempo de reacción y temperatura).
- ✓ Caracterizar el material modificado por las técnicas de espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), ángulo de contacto, hinchamiento límite, análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).



---

### 3. Hipótesis

---

Se obtendrá el copolímero de injerto (*PP-g-GMA*) por medio de radiación gamma, variando diferentes parámetros hasta encontrar las condiciones óptimas de síntesis. Posteriormente, los copolímeros se modificarán para obtener aminas primarias en la superficie mediante una reacción nucleofílica de apertura del epóxido utilizando diferentes aminas.



---

## 4. Antecedentes

---

### 4.1 Polímeros

Los polímeros son macromoléculas constituidas por la combinación de un gran número de moléculas más pequeñas. Las moléculas pequeñas que se combinan entre sí para formar el polímero son denominadas monómeros, y las reacciones por las que se unen son llamadas polimerizaciones (O dian, 2004). El término polímero se reserva para aquellas sustancias cuyas estructuras están formadas por un número suficientemente elevado de unidades monoméricas, para dar pesos moleculares del orden de varios millares. Cuando el grado de polimerización es pequeño y conocido con exactitud, se utilizan los términos de dímero, trímero, y así sucesivamente (Geissman, 1973).

### 4.2 Clasificación de los polímeros

Existen diferentes clasificaciones posibles para los materiales poliméricos, ya sea por su origen, respuesta térmica, formación, estructura y tacticidad. Durante el desarrollo de la ciencia de los polímeros, dos tipos de clasificación han sido usados comúnmente. Una clasificación se basa en la estructura del polímero y se divide en polímeros de condensación y polímeros de adición; la otra clasificación está basada en el mecanismo de polimerización y se divide en polimerización por pasos y polimerización en cadena (O dian, 2004).

#### 4.2.1 Clasificación de polímeros por su origen

##### 4.2.1.1 Polímeros naturales

Los polímeros naturales son aquellos que se encuentran en la naturaleza, dentro de esta clasificación también se encuentran las proteínas, la celulosa, el almidón e incluso el ADN.



#### 4.2.1.2 *Polímeros sintéticos*

Por otra parte, los polímeros sintéticos son creados por el hombre para un fin en específico, generalmente son obtenidos a partir del petróleo. Existe una gran variedad de este tipo de polímeros dependiendo de la sustancia de partida y el proceso de síntesis empleado, algunos ejemplos son el nylon, polietileno, poliestireno, polipropileno y el teflón.

#### 4.2.2 **Clasificación de polímeros por su comportamiento térmico**

Los polímeros se pueden clasificar en termoplásticos y termoestables de acuerdo a su comportamiento con el aumento de la temperatura.

##### 4.2.2.1 *Termoplásticos*

Los termoplásticos se definen como polímeros que pueden ser ablandados o fundidos mediante calentamiento para adoptar una nueva forma y regresan a un estado sólido cuando son enfriados. Entre los polímeros termoplásticos más utilizados comúnmente se encuentran el polietileno, poliestireno, polipropileno, policloruro de vinilo, poliamida, policarbonato, poli(etilentereftalato), poli(butilentereftalato) y el poli(metil metacrilato) (Scaffaro y Botta, 2014). Para los termoplásticos, la temperatura de transformación se encuentra por encima de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). La temperatura de transición vítrea es la temperatura a la cual un polímero pasa de un estado vítreo a uno más elástico al calentarse.

##### 4.2.2.2 *Termoestables*

Los polímeros termoestables obtienen dureza de forma permanente durante el proceso de formación y no se ablandan al calentarse (Callister, 1996), es decir, solamente son blandos al ser sintetizados por primera vez. Por lo tanto, después de ser enfriados no pueden cambiar de forma para transformaciones posteriores.



### **4.2.3 Clasificación de polímeros por las unidades monoméricas que los conforman**

#### **4.2.3.1 Homopolímero**

Se denomina homopolímero cuando en una estructura polimérica todas las unidades de repetición a lo largo de una cadena son del mismo tipo.



**Figura 1.** Representación esquemática de un homopolímero.

#### **4.2.3.1 Copolímero**

Se usa ese término cuando la cadena está compuesta por dos o más unidades repetitivas.



**Figura 2.** Representación esquemática de un copolímero.

### **4.2.4 Clasificación de polímeros por su composición y estructura**

#### **4.2.4.1 Polímeros de condensación**

En los polímeros de condensación, el producto policondensado se forma por la pérdida de una molécula pequeña, usualmente agua, entre las unidades monoméricas y, por tanto, la composición empírica del polímero difiere de la del monómero.

#### **4.2.4.2 Polímeros de adición**

Para el caso de los polímeros de adición, los compuestos monoméricos se combinan para dar como producto un compuesto polimérico. En este tipo de polimerización no se elimina ningún fragmento pequeño, y el polímero tiene la misma composición empírica que el monómero (Geissman, 1973).

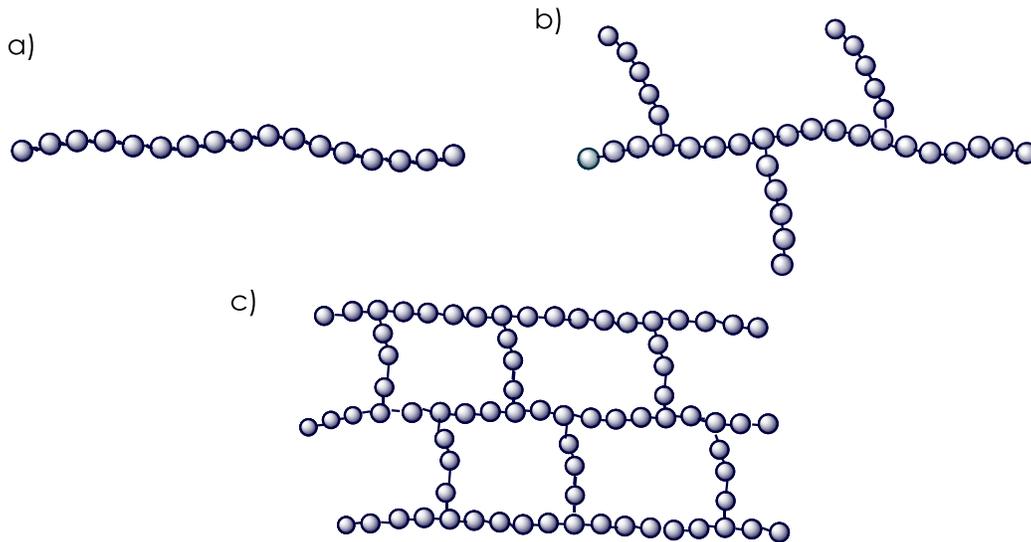


#### 4.2.4.3 Polímeros lineales, ramificados, entrecruzados y reticulados

Los polímeros pueden ser clasificados como lineales, ramificados, o polímeros reticulados dependiendo de su estructura.

En los polímeros lineales las unidades monoméricas se unen unas a otras formando cadenas sencillas. Estas largas cadenas son flexibles y pueden unirse entre sí por fuerzas de Van der Waals. En el caso de los polímeros ramificados, la cadena principal de dicho polímero está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias. Las ramas que forman parte de la cadena molecular principal, son el resultado de las reacciones locales que ocurren durante la síntesis del polímero (Callister, 1996).

En los polímeros entrecruzados, cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes. El entrecruzamiento se realiza durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a temperaturas elevadas. Las unidades monoméricas trifuncionales que tienen tres enlaces covalentes activos, forman redes tridimensionales en lugar de las cadenas lineales generales por las unidades monoméricas bifuncionales. Los polímeros compuestos por unidades trifuncionales se denominan polímeros reticulados. La reticulación puede producirse durante el proceso de polimerización mediante el uso de monómeros apropiados. También puede llevarse a cabo después de la polimerización por varias reacciones químicas. Además, las reticulaciones entre las cadenas de polímero, pueden ser de diferentes longitudes dependiendo del método de reticulación y condiciones específicas empleadas (Odián, 2004).



**Figura 3.** Clasificación de polímeros: Representación esquemática de acuerdo a su estructura molecular a) Lineal b) Ramificada c) Entrecruzada.

#### **4.2.5 Clasificación de polímeros por su mecanismo de polimerización**

##### *4.2.5.1 Polimerización por pasos*

La polimerización de condensación o de reacción por etapas es por completo análoga a la condensación en los compuestos de bajo peso molecular. En la formación del polímero, una reacción de condensación tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la eliminación de una molécula pequeña como el agua. La reacción continúa hasta que casi la totalidad de uno de los reactivos ha sido utilizada; se establece un equilibrio que puede desplazarse a voluntad a altas temperaturas controlando las cantidades de los reactivos con los productos (Billmeyer, 1984).

##### *4.2.5.2 Polimerización en cadena*

La polimerización de adición o de reacción en cadena implica reacciones en cadena en las que el propagador de la cadena puede ser un ion o una sustancia con un electrón desapareado llamado radical libre. Un radical libre se forma usualmente por la descomposición de un material relativamente inestable llamado iniciador (Billmeyer, 1984).



### 4.3 Copolímeros

Los químicos en polímeros están continuamente buscando materiales nuevos que sean fáciles de sintetizar y económicos de fabricar, con propiedades mejoradas o mejores combinaciones de dichas propiedades ofrecidas por los homopolímeros. Uno de los grupos de materiales que cuentan con las características mencionadas es el de los copolímeros (Callister, 1996).

Un copolímero está compuesto de dos o más unidades monoméricas con diferentes enlaces para crear una cadena de polímero. Por lo tanto, es posible obtener diferentes tipos de secuencias de las cadenas, dependiendo del tipo de copolimerización.

#### 4.3.1 Copolímeros al azar

Se les denomina así cuando la unidad monomérica A y la unidad monomérica B están distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena.



● Unidad monomérica A   ● Unidad monomérica B

**Figura 4.** Representación de un copolímero al azar.

#### 4.3.2 Copolímeros alternados

Las dos unidades monoméricas se van alternando en las posiciones de la cadena.



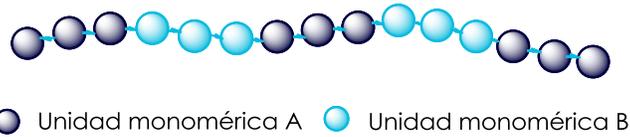
● Unidad monomérica A   ● Unidad monomérica B

**Figura 5.** Representación de un copolímero alternado.



#### 4.3.4 Copolímeros en bloque

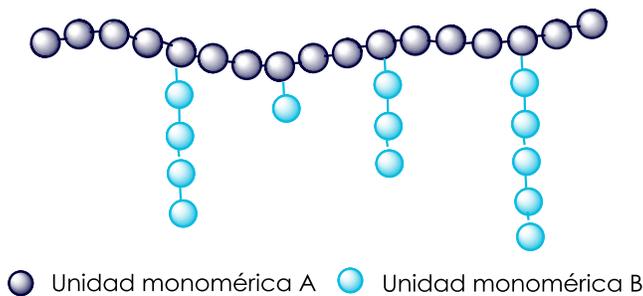
Las unidades monoméricas repetidas se unen en un grupo localizándose a lo largo de la cadena.



**Figura 6.** Representación de un copolímero en bloque.

#### 4.3.5 Copolímeros de injerto

Son ramificaciones unidas a la cadena principal que está formada por un solo tipo de unidad monomérica, mientras todas las cadenas laterales están constituidas por otro tipo de unidad monomérica.



**Figura 7.** Representación de un copolímero de injerto.

### 4.4 Química de Radiaciones

La química de radiaciones es el estudio del cambio químico en los materiales inducido por radiación de alta energía (Adamson, 1979), utilizando la radiación como un iniciador de las reacciones químicas.

### 4.5 Radiación

La radiación es el transporte o la propagación de energía en forma de partículas u ondas. Si la radiación es debida a fuerzas eléctricas o magnéticas se llama radiación electromagnética. Sin embargo, la materia también puede emitir otras formas de radiación.



#### **4.6 Radiactividad**

En la naturaleza, la gran mayoría de los núcleos atómicos son estables y se mantienen inalterados en el tiempo; sin embargo, se dice que la materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subatómicas, o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar un intercambio de energía al mismo tiempo. Estos núcleos inestables son conocidos como radionúclidos o radioisótopos.

El proceso de degradación por el cual los núcleos emiten partículas o radiación electromagnética perdiendo masa o pura energía, y convirtiéndose en algún otro elemento en el primer caso o el mismo elemento en otro estado de energía en el segundo, es conocido como decaimiento radiactivo. Este es un proceso espontáneo y al azar, independientemente de factores externos. La probabilidad de que un núcleo radiactivo particular emita partículas o radiación electromagnética en la unidad de tiempo adoptada, es independiente del destino de núcleos vecinos y también independiente del estado químico de los átomos (Navarrete, 1993).

#### **4.7 Radiación ionizante**

En los procesos de emisión, si los productos de las desintegraciones interactúan con un átomo o una molécula y liberan un electrón, se dice que ocurrió una ionización. Todas las partículas o fotones que tienen suficiente energía como para producir una ionización se llaman radiaciones ionizantes, las cuales pueden llegar a ionizar o romper ligaduras en átomos o moléculas millones de veces antes de perder toda su energía (González y Rabin, 2011).

En el caso de materiales poliméricos, cuando la radiación ionizante pasa a través de un material polimérico, esta produce ionización y excitación en los átomos y por lo tanto modifica sus propiedades. Los cambios observados se dan tanto en el material como en el rayo incidente, y dependen del tipo de radiación, así como de las características del material polimérico irradiado.



## 4.8 Tipos de radiaciones

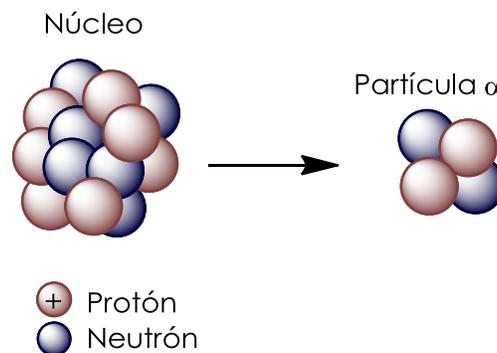
Existen cuatro tipos de radiaciones emitidas por el núcleo atómico: las partículas  $\alpha$ , partículas  $\beta$ , los neutrones y rayos  $\gamma$ .

### 4.8.1 Partículas $\alpha$

Consisten en 2 neutrones asociados con 2 protones. Pueden ser consideradas como núcleos de átomos de helio. Tienen una masa de 4 u.m.a. (unidad de masa atómica) y 2 cargas positivas.

Si un núcleo atómico es radiactivo y emite una partícula  $\alpha$ , pierde 2 unidades de carga y 4 unidades de masa. Este átomo se convierte en otro elemento, con número atómico menor (número de protones que han disminuido en 2 unidades) y número de masa menor (número de protones más neutrones que han disminuido en 4 unidades).

Los elementos radiactivos que decaen por la emisión de partículas  $\alpha$  pasan a ocupar un sitio 2 lugares a la izquierda de su colocación original en la tabla periódica de los elementos.



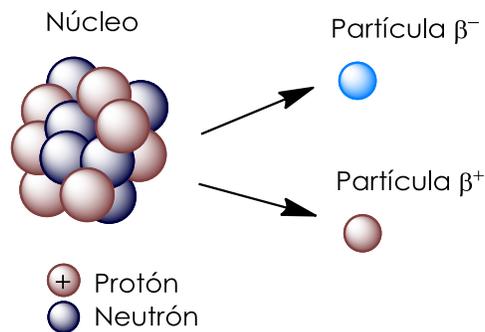
**Figura 8.** Representación esquemática de la emisión alfa.

### 4.8.2 Partículas $\beta$

Las partículas  $\beta$  son partículas de masa despreciable y presentan carga negativa o positiva. La partícula  $\beta^-$  o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual



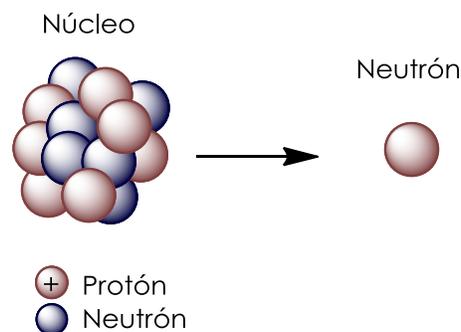
aumenta 1 unidad su carga positiva, al transformar un neutrón en protón. Por lo tanto, el número atómico aumenta 1 unidad, el átomo se convierte en el elemento situado 1 lugar a la derecha en la tabla periódica y su número de masa sigue siendo el mismo. La partícula  $\beta^+$  o positrón, es emitida cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón, pero con carga positiva es emitida por el núcleo. El número atómico decrece 1 unidad y el elemento se corre un lugar a la izquierda.



**Figura 9.** Representación esquemática de la emisión beta.

#### 4.8.3 Neutrones

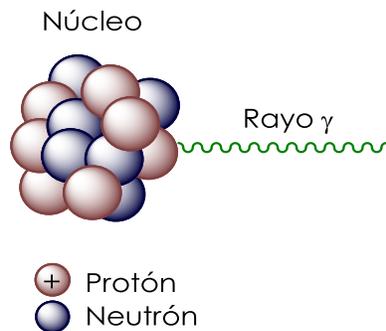
Los neutrones son partículas sin carga teniendo una masa de aproximadamente 1 u.m.a. Por lo tanto, los núcleos perdiendo neutrones no cambian su número atómico, pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido. La emisión de neutrones se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características.



**Figura 10.** Representación esquemática de la emisión de neutrones.

#### 4.8.4 Rayos $\gamma$

Son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con una longitud de onda mucho menor y en consecuencia de mayor energía. Los rayos  $\gamma$  tienen energías bien definidas ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo, es decir, son emitidos por el núcleo cuando éste se encuentra en un estado de excitación y decae a un nivel inferior de energía. 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 (Navarrete, 1993).



**Figura 11.** Representación esquemática de la emisión de rayos gamma.

Los rayos gamma se forman por la desintegración de fuentes de Cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) o Cesio-137 ( $^{137}\text{Cs}$ ). El  $^{60}\text{Co}$  radionúclido se puede producir en un reactor nuclear, bombardeando el  $^{59}\text{Co}$  con neutrones térmicos. El isótopo radiactivo se forma por la captura de neutrones según la siguiente ecuación:



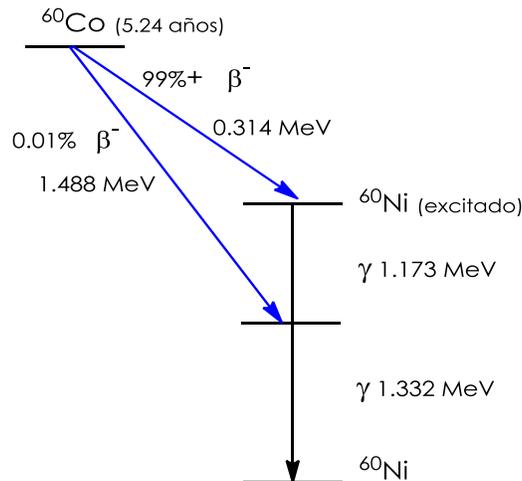


Figura 12. Esquema de decaimiento radiactivo del  $^{60}\text{Co}$ .

#### 4.9 Interacción de los rayos $\gamma$ con la materia

Cuando un flujo de rayos  $\gamma$  pasa a través de la materia, el número de radiación detectada decrece exponencialmente con el espesor del material absorbente. Por tanto, existe una relación análoga a la ley fundamental del decaimiento radiactivo. Los rayos  $\gamma$  son absorbidos según una ley exponencial caracterizada por un espesor medio y un coeficiente de absorción (Navarrete, 1993).

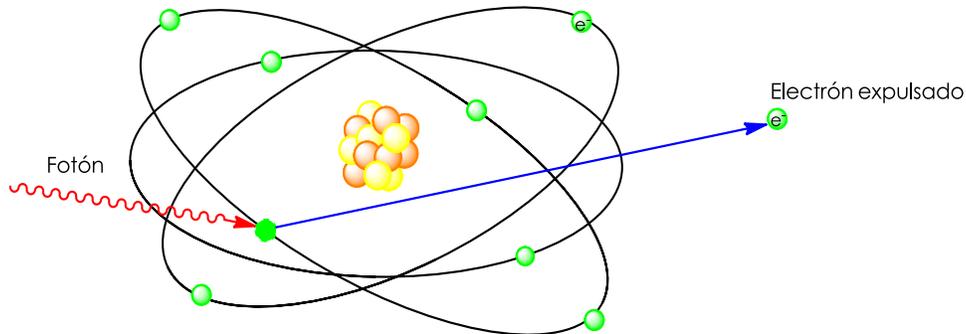
Los 3 mecanismos principales de interacción de la radiación electromagnética con la materia son el efecto Fotoeléctrico, el efecto Compton y la producción de pares. Lo que determina que predomine uno de estos tres efectos depende de la energía del fotón y del número atómico del material que sufre la interacción.

##### 4.9.1 Efecto fotoeléctrico

Es la interacción de un fotón incidente sobre los electrones de un átomo absorbente. Este efecto tiene lugar cuando se trata de radiaciones electromagnéticas de baja energía. El fotón incidente transfiere toda su energía a la capa interna de un electrón atómico. Si la energía suministrada es superior a la energía de ligadura del electrón del átomo, este es expulsado. Si el lugar vacante es ocupado por un electrón externo, se puede liberar energía sobrante en forma de rayos X con una energía



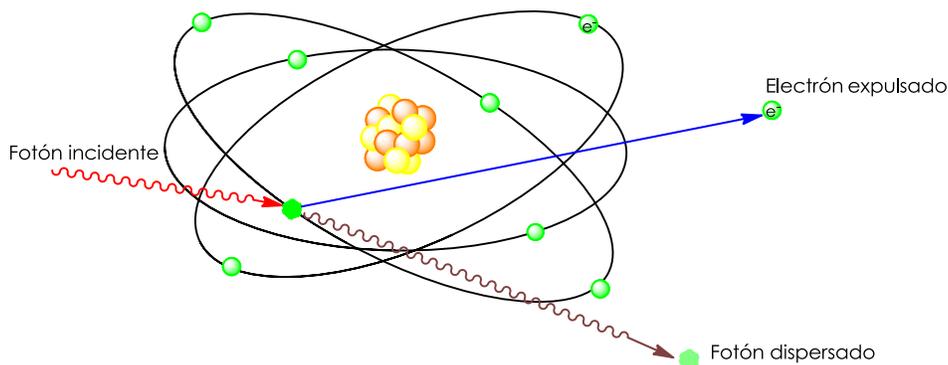
específica, igual a la diferencia entre las energías de amarre de los electrones de ambos niveles. Pero en vez del rayo X, esta energía puede ser transferida a otro electrón en una órbita cercana al núcleo con un nivel bajo de energía, mismo que es lanzado del átomo y se conoce como electrón Auger.



**Figura 13.** Representación esquemática del efecto fotoeléctrico.

#### 4.9.2 Efecto Compton

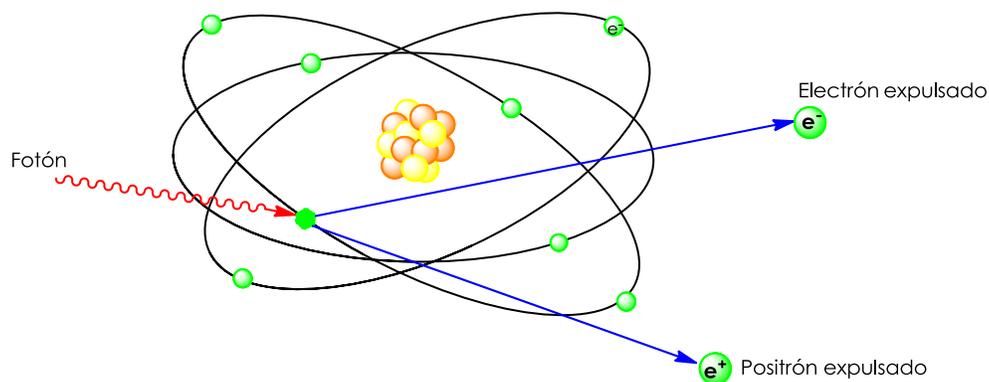
Cuando un rayo  $\gamma$  tiene una mayor energía que en el caso previo, no es absorbido completamente en una colisión. Al causar el lanzamiento de un electrón, desvía su trayectoria para continuarla con menor energía, mayor longitud de onda y en consecuencia menor frecuencia, con mejor oportunidad de encontrar electrones en su camino a quienes transmitirles su energía. El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones, antes de ser absorbido por efecto fotoeléctrico. Si el electrón lanzado pertenece a una órbita cercana al núcleo de bajo nivel energético, tendrá lugar la emisión de rayos X o electrón Auger, igual que durante el efecto fotoeléctrico.



**Figura 14.** Representación esquemática del efecto Compton.

#### 4.9.3 Producción de pares

Cuando la energía del rayo  $\gamma$  incidente es muy alta, al ser absorbido por la materia interacciona con el campo magnético del núcleo y se transforma en masa y produce 2 partículas  $\beta$ , una negativa y otra positiva. Como 2 masas de electrón son producidas, es necesaria al menos una energía equivalente a ellas ( $2 \times 0.51 = 1.02$  MeV). Si la energía del rayo  $\gamma$  inicial es mayor que este valor del umbral, el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. El negatrón a su vez causa ionización y el positrón existe hasta que interacciona con otro electrón para aniquilar el par, produciéndose ahora 2 rayos  $\gamma$  de 0.5 meV cada uno, conocidos como radiación de aniquilación, por lo que el proceso de aniquilación puede ser considerado hasta cierto punto como el inverso de la producción de pares (Navarrete, 1993).



**Figura 15.** Representación esquemática de la producción de pares.



#### **4.10 Síntesis de copolímeros de injerto mediante radiación ionizante**

Entre los métodos de modificación de polímeros, el injerto es uno de los métodos más prometedores. Se ha descubierto que el injerto inducido por radiación posee el potencial de simplificar el proceso de síntesis debido a la formación rápida y uniforme de sitios activos para iniciar la reacción de injerto en todo el material. Las principales ventajas de este tipo de injerto son que la reacción se lleva a cabo en cualquier temperatura, en diversos estados de los monómeros tales como en masa, disolución e incluso en estado sólido y que el material injertado está libre de residuos de iniciadores (Tiwari y Uzun, 2015). Además, este método permite la introducción de diferentes grupos funcionales para diferentes aplicaciones.

La síntesis de un copolímero de injerto requiere la formación de un centro reactivo sobre una matriz polimérica en presencia de un monómero polimerizable. Los métodos para la síntesis de copolímeros de injerto se pueden llevar a cabo de dos formas, una es vía iónica y otra mediante la polimerización por radicales libres, la cual está involucrada en la mayoría de los métodos (Bhattacharya y Misra, 2004).

La irradiación de macromoléculas puede causar la ruptura homolítica del enlace C-H y de este modo se forman radicales libres en el polímero. En esta técnica, la radiación funciona como iniciador de radiación, pero el medio en que se lleva a cabo la reacción de injerto es importante pues dependerá esencialmente de la reactividad de los monómeros (Bhattacharya y Misra, 2004).

#### **4.11 Métodos de injerto mediante radiación gamma**

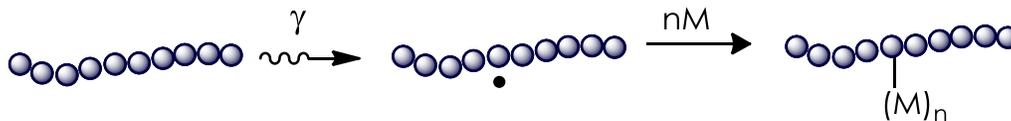
La modificación de una superficie utilizando el procedimiento de injerto por radiación gamma se puede realizar mediante los tres métodos siguientes (Chapiro, 1962; y Bhattacharya y Misra, 2004):

- a) Preirradiación
- b) Peroxidación o preirradiación oxidativa
- c) Irradiación simultánea o directa



#### 4.11.1 Método por preirradiación

En este método, la matriz polimérica se irradia primero en vacío o en presencia de un gas inerte para formar radicales libres. Cuando la radiación alcanza la muestra, se forman especies ionizadas y excitadas, que a su vez forman radicales libres. Dichos radicales reaccionan posteriormente con un monómero, usualmente a altas temperaturas. Las ventajas de esta técnica son que el monómero no se expone a radiación y la formación de homopolímero es baja. Sin embargo, los radicales no tienen un tiempo de vida largo, se requiere de una atmósfera inerte y el injerto usualmente es lento. El grado de injerto depende fuertemente de las condiciones de reacción, como la dosis de preirradiación, la concentración de monómero, la temperatura, el tiempo de reacción, el grosor del material y el disolvente cuando éste es utilizado (Contreras *et al.*, 2013).



**Figura 16.** Representación esquemática del injerto por método de preirradiación.

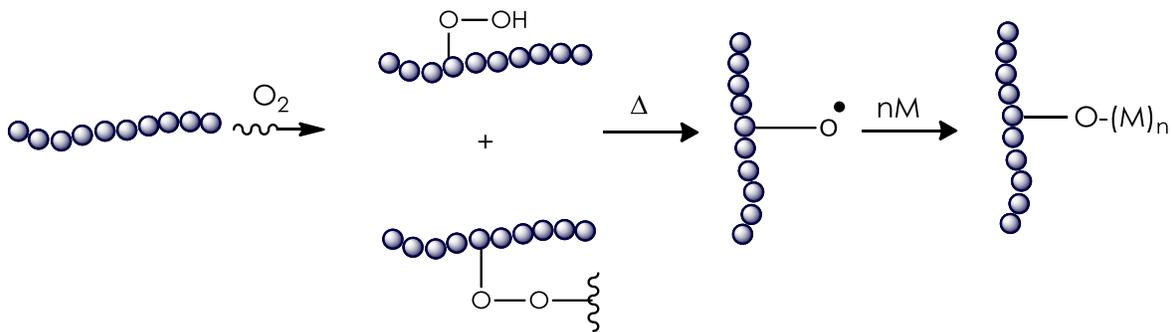
#### 4.11.2 Método por peroxidación o preirradiación oxidativa

En este caso se irradia la matriz polimérica en presencia de aire u oxígeno, los radicales libres que se forman en la matriz reaccionan rápidamente con el oxígeno del medio formando peróxidos e hidroperóxidos.

Posteriormente, el monómero o la disolución de este mismo, se pone en contacto con la matriz polimérica pre-irradiada y se calientan en ausencia de oxígeno, esto provoca que los peróxidos e hidroperóxidos se descompongan, formando radicales libres que reaccionan con el monómero y comienzan la copolimerización de injerto. En este caso, los parámetros involucrados en el porcentaje de injerto obtenido son la concentración del monómero, el disolvente, la dosis, la temperatura a la que se rompen los peróxidos y el tiempo de reacción.



La principal ventaja de este método es la vida media relativamente larga de las especies activas en el polímero preirradiado cuando son almacenadas a bajas temperaturas (Drobny, 2013).

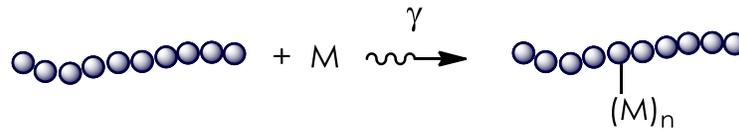


**Figura 17.** Representación esquemática del injerto por método de peroxidación o preirradiación oxidativa.

#### 4.11.3 Método directo

En este método se irradia al mismo tiempo la matriz polimérica junto con la disolución de monómero. La matriz polimérica se sumerge en el monómero, el cual puede ser un líquido, un vapor o un sólido diluido con un disolvente apropiado, que serán irradiados en forma conjunta. Las variables que pueden afectar directamente el porcentaje de injerto obtenido son la concentración del monómero, la dosis y el disolvente, principalmente.

La ventaja del método radica en que tanto el monómero como la matriz polimérica se exponen a una fuente de radiación, por lo que ambos forman sitios activos. Esto es una ventaja cuando se requieren altos porcentajes de injerto. Se recomienda que esta técnica sólo se lleve a cabo si el rendimiento radioquímico del polímero  $G(R)_p$  es mayor que el del monómero  $G(R)_M$ , para evitar la formación excesiva de homopolímero (Contreras *et al.*, 2013).



**Figura 18.** Representación esquemática del injerto por método directo.

## 4.12 Parámetros que controlan la copolimerización por injerto

### 4.12.1 Dosis absorbida e intensidad de dosis

Tanto la dosis de irradiación como la razón de dosis, son parámetros importantes que afectan fuertemente el porcentaje de injerto. El primero influye en la formación de la cantidad de radicales libres generados en el sistema injertado, mientras que el segundo tiene un fuerte impacto sobre la supervivencia de tales radicales y la terminación de las cadenas de crecimiento de injerto formadas. Generalmente, las dosis de irradiación más altas conducen a mayores grados de injerto (Chapiro, 1962).

Es importante mencionar que la dosis absorbida está en función del tiempo de injerto cuando se aplica la técnica de irradiación simultánea o método directo, mientras que, en la preirradiación, la dosis y el tiempo de injerto son dos parámetros independientes. Además, se requieren dosis relativamente inferiores en el caso de la irradiación simultánea para conseguir grados de injerto comparables a los de la preirradiación que tiene que realizarse a dosis de irradiación más alta.

### 4.12.2 Naturaleza y concentración del monómero

La reactividad de los monómeros depende de diversos factores, es decir, de su naturaleza polar y estérica (Bhattacharya y Misra, 2004).

La naturaleza del monómero a injertar sobre un polímero base tiene un efecto importante sobre la eficiencia y la uniformidad del rendimiento de injerto. Basándonos en la reactividad y sensibilidad a la radiación, los monómeros pueden clasificarse en como: monómeros reactivos y no reactivos. Los monómeros



reactivos (sensibles a la radiación) como el ácido acrílico, muestran una alta tendencia a homopolimerizarse durante el proceso de copolimerización de injerto inducido por radiación, a diferencia de los monómeros no tan reactivos tales como el estireno, que tiene menos tendencia a la homopolimerización. Para que los monómeros se injerten fácilmente, deben tener una baja viscosidad y una pequeña resistencia a las fuerzas dipolo (Tiwiari y Uzun, 2015).

#### 4.12.3 Temperatura

Generalmente la velocidad de polimerización o de injerto se incrementa con la temperatura; en este caso también dependerá de la naturaleza del monómero ya que, al llegar a una cierta temperatura combinada con factores como la difusión, concentración, dosis, etc. puede ocurrir la homopolimerización como consecuencia del aumento de este parámetro (Muñoz-Muñoz *et al.*,2015).

#### 4.12.4 Disolvente

La elección correcta del disolvente es uno de los elementos esenciales para el éxito del proceso de injerto inducido por radiación. En general, existen diferentes características de la influencia del disolvente en el proceso de injerto (El-Rehim, 1996):

- a. El disolvente puede hinchar el sustrato polimérico para facilitar la accesibilidad y la difusión del monómero al sitio activo.
- b. El disolvente puede actuar como un agente de transferencia de cadena.
- c. La adición de disolvente puede modificar el equilibrio termodinámico del polímero, particularmente en la mezcla monómero-disolvente.
- d. El disolvente “diluirá” el monómero, reduciendo así la velocidad de propagación y por lo tanto, la homopolimerización.

En el proceso de copolimerización de injerto, los disolventes se utilizan básicamente para provocar hinchamiento en el polímero base y, por lo tanto, aumentar la accesibilidad del monómero a los sitios de injerto. Es decir, el aumento del



hinchamiento en la base polimérica aumenta la difusión del monómero a las capas internas del sustrato y aumenta las interacciones entre los sitios activos internos y las moléculas de monómero, lo cual conduce a un injerto homogéneo (Nasef y Hegazy, 2004).

#### **4.13 Modificación de superficies poliméricas**

El éxito de un material polimérico en aplicaciones biomédicas no sólo está determinado por sus propiedades mecánicas, sino también en gran medida por sus propiedades superficiales, por lo que es importante controlar y adaptar estos parámetros. Por lo tanto, existe una demanda creciente de polímeros con propiedades superficiales adecuadas, lo cual puede lograrse mediante la introducción de grupos funcionales que pueden usarse para la mejora de la adhesión en materiales compuestos o para la unión covalente de moléculas bioactivas para aplicaciones biomédicas y biosensores, el cual ha implicado un campo de investigación importante (Terlingen *et al.*, 1992).

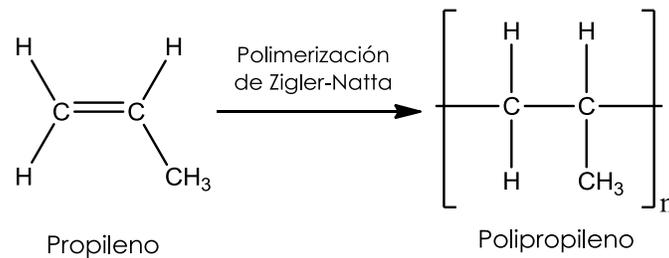
Se pueden introducir grupos funcionales en las superficies para la posterior conjugación de biomoléculas y la preparación de superficies similares a membranas celulares. Los polímeros biocompatibles se funcionalizan comúnmente con grupos específicos, tales como los grupos amino para modificar sus propiedades superficiales y/o para unir compuestos bioactivos (Noel *et al.*, 2011).

En el desarrollo de dispositivos biomédicos, órganos artificiales y biosensores, es crucial obtener una comprensión clara de la interacción de estos biomateriales con tejidos biológicos a nivel celular. La adhesión celular en materiales artificiales se ve afectada por sus propiedades superficiales tales como humectabilidad, rugosidad, carga superficial y funcionalidades químicas (Ratner *et al.*, 2004). Con respecto a la humectabilidad superficial de materiales poliméricos, las células se adhieren eficazmente sobre superficies poliméricas que presentan humectabilidad moderada con ángulos de contacto con agua de 40-70°.



#### 4.14 Polipropileno

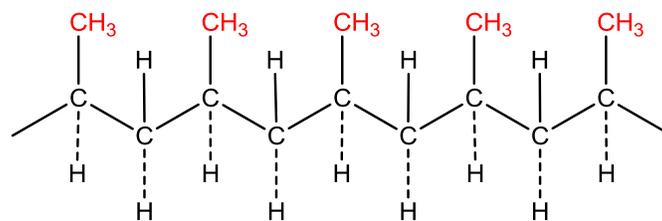
El polipropileno es un termoplástico semicristalino atractivo con coste de producción barato, baja densidad, excelentes propiedades mecánicas y amplias aplicaciones industriales que se produce polimerizando propileno en presencia de un catalizador estereoespecífico.



**Figura 19.** Obtención del polipropileno.

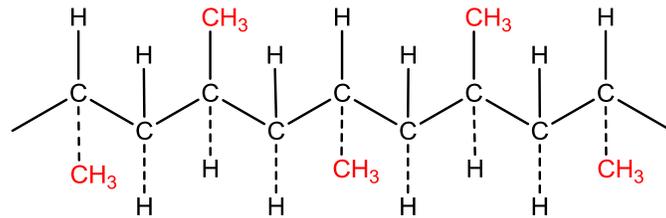
El polipropileno puede fabricarse en forma isotáctica, sindiotáctica o atáctica. La cristalizabilidad del polipropileno isotáctico le hace ser la única forma con propiedades de interés comercial. El polipropileno isotáctico es un polímero esencialmente lineal, altamente cristalino, con un punto de fusión de 165°C.

Polipropileno isotáctico: Todos los grupos metilo (CH<sub>3</sub>) se encuentran del mismo lado de la cadena.



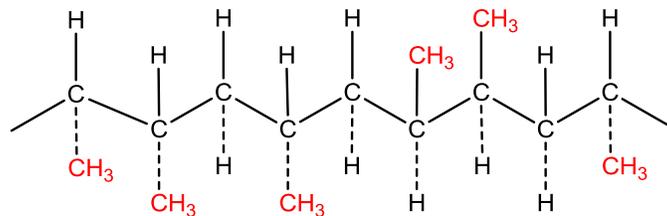
**Figura 20.** Configuración isotáctica del polipropileno.

Polipropileno sindiotáctico: Los grupos metilo (CH<sub>3</sub>) se encuentran a uno u otro lado de la cadena.



**Figura 21.** Configuración sindiotáctica del polipropileno.

Polipropileno atáctico: Los grupos metilo (CH<sub>3</sub>) no tienen un orden aparente.



**Figura 22.** Configuración atáctica del polipropileno.

El polipropileno es el más ligero de los plásticos importantes, con una densidad de 0.905 g/cm<sup>3</sup>. Su alta cristalinidad le proporciona una elevada resistencia a la tracción, rigidez y dureza. El elevado punto de fusión del polipropileno permite que las piezas bien moldeadas sean esterilizables y el polímero conserva una alta resistencia a la tracción de temperaturas elevadas.

El polipropileno posee excelentes propiedades eléctricas, el carácter químico inerte y la resistencia a la humedad típicos de los polímeros de hidrocarburos.

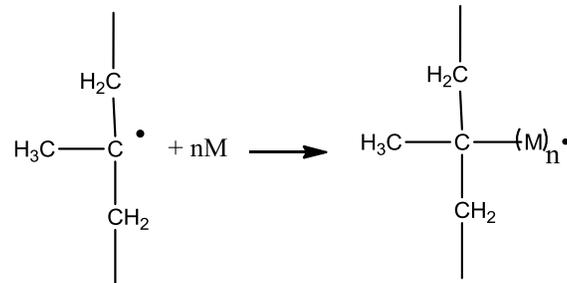
La modificación del polipropileno incluye todo tipo de métodos, mediante los cuales ciertas propiedades y rasgos del polipropileno pueden variar o cambiarse en mayor o menor grado de manera controlada (Billmeyer, 1984).

#### 4.14.1 Copolimerización de injerto del polipropileno

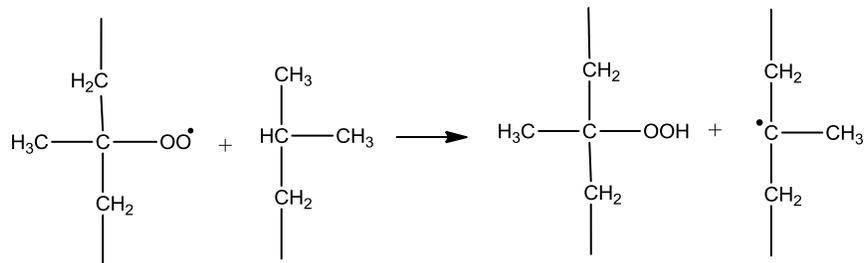
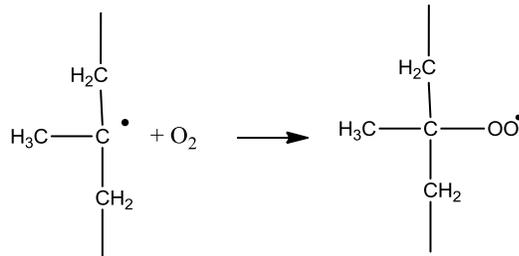
En la preparación de copolímeros de injerto, la cadena de polipropileno se utiliza comúnmente como la cadena principal sobre la cual las cadenas laterales están



injertadas por el mecanismo de radicales libres. Han sido utilizados los dos métodos de injerto por radiación ionizante; en el primer método, el polipropileno se irradia simplemente en la presencia de un monómero adecuado que se polimeriza como una cadena lateral sobre los radicales de la cadena de PP formados por irradiación.



En el segundo método, el polipropileno se irradia en una atmósfera de oxígeno donde se forman grupos hidropéroxidos.

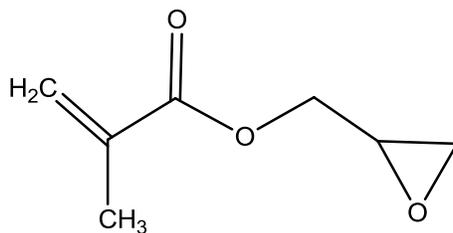


Posteriormente, el calentamiento del polímero en presencia de monómeros adecuados (acrilonitrilo, estireno, acetato de vinilo, etc.) conduce a la descomposición térmica de hidropéroxidos y al inicio de la polimerización de la cadena lateral (Frank, 1968).



#### 4.15 Glicidil metacrilato

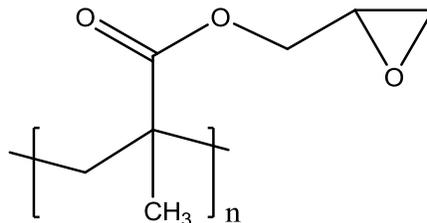
El Glicidil metacrilato, que tiene ambos grupos funciones vinilo y epoxi, es un monómero reactivo que cumple los requisitos para la modificación posterior a la polimerización. También es un reactivo de bajo coste porque se utiliza ampliamente para la producción industrial de resinas metacrílicas funcionales como revestimientos y adhesivos (Benaglia *et al.*, 2013).



**Figura 23.** Estructura del Glicidil metacrilato.

En la actualidad, se utiliza con éxito el glicidil metacrilato como monómero precursor para la producción de adsorbentes poliméricos de diversas aplicaciones sobre la base de membranas, películas, fibras y tejidos. Existen numerosas publicaciones sobre polimerización de injerto de glicidil metacrilato (GMA) y posterior apertura de los anillos epóxidos con diversos reactivos, tales como aminas, e hidroxilamina, ácido sulfúrico y otros (Sokker *et al.*, 2009).

El poli(glicidil metacrilato) ( $[C_7H_{10}O_3]_n$ ) tiene un  $M_n$  entre 10,000 y 20,000 g/mol, su punto de ebullición está en un rango de temperaturas entre 274 y 280°C, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se encuentra en 60 °C y su densidad es igual a 0.805g/mL. El PGMA es soluble en THF,  $CHCl_3$  y tolueno.



**Figura 24.** Estructura del poli(glicidil metacrilato).

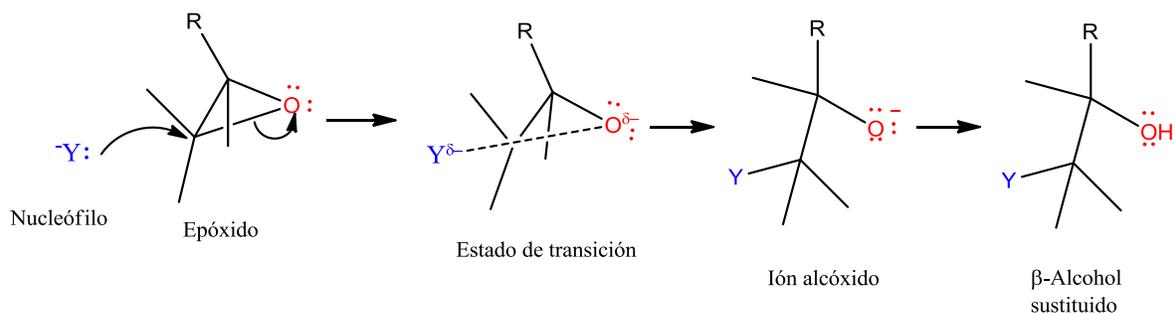
#### 4.15.1 Reacciones de apertura de los anillos epóxidos

Un epóxido es un éter cíclico de tres miembros, también llamado oxirano. Los epóxidos se forman generalmente por la oxidación con peroxiácidos de los alquenos correspondientes. Los epóxidos son intermedios sintéticos que se utilizan para formar alquenos de una gran variedad de otros grupos funcionales (Wade, 2004).

La reacción de apertura de los epóxidos con nucleófilos, puede realizarse con el empleo exclusivo de un buen agente nucleófilo, o puede estar catalizada por ácidos. Aunque un epóxido y un éter tienen el mismo grupo saliente, los epóxidos son mucho más reactivos que los éteres en las reacciones de sustitución nucleofílica debido a que la tensión en el anillo de tres miembros se elimina cuando el anillo se abre (Bruice, 2004).

##### 4.15.1.2 Apertura con nucleófilos

Los epóxidos reaccionan rápidamente con los nucleófilos en condiciones en las que otros éteres son inertes. La apertura del epóxido es producto del ataque del nucleófilo a cualquiera de los dos átomos de carbono, igualmente reactivos, de un éter simétrico, dicho ataque se produce sobre el carbono menos sustituido y el oxígeno actúa como grupo saliente. La fuerza que impulsa esta reacción es la liberación de la tensión del anillo (Carey, 2006).

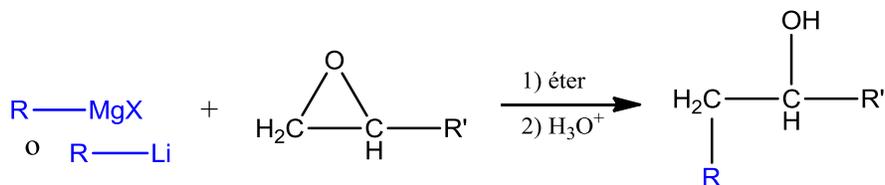


**Figura 25.** Mecanismo de reacción de apertura del anillo epóxido por un nucleófilo.

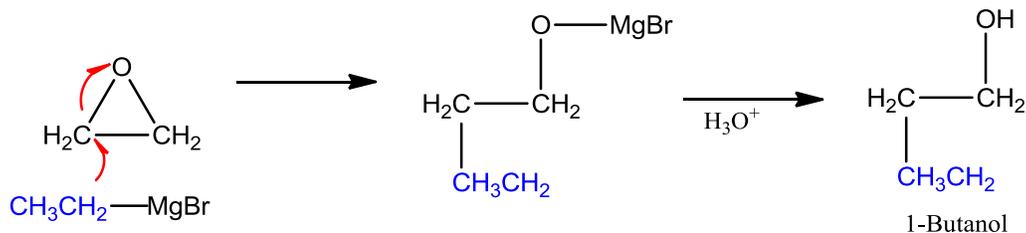
Entre las reacciones con diferentes reactivos nucleófilos se pueden destacar:

### Reacción con reactivos de Grignard y compuestos organolíticos

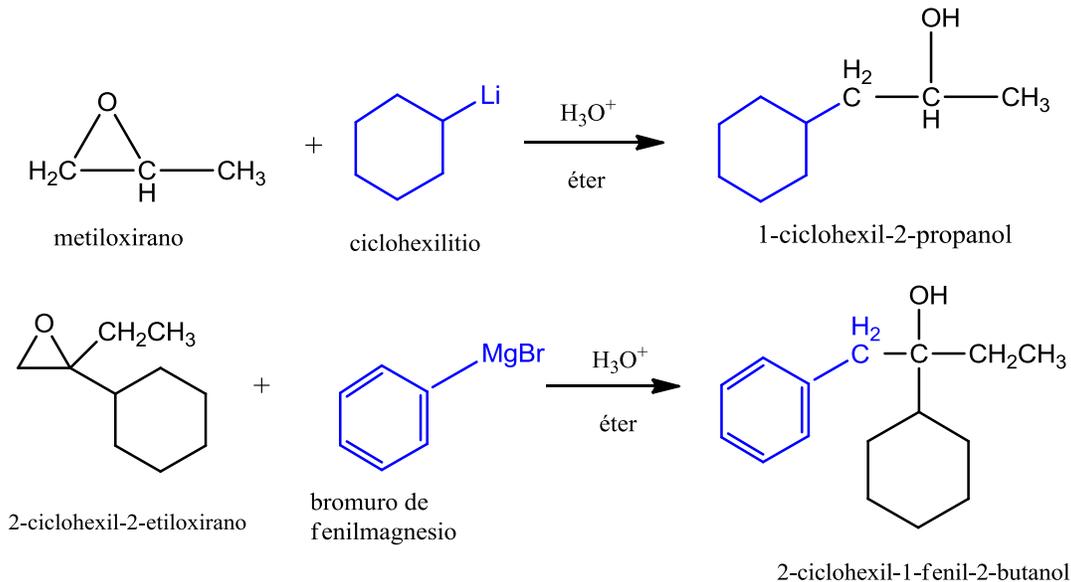
Lo mismo que otros nucleófilos fuertes, los reactivos de Grignard y los compuestos organolíticos atacan a los epóxidos para dar lugar (después de la hidrólisis) a alcoholes de cadena abierta.



Por ejemplo, el bromuro de etilmagnesio reacciona con el oxirano (óxido de etileno) para formar la sal magnésica del 1-butanol.

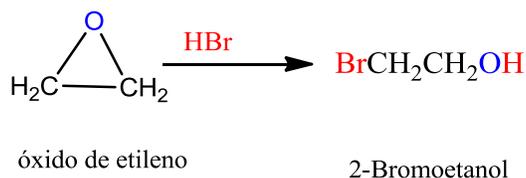


Los compuestos organolíticos (RLi) son más selectivos que los reactivos de Grignard para atacar al átomo de carbono menos impedido del epóxido. A menos que un átomo de carbono esté muy impedido, los reactivos de Grignard dan lugar a mezclas de productos (Wade, 2004).



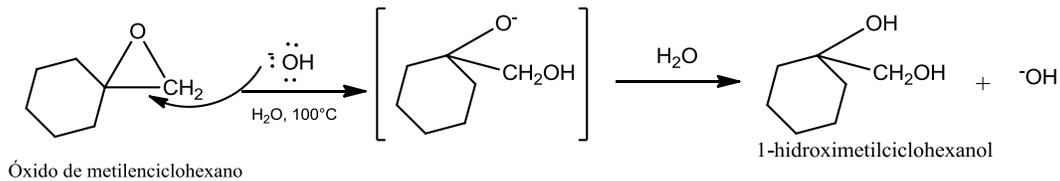
### Reacciones de apertura del anillo de epóxidos catalizada por ácidos

Los anillos epóxido se rompen por tratamiento con ácidos igual que otros éteres. La diferencia principal es que los epóxidos reaccionan en condiciones mucho más suaves debido a la tensión del anillo.



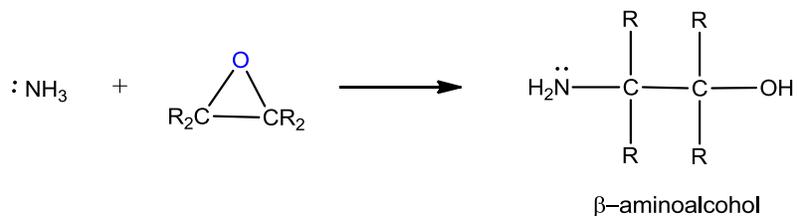
### Reacciones de apertura del anillo de epóxidos catalizada por bases

A diferencia de otros éteres, las bases y ácidos pueden romper anillos epóxido. Aunque el oxígeno de un éter es normalmente un grupo saliente pobre en una reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$ , la reactividad del anillo de tres miembros basta para permitir que los epóxidos reaccionen con ion hidróxido a temperaturas elevadas (Mc Murry, 2001).



### Reacción con aminas

Como se menciona anteriormente, diferentes nucleófilos pueden ser utilizados para la apertura de un epóxido, incluyendo aminas ( $\text{RNH}_2$  o  $\text{R}_2\text{NH}$ ). Por ejemplo, el anillo tensionado de un epóxido puede abrirse por el ataque nucleofílico del amoniaco y las aminas, la reacción es particularmente interesante ya que conduce a la formación de  $\beta$ -aminoalcoholes que son los intermediarios clave para muchos compuestos orgánicos, incluyendo productos naturales y sintéticos biológicamente activos (Carey, 2006).





## 4.16 Técnicas de caracterización

### 4.16.1 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

Los espectrómetros de infrarrojo son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales, la medida más común en el infrarrojo es la que se basa en la absorción (o la intensidad transmitida). La radiación infrarroja pasa a través de una muestra, en donde una parte es absorbida por esta misma y la que pasa a través de ella es transmitida, dando como resultado un espectro que representa la absorción y transmisión molecular.

Existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los dispersivos y los de transformada de Fourier. Un espectrómetro por transformada de Fourier (FT-IR) consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector. Brevemente, la radiación emitida por la fuente llega al divisor de haz “beamsplitter” (así llamado porque idealmente refleja la mitad de la radiación, dejando pasar la otra mitad), y al reflejarse en dos espejos, uno fijo y otro móvil, se genera un patrón de interferencia de todas las radiaciones que compone el haz, que atravesando la muestra, son absorbidas selectivamente, lo que se refleja en la señal recibida en el detector (un interferograma) que mediante un algoritmo matemático, da como resultado el espectro infrarrojo de la muestra.

El espectro de infrarrojo (IR) es el resultado de la interacción entre la radiación electromagnética de una longitud de onda dada con las vibraciones (tensión y flexión) de los átomos de una molécula. Debido a que son posibles muchos movimientos en una molécula, el espectro IR es muy complejo y da lugar a muchas señales (Durst y Gokel, 1985). Los átomos de las sustancias están constantemente en movimiento con frecuencias vibratorias características de  $10^{12}$ - $10^{13}$  Hz. La mayoría de estas vibraciones pueden interactuar con la radiación electromagnética para absorber en la región IR del espectro. Normalmente se utiliza el número de onda o la longitud de onda recíproca medida en unidades  $\text{cm}^{-1}$ .

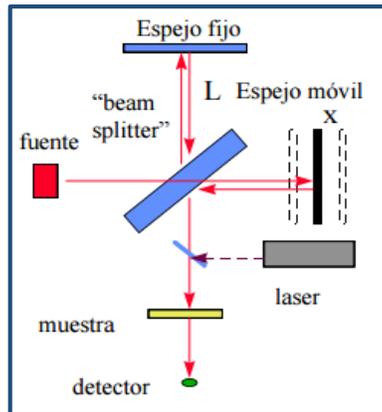


Figura 26. Esquema de un equipo FT-IR.

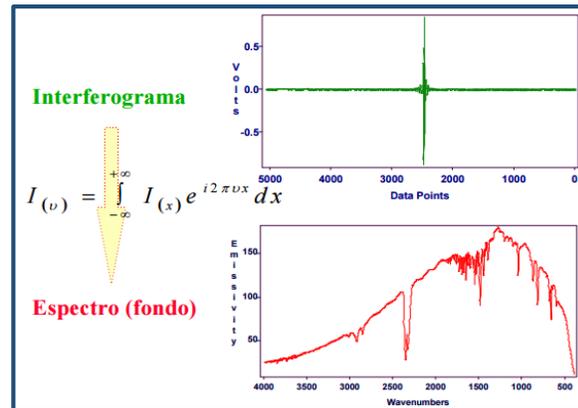


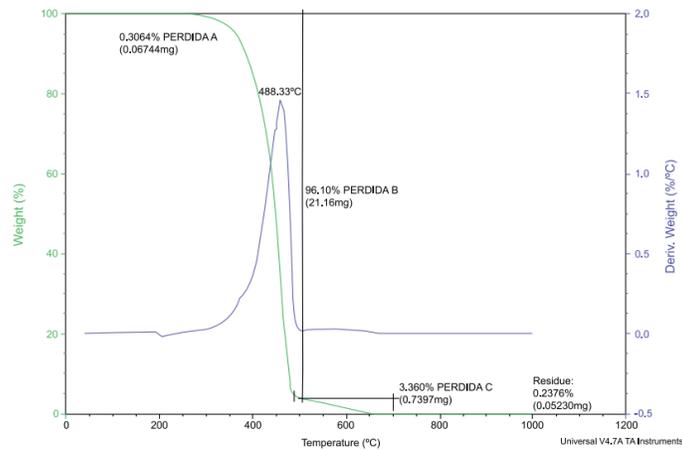
Figura 27. Obtención del espectro IR.

El número de onda de absorción exacta dependerá de la fuerza de unión, de las masas atómicas relativas y de la geometría molecular, dando lugar a espectros complicados. Combinaciones particulares de átomos, que están unidos entre sí, denominados grupos funcionales químicos, tienen patrones distintivos de número de onda (Lewis y Lim, 2013).

#### 4.16.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico o TGA, es una técnica experimental que permite observar la resistencia térmica de los materiales, es decir, mediante este análisis se mide la variación de la masa de un compuesto en función de la temperatura.

La termogravimetría se basa en los cambios de masa como resultado de una variación de temperatura o por someter un material a una temperatura establecida durante un periodo definido. Los cambios de masa identificados permiten determinar bajo qué condiciones los materiales se descomponen. Los resultados se expresan gráficamente a través de termogramas y se muestran en una gráfica de porcentaje de pérdida de peso contra temperatura en la que se puede determinar la temperatura de descomposición del material (Rodríguez y Villegas, 2012).



**Figura 28.** Termograma y derivada obtenidos por TGA.

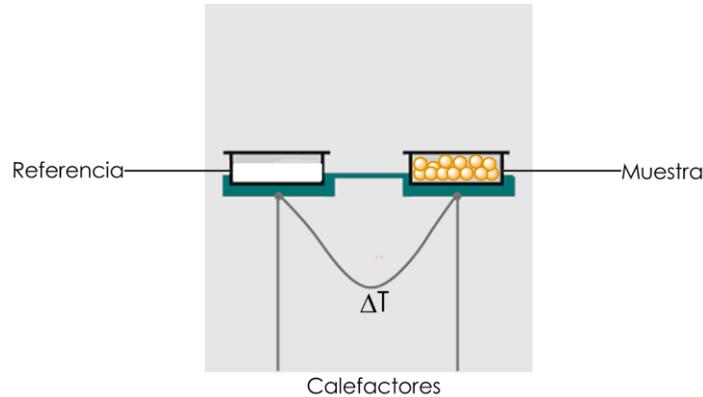
#### 4.16.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, por ejemplo, una fusión o una transición cristalina de una forma a otra o cuando reacciona químicamente, tiene lugar una absorción o un desprendimiento de calor.

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC, es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas (Suriñach *et al.*, 1992).

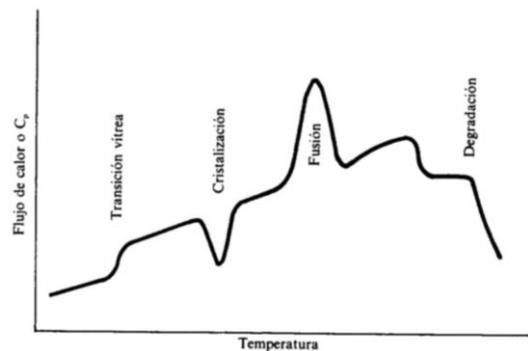
En el estudio de los polímeros, a partir de dicha técnica pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ). Los calorímetros diferenciales de barrido están diseñados para determinar las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calorífico diferencial requerido para mantener una muestra del material y una referencia inerte a la misma temperatura. Las cápsulas que contienen la muestra del material y la referencia, está equipadas con un sensor para medir las temperaturas, si se detecta una diferencia, los termopares individuales se corregirán para mantener igual la temperatura en ambas cápsulas, es decir cuando tiene lugar un proceso exotérmico

o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura.



**Figura 29.** Esquema del funcionamiento de un equipo DSC.

El resultado del análisis es un termograma en el cual se representa una curva del flujo de calor con respecto a la temperatura. Para los polímeros, en algunas curvas se muestran transiciones hacia abajo que representan a los procesos endotérmicos o transiciones hacia arriba, los cuales corresponden a los procesos exotérmicos, esto depende del equipo utilizado. En la figura 30 podemos observar que los procesos endotérmicos se presentan hacia arriba, mientras que los exotérmicos aparecen como transiciones hacia abajo.



**Figura 30.** Termograma de un polímero semicristalino. [Figura] Llorente Uceta, M.A., Horta Zubiaga, A. *Técnicas de caracterización de polímeros*, 1991.

En el ejemplo de la figura 30 se observa que, a temperaturas bajas, el polímero se encuentra en su estado vítreo, en el que los movimientos moleculares (saltos



conformacionales) están “congelados”. La variación de la capacidad calorífica con la temperatura es de forma lineal. Al llegar a la transición vítrea aumenta el volumen libre, haciéndose el material más blando. La capacidad calorífica de este estado es diferente del correspondiente al estado vítreo, teniendo lugar un salto en  $C_p$  a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ .

Si se continúa calentando el polímero por encima de su  $T_g$ , las cadenas tienen ya suficiente movilidad para cristalizar a temperaturas por debajo de su punto de fusión. El proceso de cristalización es un proceso exotérmico, manifestándose en el termograma mediante una transición.

El proceso de fusión ( $T_m$ ) que ocurre al seguir aumentando la temperatura, da lugar a una transición endotérmica. Los factores que determinan la temperatura de fusión de un polímero cristalino o parcialmente cristalino son dos:

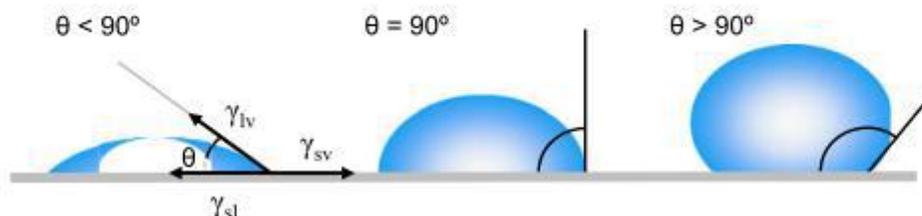
- Las fuerzas intermoleculares, que son las responsables de la agregación molecular y pueden expresarse como la energía cohesiva o la energía necesaria para separar una molécula del agregado sólido o líquido. Cuando los polímeros tienen valores de energía cohesiva por encima de 5 kcal/mol, son muy cristalinos.
- La rigidez o flexibilidad de cadena, dependiendo ésta de la mayor o menor facilidad para la rotación alrededor de los enlaces covalentes de la cadena. Por lo tanto, un polímero será tanto más cristalino cuanto más rígidas sean sus cadenas y cuanto más fuertes sean las interacciones existentes entre ellas.

A temperaturas muy altas tiene lugar la degradación del polímero. Una característica general de las mismas, es que no ocurren a una temperatura fija, sino que cubren un amplio intervalo de temperaturas, debido a la estructura heterogénea de los sistemas poliméricos (Llorente y Horta, 1991).

#### 4.16.4 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto es el ángulo que se crea entre un líquido con una superficie sólida o bien, paredes capilares de un material poroso cuando ambos materiales entran en contacto entre sí. Este ángulo, se determina tanto por las propiedades del sólido como por el líquido, las fuerzas de interacción y de repulsión entre ellos, además de las propiedades de la interfaz trifásica (gas, líquido y sólido). Estas interacciones se describen por fuerzas de cohesión y adhesión que son fuerzas intermoleculares.

Debido a estudios realizados en superficies hidrofílicas, se sabe que las mediciones de ángulos de contacto nos indican los niveles de hidrofiliicidad cuando interactúa un líquido con un sólido. Por lo tanto, ángulos de contacto pequeños ( $<90^\circ$ ) corresponden a una alta humectación y son de carácter hidrofílico, mientras que ángulos mayores ( $>90^\circ$ ) equivalen a una baja humectabilidad, por lo cual son considerados de carácter hidrofóbico (Yuan y Lee, 2013).



**Figura 31** (Yuan y Lee, 2013). Esquema representativo de los ángulos de contacto formados por la sujeción de gotas líquidas en una superficie suave sólida homogénea. [Figura] Fuente: Yuan, Y., Lee, T.R. (2013). Cap. 1 Contact Angle and Wetting Properties. Surface Science Techniques (pp. 3-34). Berlín, Alemania: Ed. Springer

#### 4.16.5 Hinchamiento límite

En el hinchamiento, el líquido o soluto se difunde dentro del polímero y se absorbe dentro de él; las pequeñas moléculas de soluto ocupan posiciones entre las macromoléculas del polímero, que logran separar, dilatando o hinchando la muestra. Además, este incremento en la separación de las cadenas resulta en una reducción de las fuerzas de enlace intermoleculares secundarias; como consecuencia de esto, el material se hace más blando y más dúctil (Callister, 1996).



El hinchamiento puede definirse en términos de velocidad y de equilibrio de máxima absorción y define la capacidad de penetración de las moléculas de disolvente en el polímero, dependiendo de la naturaleza del disolvente.

Algunos polímeros son capaces de captar grandes cantidades de agua, las cuales dependen de la hidrofiliidad de dichos materiales, por lo tanto, una de las técnicas que nos permiten determinar esta capacidad es el hinchamiento límite. El hinchamiento límite es un método gravimétrico donde se registran las variaciones de peso del material. En este método, se mide el incremento de peso en función del tiempo y el porcentaje de hinchamiento se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\%Hinchamiento = \frac{P_t - P_0}{P_0} \times 100$$

En donde:

$P_0$  = *Peso inicial de la muestra seca*

$P_t$  = *Peso de la muestra hinchada al tiempo t*



---

## 5. Desarrollo experimental

---

### 5.1 Reactivos y materiales

#### 5.1.1 Matriz polimérica

Las matrices utilizadas fueron películas de polipropileno de la marca Goodfellow con dimensiones de 2.5 cm de largo, 1 cm de ancho y 0.1 mm de espesor.

Antes de ser utilizadas, y con el fin de eliminar contaminantes, las matrices poliméricas fueron lavadas con metanol por 24 horas y posteriormente secadas en una estufa de vacío por 12 horas.

#### 5.1.2 Monómero

##### Glicidil Metacrilato (GMA)

Marca: Sigma-Aldrich

Fórmula molecular: **C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>**

Peso molecular: 142.15 g/mol

Punto de ebullición: 189 °C

Punto de fusión: -10 °C

Densidad: 1.042 g/mL

Con el fin de retirar el inhibidor y eliminar posibles impurezas. Antes de utilizar el GMA, fue purificado mediante la técnica de destilación a alto vacío.

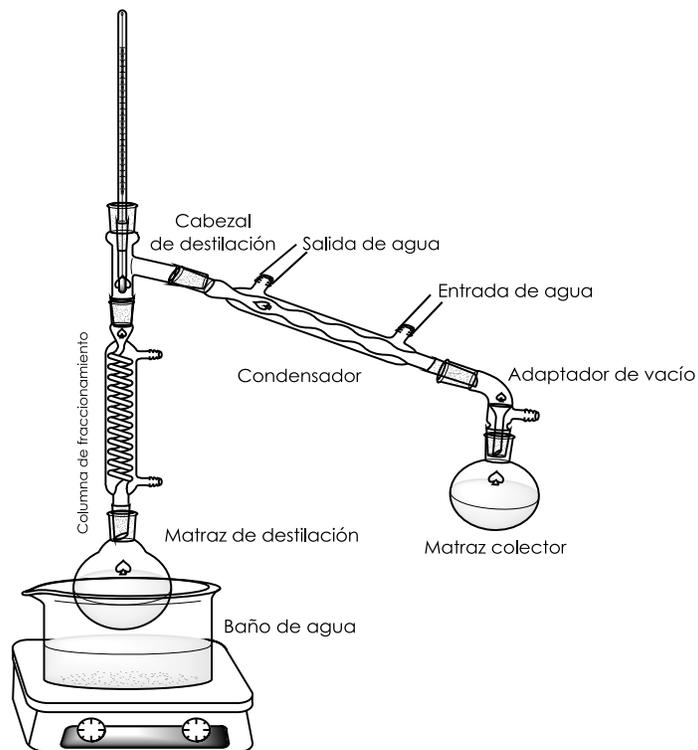
Las temperaturas correspondientes en el proceso de destilación fueron las siguientes:

T<sub>baño</sub>= 78 °C

T<sub>vapor</sub>= 55 °C



El equipo de destilación fue montado como en el esquema siguiente:



**Figura 32.** Montaje de equipo para la técnica de destilación a alto vacío.

### 5.1.3 Reactivos para la incorporación de grupos amino

#### Etilendiamina

Marca: J.T. Baker

Fórmula molecular:  **$N_2C_2H_8$**

Peso molecular: 60.10 g/mol

Punto de ebullición: 118°C

Punto de fusión: 8.5°C

Densidad: 0.899 g/mL



### Hidrazina monohidratada

Marca: Sigma Aldrich

Fórmula molecular: **N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**

Peso molecular: 32.05 g/mol

Punto de ebullición: 120°C

Punto de fusión: -51.7°C

Densidad: 1.032 g/mL

### Dietilentriamina

Marca: Sigma Aldrich

Fórmula molecular: **C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>**

Peso molecular: 103.17 g/mol

Punto de ebullición: 199-209°C

Punto de fusión: -35°

Densidad: 0.955 g/mL

Se utilizó etilendiamina, hidrazina y dietilentriamina previamente destiladas por medio de la técnica de a alto vacío para eliminar las impurezas presentes. El equipo utilizado para llevar a cabo la destilación se muestra en la figura 32.



#### 5.1.4 Disolventes

##### Tolueno

Marca: J.T. Baker

Fórmula molecular: **C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>**

Peso molecular: 92.14 g/mol

Punto de ebullición: 110-111°C

Punto de fusión: -93°C

Densidad: 0.865 g/mL

##### Dimetilsulfóxido

Marca: Sigma-Aldrich

Fórmula molecular: **C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>SO**

Peso molecular: 78.13

Punto de ebullición: 189°C

Punto de fusión: 16-19°C

Densidad: 1.10 g/mL

##### Metanol

Marca: J.T. Baker

Fórmula molecular: **CH<sub>3</sub>OH**

Peso molecular: 32.04 g/mol

Punto de ebullición: 64.7 °C

Punto de fusión: -98°C

Densidad: 0.791 g/mL

##### Acetona

Marca: Mallinckrodt

Fórmula molecular: **CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>**

Peso molecular: 58.08 g/mol

Punto de ebullición: 56°C

Punto de fusión: -94°C

Densidad: 0.7191 g/mL

##### 2-Metoxietanol

Marca: J.T. Baker

Fórmula molecular: **C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>**

Peso molecular: 76.09 g/mol

Punto de ebullición: 124-125°C

Punto de fusión: -85°C

Densidad: 0.96 g/mL

##### Etanol

Marca: Reproquifin

Fórmula molecular: **CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH**

Peso molecular: 46.07 g/mol

Punto de ebullición: 78°C

Punto de fusión: -114°C

Densidad: 0.789 g/mL

### 5.1.4 Equipo de radiación

La modificación del material se realizó mediante radiación gamma, proveniente de una fuente de  $^{60}\text{Co}$  ubicada en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM (Gammabeam 651PT).

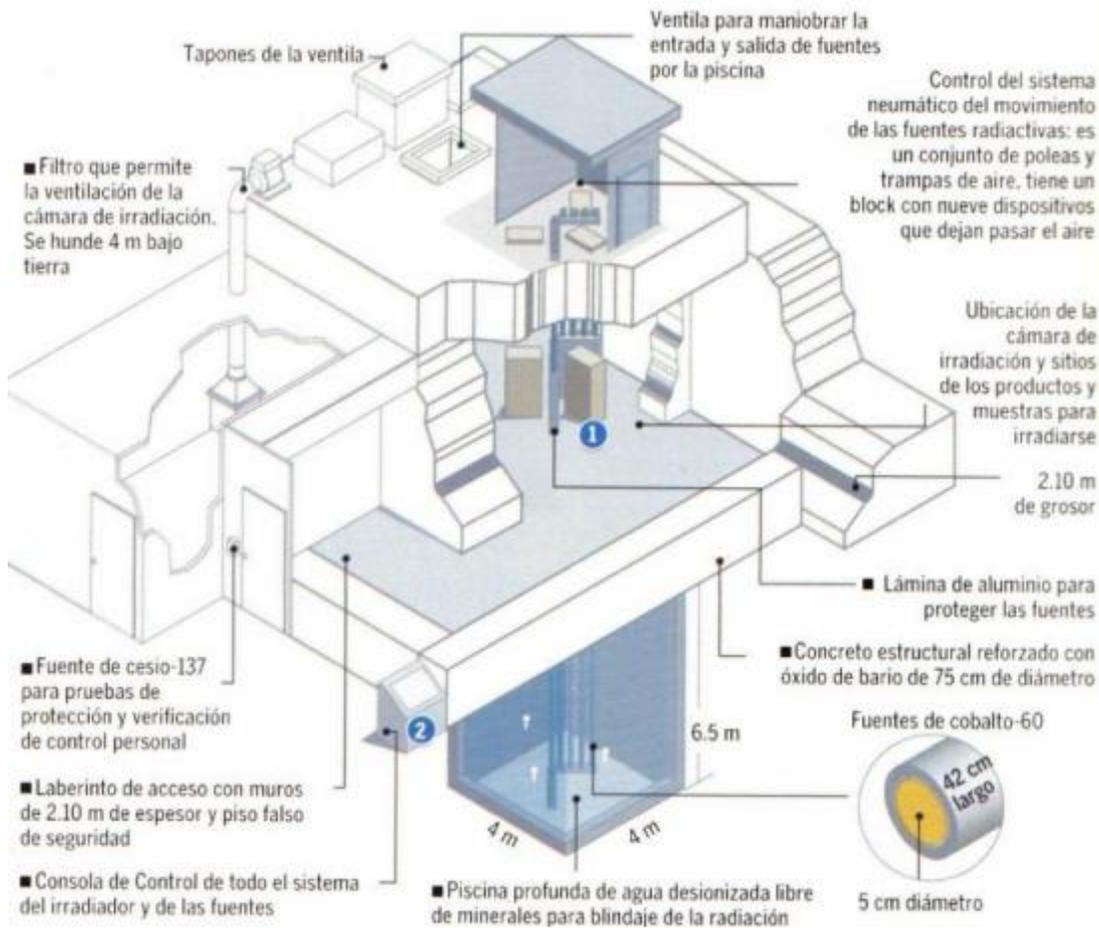


Figura 33. Equipo de radiación Gammabeam 651PT.



## **5.2 Síntesis del copolímero de injerto PP-g-GMA por el método de preirradiación oxidativa**

El procedimiento para llevar a cabo el método de preirradiación oxidativa fue el siguiente:

Para la obtención del copolímero de injerto se crearon ampollitas de vidrio, en las que se introdujo una película de polipropileno de 2.5cm de largo y 1 cm de ancho previamente pesada en un tubo de ensayo de 15 cm de largo aproximadamente.

Se mandaron a irradiar las películas de polipropileno a una dosis deseada en la fuente de  $^{60}\text{Co}$ , en presencia de aire.

Una vez que las muestras fueron irradiadas, se agregaron 5 mL de una disolución de Glicidil metacrilato (GMA) a diferentes concentraciones en cada ampollita. Previamente se hizo la selección del disolvente con el fin de encontrar el adecuado para preparar la disolución monomérica. Para ello, se pesaron 5 películas secas de polipropileno y posteriormente se sumergieron en 5 mL de cada uno de los disolventes seleccionados, los cuales fueron: Metanol, Acetona, Etanol/ $\text{H}_2\text{O}$  (50/50), Tolueno y Etanol. Se dejaron sumergidas por 24 horas y pasado este tiempo, las películas se pesaron húmedas con el fin de observar si se presentaba o no hinchamiento en cada una de ellas. Los disolventes utilizados fueron metanol y tolueno, ya que en ellos se presentó el menor y el mayor hinchamiento, respectivamente.

Después de colocar los 5 mL de la disolución monomérica, las ampollitas fueron desgasificadas por medio de ciclos de congelamiento/descongelamiento. El método de desgasificación consiste en congelar con nitrógeno líquido las ampollitas que contienen la película de polipropileno y la disolución monomérica conectándolas a una línea de vacío. Una vez congeladas las ampollitas, se abre el vacío y se dejan transcurrir diez minutos, esto con el fin de retirar el aire presente en las ampollitas; después de esto se cierra el vacío y se colocan en un vaso que contiene agua a



temperatura ambiente, para descongelarlas. Cuando se han terminado de descongelar, se vuelve a comenzar el ciclo congelando las ampollitas de nuevo y repitiendo el proceso que se ha mencionado anteriormente.

Es recomendable repetir mínimo el proceso durante 3 ciclos; sin embargo, en este caso se efectuaron 4 al observar que aún había presencia de aire en las disoluciones.

En el último ciclo de la desgasificación, se deja abierta la línea de vacío y se procede a sellar la ampollita utilizando un soplete.

Una vez que las ampollitas fueron selladas, se colocaron en un baño maría a una temperatura dada. Después de un tiempo de reacción determinado, las ampollitas se retiraron del baño y se procede a purificar las películas injertadas. Se lavaron con algún disolvente capaz de eliminar el homopolímero formado de (poli(glicidil metacrilato)) así como el monómero no reaccionado. Este proceso se llevó a cabo cambiando el disolvente 3 o 4 veces antes de ponerlas a secar en una estufa de vacío hasta obtener peso constante.

Efectuados los pasos anteriores, el porcentaje de injerto obtenido se calcula mediante la siguiente ecuación:

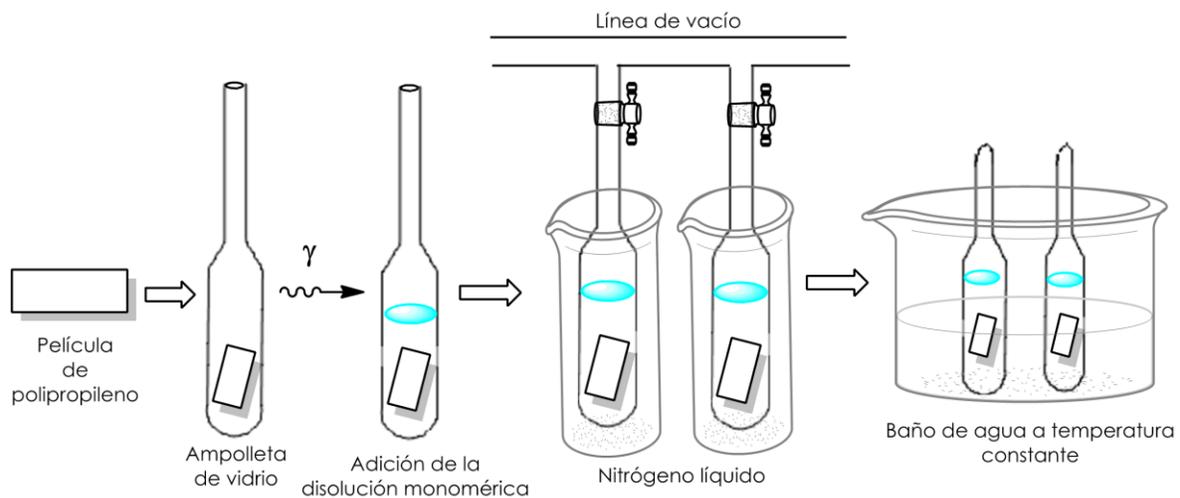
$$\%Graft = \frac{w_f - w_0}{w_0} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

En donde:

$w_0$  = *Peso inicial de la película*

$w_f$  = *Peso final de la película*

Se sintetizaron los copolímeros de injerto por el método de preirradiación oxidativa variando tiempo de reacción, temperatura, concentración del monómero y dosis de radiación, para ver como influía cada uno de ellos en el porcentaje de injerto obtenido.



**Figura 34.** Esquema del procedimiento experimental por el método de preirradiación oxidativa.

### 5.2.1 Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de injerto

El primer parámetro que se varió mediante este método fue el tiempo de reacción, seleccionando 2, 3, 4, 6, 8 y 15 horas. Los demás parámetros se mantuvieron constantes para la obtención de los copolímeros, se utilizaron disoluciones de tolueno y glicidil metacrilato con una relación de 70:30 v/v, un baño de agua a una temperatura de 70°C para llevar a cabo la reacción y las películas de polipropileno se irradiaron con una dosis de 20 kGy.

### 5.2.2 Influencia de la temperatura en el porcentaje de injerto

Continuando con el mismo procedimiento, el siguiente parámetro a variar fue la temperatura de reacción, eligiendo 50, 60 y 70°C. Utilizando una disolución monomérica en relación 70:30 v/v, una dosis de 20 kGy y el tiempo mediante el que se llevó a cabo la reacción fue de 16 horas.



### *5.2.3 Influencia de la concentración del monómero en el porcentaje de injerto*

En este caso se utilizaron disoluciones de tolueno:GMA con una relación de 90:10, 80:20, 60:40 y 50:50 v/v, además de una dosis de 20 kGy para preirradiar las películas de polipropileno. El tiempo de reacción seleccionado fue de 6 horas a una temperatura de 70°C.

### *5.2.4 Influencia de la dosis en el porcentaje de injerto*

Se llevaron a cabo 4 injertos variando la dosis de preirradiación de las películas de polipropileno a 10, 15, 20 y 30 kGy, preparando previamente disoluciones de tolueno y GMA con una concentración 70:30 v/v respectivamente, a 70°C y un tiempo de reacción de seis horas.

## **5.3 Síntesis del copolímero de injerto PP-g-GMA por método directo**

Para la obtención del copolímero de injerto se crearon ampollitas de vidrio, para ello se introdujo una película de polipropileno de 2.5 cm de largo y 1 cm de ancho previamente pesada en un tubo de ensayo de 15 cm de largo aproximadamente.

A cada ampollita se le adicionaron 5mL de una disolución monomérica de GMA, con la concentración deseada. Posteriormente se procedió a desgasificar cada una de las ampollitas que contenían la película de polipropileno y la disolución monomérica.

Se llevó a cabo el proceso de desgasificación como se menciona en el método de preirradiación oxidativa, que consiste en congelar y descongelar las ampollitas con nitrógeno líquido conectadas a una línea de vacío. Una vez congeladas las ampollitas, se abre el vacío y se dejan transcurrir diez minutos, posteriormente se cierra el vacío y las ampollitas se colocan en un vaso que contiene agua a temperatura ambiente, para así descongelarlas. De igual manera que en el método de preirradiación, se efectuaron 4 ciclos al observar que aún había presencia de aire en las ampollitas. Para finalizar con el proceso de desgasificación, en el último



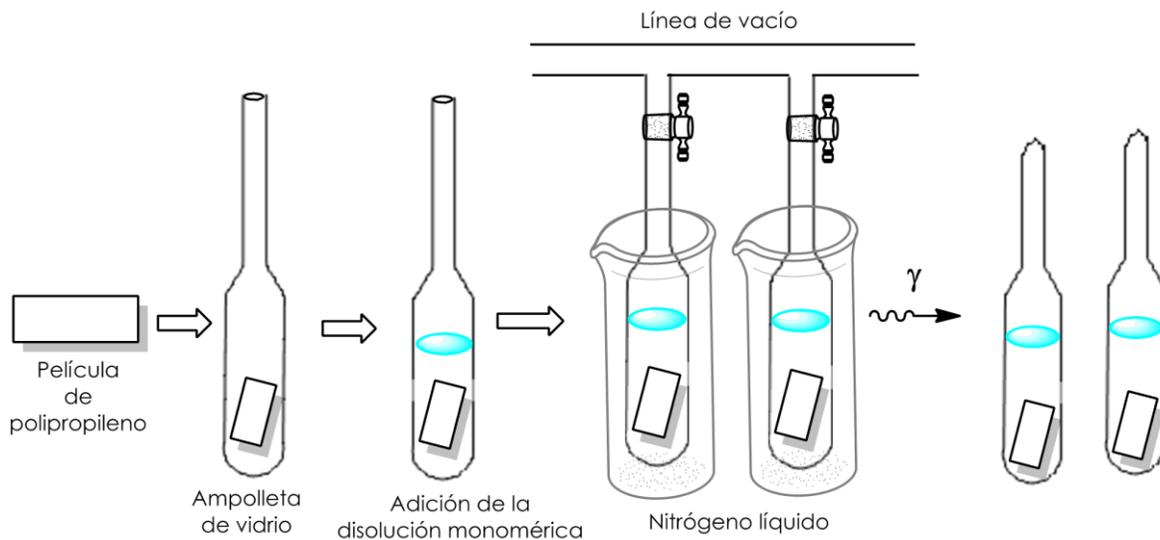
ciclo se deja abierta la línea de vacío y se procede a sellar la ampolleta utilizando un soplete.

Una vez que las ampolletas han sido selladas, se mandan a irradiar a la dosis deseada.

Cuando las ampolletas ya se han irradiado, se purificaron las películas injertadas, lavándolas con algún disolvente capaz de eliminar el homopolímero formado (poli(glicidil metacrilato)) así como el monómero no reaccionado. Este proceso se lleva a cabo cambiando el disolvente 3 o 4 veces antes de ponerlas a secar en una estufa de vacío, hasta obtener peso constante.

El porcentaje de injerto obtenido se calcula mediante la ecuación 1.

En la obtención de los copolímeros de injerto por método directo, se estudió la influencia del disolvente, dosis y concentración de monómero en el porcentaje de injerto.



**Figura 35.** Esquema del procedimiento experimental por el método directo.



### 5.3.1 Influencia del disolvente y la dosis de radiación en el porcentaje de injerto

La obtención del copolímero de injerto por método directo, se llevó a cabo con dos disolventes (metanol y tolueno); se prepararon dos disoluciones de 50 mL, utilizando una concentración de 30% v/v de GMA y 70% v/v de disolvente, posteriormente se colocaron 5 mL a cada ampolleta como se indica en el procedimiento del punto anterior.

Por otra parte, los copolímeros de injerto fueron obtenidos variando la dosis de radiación a 5, 10, 15, 20 y 30 kGy con el fin de construir las curvas correspondientes utilizando los dos disolventes (metanol y Tolueno).

### 5.3.2 Influencia de la concentración del monómero en el porcentaje de injerto

Seleccionando el disolvente con el que se obtuvieron los mejores porcentajes de injerto, se prepararon ampolletas con películas de polipropileno, adicionándole a cada una de ellas 5 mL de disolución monomérica a con concentraciones de 10, 20, 40 y 50% v/v de GMA en el disolvente, con la finalidad de obtener la curva correspondiente al efecto de la concentración sobre el porcentaje de injerto. Utilizando una dosis de 20 kGy.

## 5.4 Incorporación de los grupos amino al copolímero de injerto PP-g-GMA

Las películas injertadas con glicidil metacrilato (*PP-g-GMA*) fueron sometidas a una reacción nucleofílica con diferentes diaminas (*Etilendiamina, hidrazina y dietilentriamina*) para incorporarles los grupos amino.

Inicialmente se llevó a cabo cada reacción preparando una disolución 2M en diferentes disolventes, los adecuados para cada una de las aminas (*Tolueno, DMSO y 2-Metoxietanol*).

La reacción se llevó a cabo en un matraz de bola, en el que se añadieron el copolímero de injerto (*PP-g-GMA*), el disolvente y la diamina. Posteriormente, se



colocó el matraz en un baño de aceite a diferentes temperaturas, con agitación y temperatura constante.

Una vez efectuada la reacción, las películas fueron lavadas con etanol, cambiando el disolvente 2 o 3 veces para eliminar residuos. Finalmente, después de ser secadas en una estufa por 24 horas, se pesaron y se calculó el rendimiento mediante la siguiente ecuación.

$$\%Rendimiento = \frac{Rendimiento\ experimental}{Rendimiento\ teórico} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

#### 5.4.1 Variación de parámetros

Las reacciones se llevaron a cabo en películas con diferentes porcentajes de injerto para posteriormente hacer un análisis de los resultados obtenidos. También se hizo una variación en los parámetros de tiempo y disolvente al realizar la reacción, con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas. Por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos, se hizo la caracterización del material.

### 5.6 Caracterización del material

#### 5.6.1 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

Para verificar la formación del copolímero de injerto y la incorporación de los grupos amino se hizo uso de esta técnica comparando los espectros de la matriz polimérica virgen, el copolímero de injerto (*PP-g-GMA*) y las películas modificadas con los grupos amino incorporados.

Para obtener los espectros de las muestras, se utilizó un espectrómetro Perkin-Elmer spectrum 100 (Perkin Elmer CETUS Instrument Norwalk, CT) con 16 barridos.



Primero se colocó cada una de las muestras sobre una punta de diamante, ejerciendo presión sobre la muestra con una prensa para obtener como resultado un espectro de infrarrojo en el intervalo de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ .

### *5.6.2 Ángulo de contacto*

Se utilizó un equipo DSA 100 (krussGmbH, Hamburg, Germany). En esta técnica fue necesario que las películas estuvieran planas, por lo que se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

Para obtener las películas con una superficie plana, se dejaron hinchando durante un día en frascos con tolueno, una vez transcurrido este tiempo, cada una fue colocada entre dos vidrios sujetos por una pinza para hacer presión y, por último, fueron introducidas a una estufa de vacío por 24 horas a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Posteriormente, cada película fue colocada en un portaobjetos y en algunos casos, fue necesario colocar un poco de cinta adhesiva en los extremos con el fin de que la película no se moviera.

Para medir el ángulo de contacto, se colocó la película en una cámara ubicada dentro del equipo (Figura 35), la cual está conectada a una computadora, por lo que previamente para hacer la medición, se debe tener una imagen clara en la pantalla. También se ajustó una jeringa con agua destilada en su interior bajándola poco a poco hasta encontrarse cerca de la película, pero sin llegar a tocarla.

Finalmente, se midió el ángulo de contacto dejando caer una gota de agua sobre la película, a la vez se congeló la imagen sacando una fotografía para posteriormente calcular el ángulo formado entre la gota de agua y la superficie de la película. En los casos que fue posible, se secó la gota con papel absorbente y se repitieron los pasos necesarios para obtener otras mediciones del ángulo en diferentes puntos de la superficie de una misma película. Los ángulos que se registraron fueron tomados



al tiempo cero (en el momento que cayó la gota de agua sobre la superficie de la película) y después de treinta segundos.



**Figura 36.** Equipo para ángulo de contacto.



### 5.6.3 Hinchamiento límite

La técnica de hinchamiento se llevó a cabo de la siguiente manera:

- ✓ Primero se colocó en un frasco una película correspondiente al material modificado, seca y previamente pesada. Posteriormente se le agregó agua, y se dejaron transcurrir cinco minutos, una vez transcurrido el tiempo, se retiró la película quitando el exceso de agua con un papel absorbente.
- ✓ Se pesó la película y se volvió a introducir en el frasco con agua, los pasos se repitieron a diferentes intervalos de tiempo hasta alcanzar un peso constante.
- ✓ Finalmente se calculó el porcentaje de hinchamiento mediante la siguiente ecuación:

$$\%Hinchamiento = \frac{P_t - P_0}{P_0} \times 100 \dots \dots \dots (3)$$

En donde:

$P_0$  = Peso inicial del copolímero

$P_t$  = Peso del copolímero hinchado al tiempo  $t$

### 5.6.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se utilizó un equipo TGA Q50 (TA instruments, New Castle, DE). Los pasos a seguir fueron los siguientes:

Se taró el equipo colocando una charola de platino en la plataforma, en la computadora se colocaron los datos de identificación de la muestra, así como la velocidad de calentamiento (10°C/min) y el intervalo de trabajo (temperatura ambiente hasta 700°C).

Se utilizaron muestras secas que fueron pesadas previamente procurando que el peso de cada una estuviera por arriba de los 10 mg.



Una vez que la muestra se preparó, fue colocada sobre la charola de platino, se abrió la llave de paso de nitrógeno y finalmente por medio de la computadora se dio la señal para iniciar el análisis.



**Figura 37.** Equipo para análisis termogravimétrico (TGA).

### 5.6.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para caracterizar los materiales, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC TA Instruments Model 2010 (TA instruments, New Castle, DE), el análisis se realizó a una velocidad de 10°C/min, en un intervalo de 25 a 330°C. El procedimiento fue el que se describe a continuación:

- ✓ Inicialmente se colocó la muestra en una charola de aluminio, procurando que el peso de ella fuera de aproximadamente 5 mg, el siguiente paso fue sellarla mediante presión.
- ✓ Una vez que se realizó lo anterior, se colocó la charola que contenía la muestra y una de referencia sobre los termopares del equipo.
- ✓ Mediante la computadora, se introdujeron los datos de identificación de la muestra y su peso, así como las condiciones a las cuales se llevó a cabo dicho análisis.
- ✓ La cámara fue cerrada y finalmente se inició el análisis en atmósfera de nitrógeno.



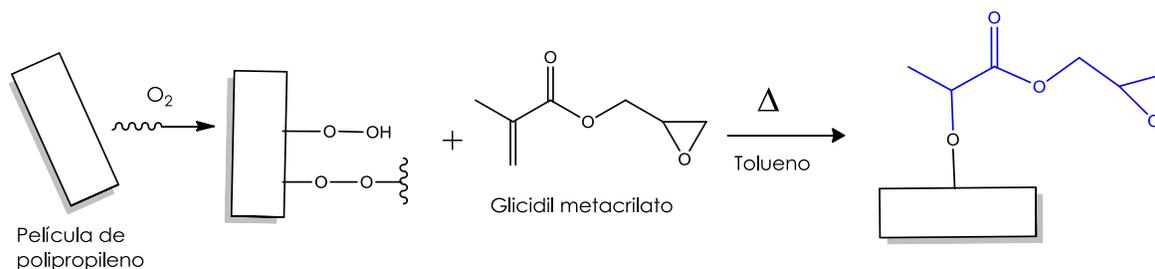
**Figura 38.** Equipo para calorimetría diferencial de barrido (DSC).



## 6. Resultados y discusión

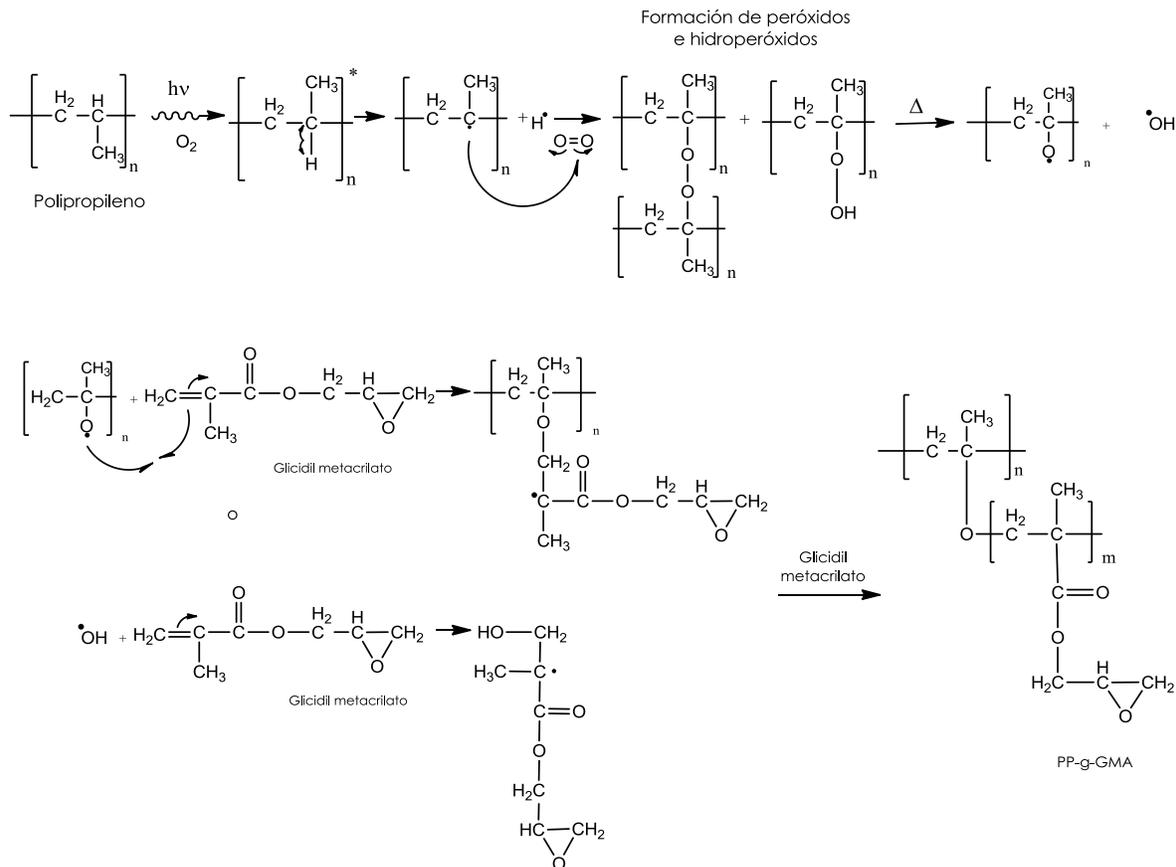
### 6.1 Síntesis del copolímero de injerto PP-g-GMA por método de preirradiación oxidativa

Para realizar la síntesis del PP-g-GMA por preirradiación oxidativa, se irradiaron las películas de PP en presencia de aire, esto permite la formación de peróxidos e hidroperóxidos. Una vez que las películas se irradiaron, fueron puestas en contacto con la disolución monomérica de GMA, utilizando como disolvente tolueno en presencia de calor, lo que provoca la ruptura de los peróxidos e hidroperóxidos formando un enlace C-O con el doble enlace del GMA. En este método, los injertos se sintetizaron empleando únicamente tolueno como disolvente, debido a que al llevar a cabo la reacción utilizando metanol no se obtuvieron injertos, debido a que el monómero se homopolimerizaba.



**Figura 39.** Esquema de la obtención del copolímero de injerto PP-g-GMA por el método de preirradiación oxidativa.

Al irradiar las películas de polipropileno en presencia de oxígeno se produce un rompimiento homolítico, dando como resultado la formación de un radical secundario que posteriormente permite la formación de peróxidos e hidroperóxidos. El injerto inicia cuando las películas se ponen en contacto con el monómero GMA en presencia de calor, provocando que los peróxidos e hidroperóxidos se rompan. Los radicales formados reaccionan con el doble enlace del glicidil metacrilato y posteriormente, otra molécula de monómero se adiciona a las especies formadas que contienen radicales libres y el proceso se repite sucesivamente. En la figura 40 se presenta el mecanismo de injerto del GMA.

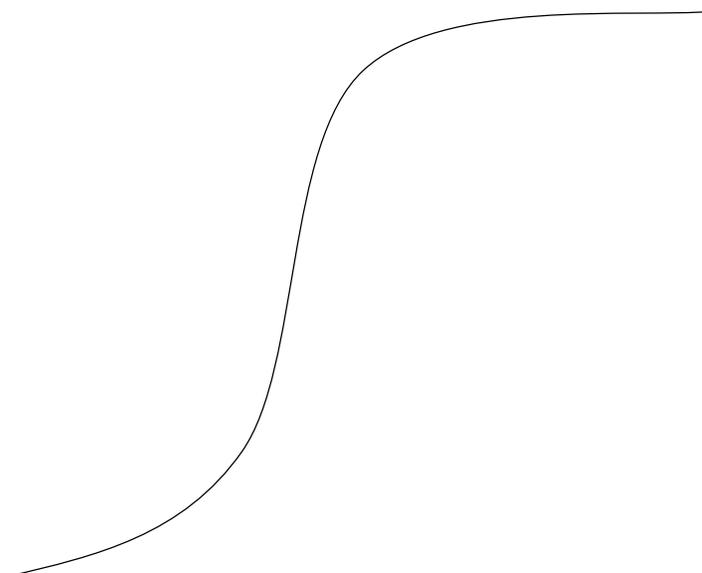


**Figura 40.** Síntesis del copolímero de injerto PP-g-GMA por preirradiación oxidativa.

### 6.1.1 Influencia de la dosis de radiación en el porcentaje de injerto para el copolímero PP-g-GMA por método de preirradiación oxidativa

Las películas de polipropileno se irradiaron a 10, 15, 20 y 30 kGy, utilizando una disolución monomérica de GMA con una concentración del 30% v/v. El tiempo de reacción fue de seis horas y la reacción se efectuó a 70°C.

Como se muestra en la gráfica 1, conforme aumenta la dosis de radiación aumenta el porcentaje de injerto. Podemos observar que existe un aumento considerable después de utilizar una dosis de 10 kGy; sin embargo, utilizando dosis más altas de 15 kGy el porcentaje de injerto ya no aumenta, sino que sigue una línea de tendencia casi constante como lo representan los puntos correspondientes a 20 y 30 kGy.



**Gráfica 1.** Porcentaje de injerto en función de dosis de radiación. Disolvente: Tolueno, [GMA]=30% v/v, T = 70°C. Tiempo= 6 horas.

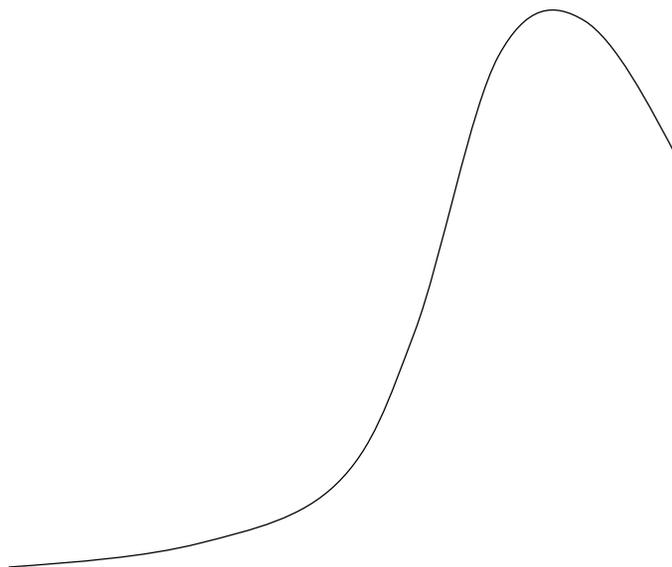
### 6.1.2 Influencia de la concentración de monómero en el porcentaje de injerto para el copolímero PP-g-GMA por método de preirradiación oxidativa

Para estudiar el efecto de este parámetro, se utilizaron disoluciones de GMA y tolueno, las concentraciones de monómero utilizadas fueron de 10, 20, 40 y 50% v/v. La síntesis del PP-g-GMA se llevó a cabo a las siguientes condiciones; se utilizó una dosis de 20 kGy, un tiempo de reacción de 6 horas y las ampollitas se colocaron a una temperatura de 70°C.

En la gráfica 2 se puede observar que conforme la concentración del monómero es mayor, aumenta el porcentaje de injerto. En este caso, el porcentaje de injerto va incrementando hasta una concentración del 40%. Sin embargo, en el punto correspondiente a 50% de concentración de monómero, podemos ver que hay un cambio en la tendencia del comportamiento y el porcentaje de injerto disminuye,



esto se debe al aumento en la viscosidad del sistema, la cual reduce la movilidad de los macroradicales formados, disminuyendo el porcentaje de injerto.



**Gráfica 2.** Porcentaje de injerto en función de la concentración de monómero. Disolvente: Tolueno,  $T = 70^{\circ}\text{C}$ , Dosis = 20 kGy. Tiempo: 6 horas.

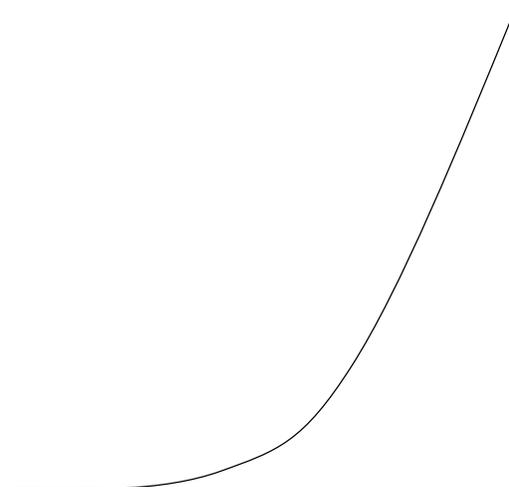
### 6.1.3 Influencia de la temperatura en el porcentaje de injerto para el copolímero PP-g-GMA por método de preirradiación oxidativa

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre el porcentaje de injerto, la síntesis del PP-g-GMA se llevó a cabo a 50, 60 y 70°C, utilizando una disolución monomérica de GMA con una concentración de 30% v/v, las películas de PP se irradiaron con una dosis de 20 kGy y el tiempo mediante el que se llevó a cabo la reacción fue de 16 horas.

En la gráfica 3 podemos observar que el porcentaje de injerto incrementa a medida que aumenta la temperatura, también podemos notar que existe una gran diferencia en el porcentaje de injerto obtenido a cada temperatura, ya que a 50°C se obtuvo



un injerto de 9%, a 60°C se obtuvo 66% y cuando se utilizó una temperatura de 70°C el injerto se incrementó hasta 270%. El incremento del porcentaje de injerto cuando aumentamos la temperatura puede ser a causa de una mayor velocidad de reacción. Además, a mayor temperatura, los macrorradicales formados tienen una mayor movilidad, lo cual favorece el proceso de injerto.



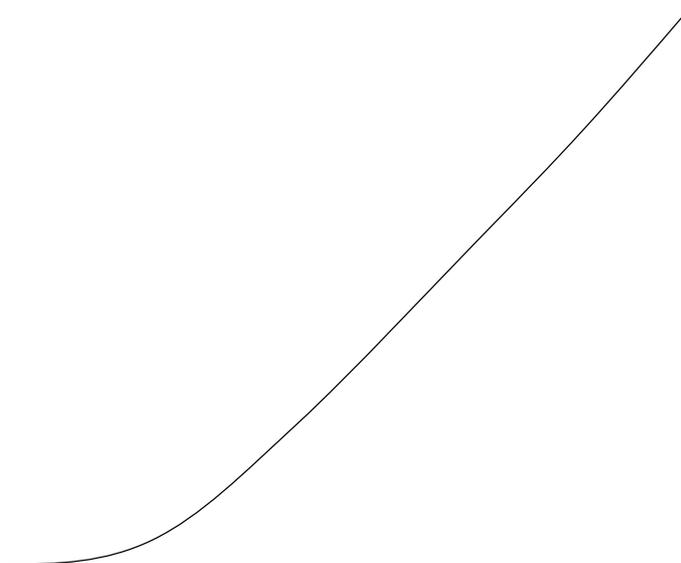
**Gráfica 3.** Porcentaje de injerto en función de la temperatura. Disolvente: Tolueno, [GMA]=30% v/v, Dosis= 20kGy. Tiempo de reacción: 16 horas.

#### 6.1.4 Influencia del tiempo de reacción en el porcentaje de injerto para el copolímero PP-g-GMA por método de preirradiación oxidativa

Para estudiar el efecto del tiempo de reacción, la síntesis del PP-g-GMA se llevó a cabo en 2, 3, 4, 6, 8 y 15 horas. Las películas se irradiaron con una dosis de 20 kGy, posteriormente se les agregó la disolución monomérica de GMA con una concentración de 30% v/v. Finalmente, las muestras se colocaron en un baño de agua a una temperatura de 70°C para llevar a cabo la reacción.



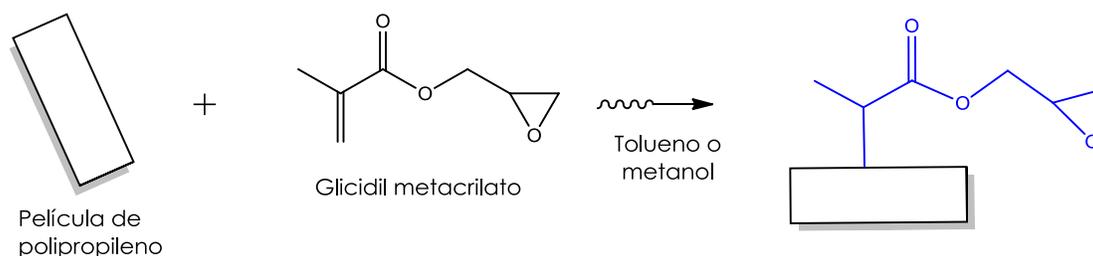
En la gráfica 4 podemos observar que cuando aumenta el tiempo de reacción, aumenta a su vez el porcentaje de injerto. De acuerdo a los resultados obtenidos, efectuando la reacción durante 3 horas, se logró obtener un 12% de injerto en las películas de polipropileno, mientras que el porcentaje aumentó hasta 171% cuando se estableció un tiempo de 15 horas. Por lo tanto, para obtener porcentajes de injerto menores a 100%, se requieren entre 3 y 10 horas, utilizando la dosis, concentración y temperatura que se mencionaron anteriormente.



**Gráfica 4.** Porcentaje de injerto en función del tiempo. Disolvente: Tolueno, [GMA]=30% v/v,  $T=70^{\circ}\text{C}$ , Dosis= 20 kGy.

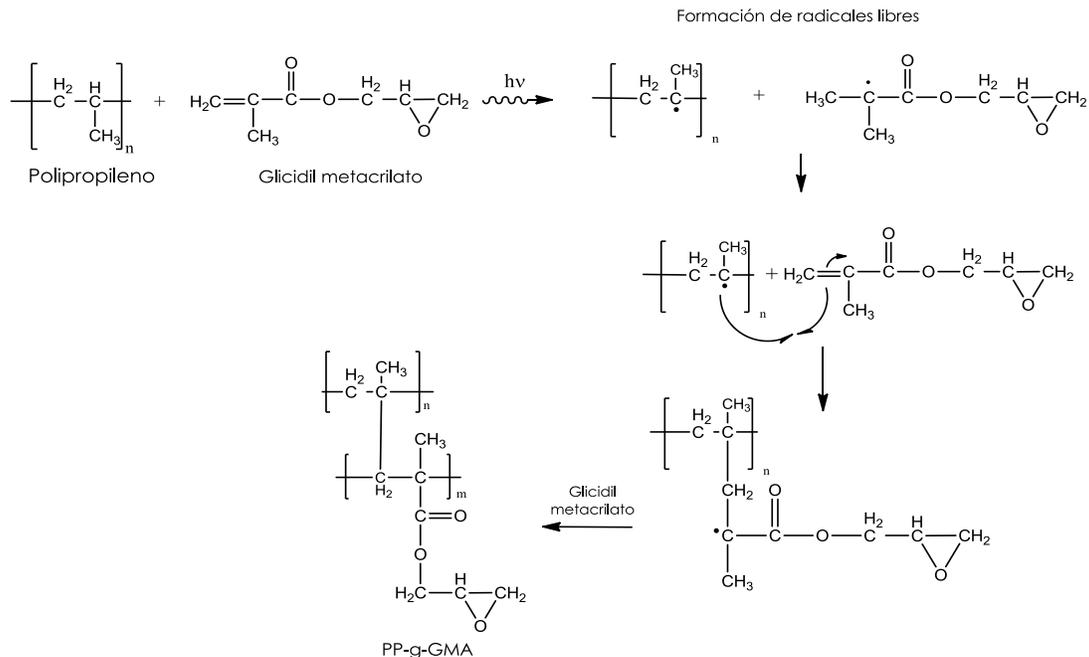
## 6.2 Síntesis del copolímero de injerto PP-g-GMA por método directo

Para sintetizar el copolímero PP-g-GMA, se irradiaron las películas contenidas en las ampollas de vidrio junto con la disolución monomérica, esto se realizó en ausencia de oxígeno para promover la formación de sitios activos en donde posteriormente se injertó el GMA.



**Figura 41.** Esquema de la obtención del copolímero de injerto PP-g-GMA por el método directo.

El injerto inicia por la formación de radicales libres, estos se forman debido a la irradiación simultánea de la película de PP y el GMA en ausencia de oxígeno, la molécula de PP forma un radical terciario que funciona como sitio activo en donde se injerta el glicidil metacrilato por la ruptura del doble enlace como se muestra en la figura 42. Posteriormente, los radicales libres formados en el GMA reaccionan con otras moléculas de este mismo, dando como resultado el homopolímero PGMA. El mecanismo de reacción del copolímero de injerto, se presenta en la figura 42.



**Figura 42.** Síntesis del PP-g-GMA por método directo.

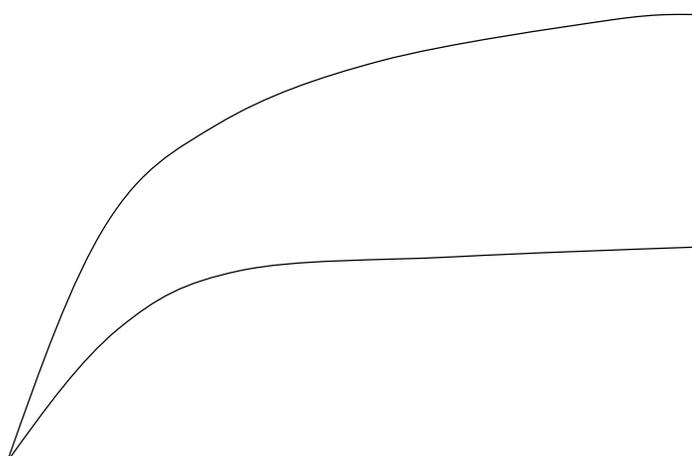
### 6.2.1 Influencia de la dosis de radiación y disolvente para el copolímero PP-g-GMA por método directo

En la síntesis del copolímero de injerto por método directo, se comenzó variando la dosis de radiación (5, 10, 15, 20 y 30 kGy) con el fin de construir las curvas correspondientes utilizando dos disolventes (Metanol y Tolueno).

En la gráfica 5 podemos observar que a medida que aumenta la dosis de radiación, incrementa el porcentaje de injerto, esto sucede en ambos casos (utilizando Tolueno o Metanol). Sin embargo, siguiendo la tendencia que muestra la gráfica, es visible que cuando el injerto se realiza en metanol, el porcentaje de injerto se mantiene constante a partir de los 15 kGy. En el caso del tolueno, el comportamiento cambia, ya que el porcentaje de injerto sigue incrementando ligeramente cuando aumenta la dosis. Esto puede ser debido a que el metanol es considerado un agente de transferencia de cadena, lo cual significa que es capaz de desactivar las cadenas activas o macrorradicales, disminuyendo el peso molecular promedio de las cadenas injertadas.



Además, si comparamos ambas curvas, cuando se utiliza tolueno se obtiene aproximadamente el doble de injerto que cuando utilizamos metanol. Esto es debido a que como se mostró anteriormente, las películas de PP hinchan en tolueno lo cual favorece que el injerto se lleve a cabo tanto en masa como en superficie.



**Gráfica 5.** Porcentaje de injerto en función de la dosis de radiación, [GMA]= 30%v/v.

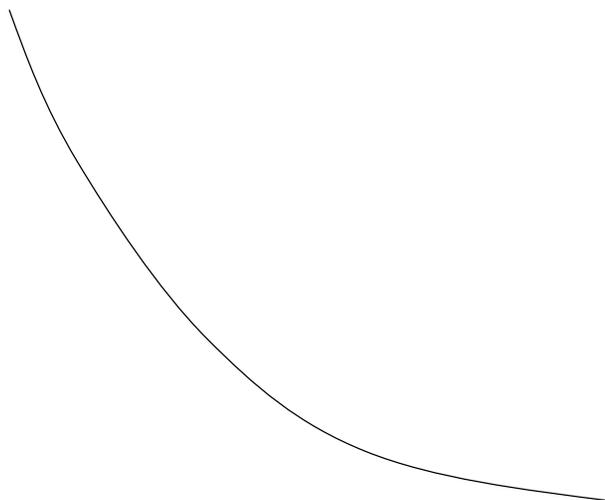
### 6.2.2 Influencia de la concentración de monómero para el copolímero PP-g-GMA, por método directo

Se prepararon ampollitas con películas de polipropileno adicionándole a cada una de ellas una disolución de GMA y tolueno, utilizando diferentes concentraciones de monómero (10, 20, 40 y 50% v/v). Además, los copolímeros de injerto se sintetizaron utilizando una dosis de 20 kGy.

En la gráfica 6 podemos observar que, al aumentar la concentración de monómero, el porcentaje de injerto disminuye notablemente. Cuando se utiliza una concentración de GMA entre 10 y el 20%, la diferencia de porcentajes es más



notable. Sin embargo, a partir del 30% de concentración la diferencia entre los porcentajes de injerto es menor. Probablemente esto se debe a que a mayor concentración de glicidil metacrilato, la viscosidad del sistema aumenta a causa de la homopolimerización del monómero, lo cual desfavorece el proceso de injerto.



**Gráfica 6.** Porcentaje de injerto en función de la concentración de monómero. Disolvente: Tolueno. Dosis: 20 kGy.



### 6.3 Incorporación de los grupos amino al copolímero de injerto PP-g-GMA

Inicialmente se buscó establecer las condiciones óptimas para llevar a cabo la incorporación de los grupos amino al PP-g-GMA, para ello se efectuó la reacción del grupo epóxido contenido en el copolímero de injerto con etilendiamina.

La reacción se llevó a cabo en películas con diferentes porcentajes de injerto, el primer paso fue preparar disoluciones de las aminas con una concentración 2M en diferentes disolventes (DMSO y tolueno), los tiempos durante los que se llevó a cabo la reacción fueron 24 y 48 horas, mientras que la temperatura establecida fue de 80°C.

Posteriormente, utilizando copolímeros con porcentajes de 70% y 100% de injerto, se efectuaron las reacciones del epóxido con hidrazina y dietilentriamina. Debido a que la hidracina no disuelve en tolueno, se utilizaron como disolventes 2-Metoxietanol y DMSO, en el caso de la dietilentriamina únicamente se utilizó tolueno.

Los disolventes fueron seleccionados de acuerdo la literatura, Benaglia *et al.* (2013) reportaron que utilizando DMSO se alcanza la conversión completa de los anillos epóxidos, por diferentes aminas en tiempos de reacción más cortos.

En la figura 43 se presentan las reacciones de las aminas con el epóxido contenido en el GMA. La apertura del anillo con las aminas actuando como nucleófilos, implica el ataque por el lado opuesto al átomo de oxígeno y sobre el átomo de carbono menos sustituido, formando un grupo hidroxilo.

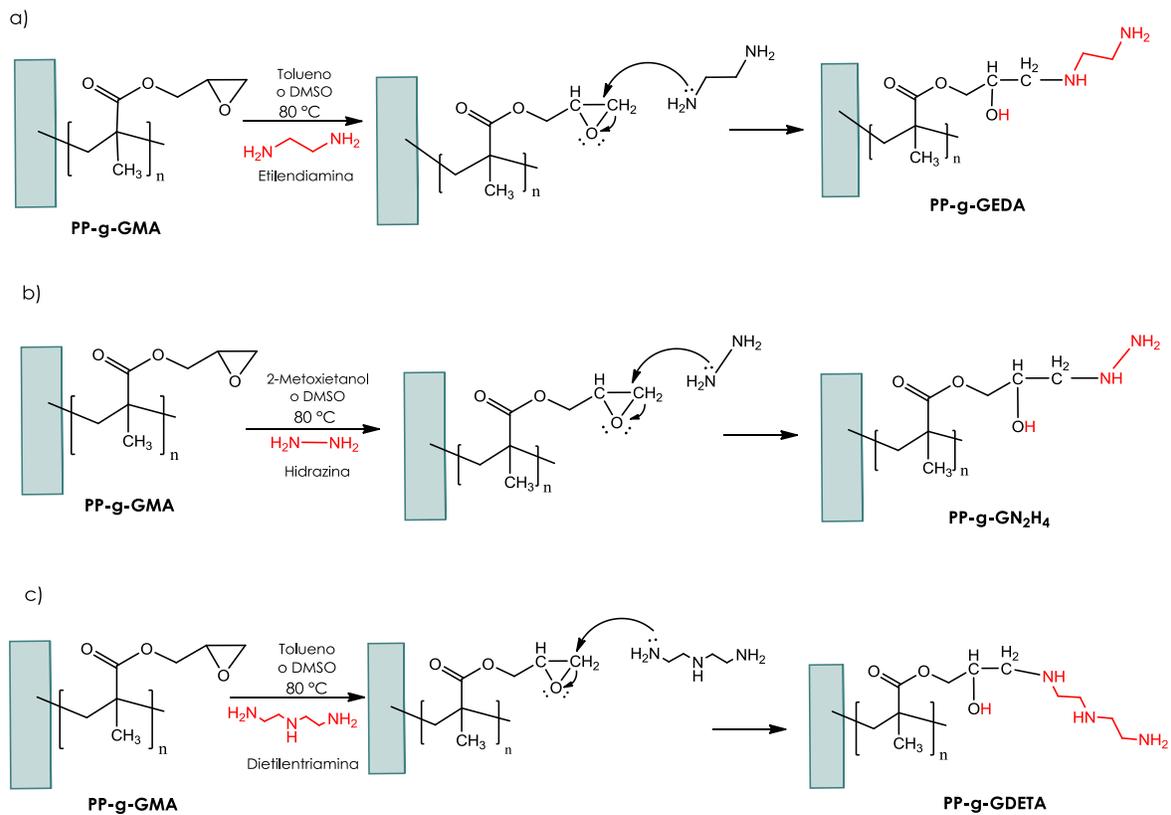


Figura 43. Reacciones de apertura del epóxido utilizando a)Etilendiamina, b)Hidrazina y c)Dietilentriamina.



### 6.3.1 Rendimiento de reacción

En la tabla 1 se presentan los porcentajes de rendimiento obtenidos para el PP-g-GEDA.

**Tabla 1.** Porcentaje del rendimiento de reacción obtenido para el PP-g-GEDA a diferentes condiciones.

Injerto (%)	Amina	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Rendimiento (%)
14.3	Etilendiamina	DMSO	80	48	95
14.3	Etilendiamina	Tolueno	80	48	89
72.9	Etilendiamina	Tolueno	80	24	96
73	Etilendiamina	DMSO	80	24	93
72.9	Etilendiamina	Tolueno	80	48	92
100.9	Etilendiamina	Tolueno	80	48	93

Como se puede observar en la tabla 1, se obtuvo un rendimiento de reacción entre el 89 y 95%. Cuando se llevó a cabo la reacción en el PP-g-GMA con 14.3% de injerto utilizando DMSO como disolvente y efectuando la reacción en 48 horas, se obtuvo un porcentaje de rendimiento más alto que empleando tolueno. Al disminuir el tiempo de reacción y aumentar el porcentaje de injerto del PP-g-GMA, los resultados fueron diferentes, ya que se obtuvo un mayor rendimiento con tolueno.

Finalmente, se decidió llevar a cabo la reacción a 80°C, 48 horas y emplear tolueno como disolvente, para evitar la presencia de residuos de disolvente en las muestras debido a que el DMSO es poco volátil y difícil de eliminar.



**Tabla 2.** Porcentaje del rendimiento de reacción obtenido para el PP-g-GEDA, PP-g-GN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y PP-g-GDETA.

<b>Injerto (%)</b>	<b>Amina</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (horas)</b>	<b>Rendimiento (%)</b>
<b>72.9</b>	Etilendiamina	Tolueno	80	48	<b>92</b>
<b>100.9</b>	Etilendiamina	Tolueno	80	48	<b>93</b>
<b>73.3</b>	Hidrazina	2-Metoxietanol	80	48	<b>76</b>
<b>114</b>	Hidrazina	2-Metoxietanol	80	48	<b>73</b>
<b>112.4</b>	Hidrazina	DMSO	80	48	<b>63</b>
<b>69</b>	Dietilentriamina	Tolueno	80	48	<b>91</b>
<b>112.4</b>	Dietilentriamina	Tolueno	80	48	<b>75</b>

En la tabla 2, se presentan los porcentajes del rendimiento de reacción obtenido al funcionalizar los copolímeros de injerto utilizando hidrazina y dietilentriamina, en ella podemos observar que se obtiene un menor porcentaje de rendimiento al efectuar la reacción de apertura con hidrazina. En este caso al aumentar el porcentaje de injerto en el PP-g-GMA el rendimiento se mantiene casi igual, mientras que en el caso de las reacciones con dietilentriamina, el porcentaje de rendimiento disminuye. Por otra parte, en las reacciones efectuadas con etilendiamina, al aumentar el porcentaje de injerto del PP-g-GMA se obtiene un rendimiento muy parecido, este comportamiento es debido a que probablemente reaccionaron la mayor parte de los grupos funcionales amino con cierta cantidad de las cadenas injertadas de GMA, por lo tanto, rendimiento de reacción es independiente al porcentaje de injerto.



## **6.4 Caracterización del material**

### *6.4.1 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)*

**Gráfica 7.** *Espectro infrarrojo de a) Polipropileno, b) PGMA y c) PP-g-GMA*



En la gráfica 7 se presentan los espectros infrarrojos de la matriz polimérica (PP), el homopolímero formado (poli (glicidil metacrilato)) y el copolímero de injerto (PP-g-GMA). En el espectro del polipropileno (gráfica 7(a)), se observan bandas de 2952 a 2839  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los estiramientos C-H de los grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ). Se presenta una banda de torsión de los grupos  $\text{CH}_2$  en 1456  $\text{cm}^{-1}$ , que coincide con la banda de la deformación del grupo  $\text{CH}_3$  así como una banda en 1376  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la deformación simétrica del grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ).

En el espectro del poli(glicidil metacrilato) (gráfica 7(b)), se pueden observar tres bandas en 3058, 2999 y 2932  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes al estiramiento del enlace C-H de los grupos metilo. Se presenta una banda de 1722  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento del carbonilo del grupo éster ( $\text{C}=\text{O}$ ), así como otras de 1254 y 1150  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del enlace C-O. En el espectro, se observa otra banda de absorción en 905  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C-O-C del grupo epóxido.

Por otra parte, en el espectro del copolímero de injerto PP-g-GMA (gráfica 7(c)), podemos resaltar la disminución de las bandas correspondientes a los grupos C-H, de igual manera que en el caso anterior, se presenta una banda de estiramiento que corresponde al carbonilo del grupo éster ( $\text{C}=\text{O}$ ) en 1722  $\text{cm}^{-1}$ , así como las bandas de los enlaces C-O en 1254 y 1150  $\text{cm}^{-1}$ , además la presencia de la banda asociada al grupo epóxido en 905  $\text{cm}^{-1}$  confirma el injerto del glicidil metacrilato sobre la película de polipropileno.



En la gráfica 8 se presentan los espectros de las películas funcionalizadas con etilendiamina, hidrazina y dietilentriamina, además del espectro del *PP-g-GMA* con la finalidad de hacer una comparación entre este y las posteriores modificaciones.

**Gráfica 8.** Espectro infrarrojo de a) *PP-g-GEDA*, b) *PP-g-GN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>*, c) *PP-g-GDETA* y d) *PP-g-GMA*.



En el espectro del PP-g-GEDA (gráfica 8 (a)), se observa una banda en  $3322\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace O-H, que se encima con la banda correspondiente al estiramiento del enlace N-H característico de las aminas primarias y secundarias, que puede presentarse entre  $3100$  y  $3500\text{cm}^{-1}$ . Posteriormente, se observan tres bandas en  $2947$ ,  $2920$  y  $2839\text{ cm}^{-1}$  asociadas al estiramiento del enlace C-H de los grupos metilo; también se puede observar una banda en  $1715\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del carbonilo del grupo éster (C=O). En el espectro se presentan algunas bandas que ya se han mencionado anteriormente, una en  $1447$  asociada a la torsión de los grupos  $\text{CH}_2$  y otras en  $1255$  y  $1154\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al estiramiento del enlace C-O. También se puede observar una banda en  $1557\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la torsión del enlace N-H de las aminas primarias y secundarias, lo cual confirma la presencia de los grupos amino formados durante la reacción.

En la gráfica 8 (b) se presenta el espectro del PP-g-GN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, en el que se observa la banda asociada al enlace O-H en  $3326\text{ cm}^{-1}$ , en esta parte se encima la banda que corresponde al estiramiento del enlace N-H de las aminas y se puede confirmar la incorporación de los grupos aminos con la banda correspondiente a la torsión del enlace N-H en  $1550\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro, se puede observar una banda en  $2933\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace C-H de los grupos  $\text{CH}_3$ , una banda en  $1703\text{ cm}^{-1}$  asociada al grupo éster (C=O) y las bandas correspondientes al estiramiento del enlace C-O en  $1254$  y  $1155\text{ cm}^{-1}$ .

La gráfica 8 (c) corresponde al espectro del PP-g-GDETA, en el podemos observar una banda que se intensifica en  $3260\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del enlace N-H asociado a las aminas primarias y secundarias, esta misma se encima con la banda asociada al enlace O-H que se encuentra entre  $3200$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Se presentan tres bandas en  $2949$ ,  $2999$  y  $2935\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento del enlace C-H de los grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ), la banda que corresponde al grupo éster en  $1712\text{ cm}^{-1}$ , además de la banda de confirmación de la incorporación de los grupos amino al PP-g-GMA, presente en  $1550\text{ cm}^{-1}$  asociada a la torsión del enlace N-H.



En este caso se intensifican las bandas correspondientes a los enlaces de los grupos CH<sub>2</sub> en 1447 cm<sup>-1</sup>, así como las bandas en 1246 y 1154 cm<sup>-1</sup> correspondientes al estiramiento del enlace C-O.

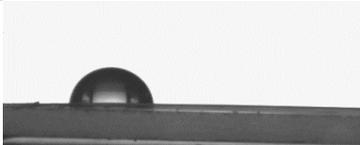
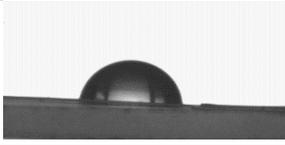
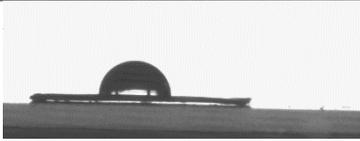
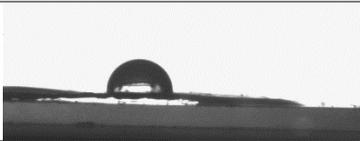
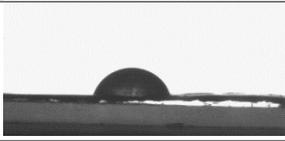
Haciendo una comparación entre los espectros de las películas funcionalizadas con las diferentes aminas y el espectro infrarrojo del copolímero de injerto, podemos observar que desaparece la banda correspondiente al grupo epóxido del glicidil metacrilato en 905 cm<sup>-1</sup>, lo cual confirma que se llevó a cabo la reacción nucleofílica de apertura del anillo mediante la adición de las aminas.



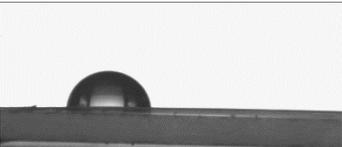
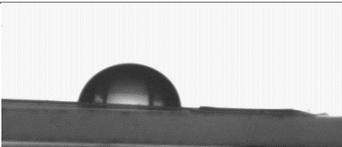
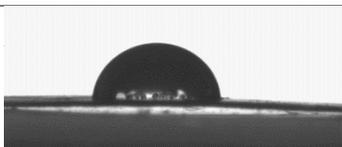
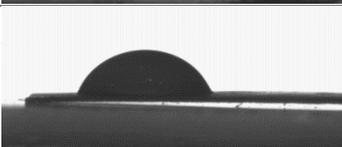
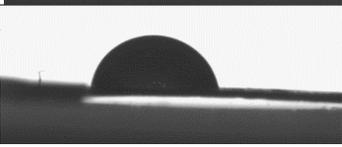
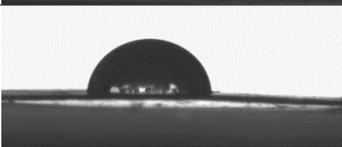
### 6.4.2 Ángulo de contacto

En las tablas siguientes se presentan los ángulos de contacto obtenidos para el PP-g-GEDA, PP-g-GN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, PP-g-GDETA, utilizando injertos de 73 y 100%, así como la película de polipropileno sin modificar.

**Tabla 3.** Ángulos de contacto obtenidos de la matriz polimérica y del PP-g-GEDA

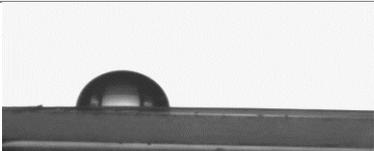
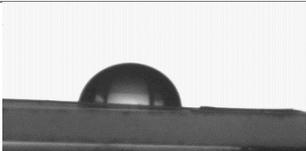
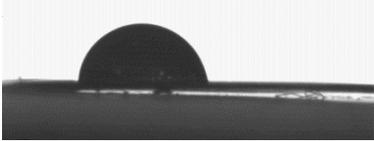
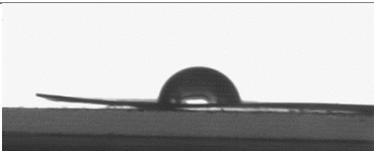
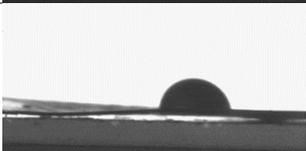
Muestra	Tiempo 0 (s)	Ángulo (°)	Tiempo 30 (s)	Ángulo (°)
Polipropileno		85.9		85.5
Injerto-72.9% Tolueno, 48h Reacción-92.0%		93.1		91.7
Injerto-100.9% Tolueno, 48h Rendimiento de reacción-93.0%		90.9		85.6

**Tabla 4.** Ángulos de contacto obtenidos de la matriz polimérica y del PP-g-GN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Muestra	Tiempo 0 (s)	Ángulo (°)	Tiempo 30 (s)	Ángulo (°)
Polipropileno		85.9		85.5
Injerto-72.9% 2-Metoxietanol, 48h Rendimiento de reacción-76.0%		80.0		79.0
Injerto-114% 2-Metoxietanol, 48h Rendimiento de reacción-73.0%		82.7		83.4



**Tabla 5.** Ángulos de contacto obtenidos de la matriz polimérica y del PP-g-GDETA

Muestra	Tiempo 0 (s)	Ángulo (°C)	Tiempo 30 (s)	Ángulo (°)
Polipropileno		85.9		85.5
Injerto- 69.0% Tolueno, 48h Rendimiento de reacción- 91.0%		85.0		69.0
Injerto- 112.4% Tolueno, 48h Rendimiento de reacción- 75.0%		87.9		86.5

En la tabla 3, podemos observar que el PP presenta un ángulo promedio de 86°, en este caso, los ángulos obtenidos para el PP-g-GEDA aumentan a 90°, en lugar de disminuir con la incorporación de grupos amino a la superficie, teniendo un comportamiento hidrofóbico.

Por otra parte, en la tabla 4, los ángulos obtenidos para el PP-g-GN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> utilizando un copolímero con 73% de injerto disminuyen de 86° a 79° después de 30 segundos, lo cual significa que se mejoró la hidrofiliidad del material. Sin embargo, aunque se esperaba que el ángulo de contacto disminuyera más al efectuar las reacciones con copolímeros que contengan mayor porcentaje de injerto, al utilizar un copolímero con 100%, los ángulos de contacto disminuyeron aproximadamente a 83° debido a que el injerto se está llevando en masa.

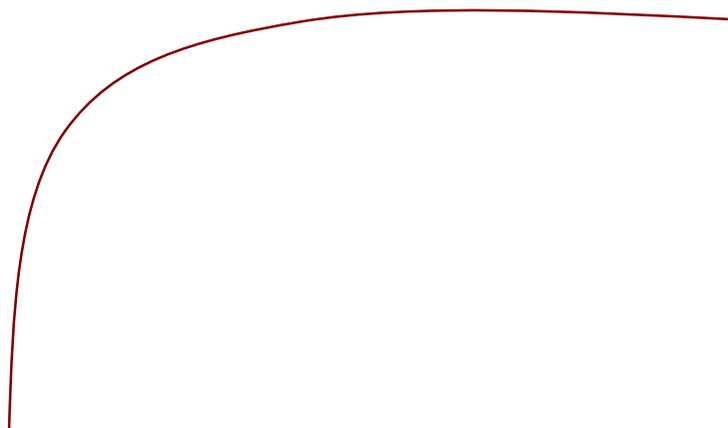
Finalmente, en la tabla 5, correspondiente al PP-g-GDETA, podemos observar que los ángulos obtenidos al utilizar 100% de injerto quedaron igual con un ángulo de 87°, a pesar de la incorporación de los grupos amino mediante la reacción del epóxido con dietilentriamina. Sin embargo, al utilizar un menor injerto (69%), el ángulo si disminuye a 69° después de 30 segundos. Esto nos dice que se necesita



dejar un tiempo de reposo para que el líquido interaccione con las cadenas injertadas y las aminas incorporadas en la superficie.

#### 6.4.3 Hinchamiento límite

Se realizaron las pruebas de hinchamiento en agua de los copolímeros con injertos de 60 y 100% aproximadamente, después de ser funcionalizados con las diferentes aminas. También fue aplicada esta misma técnica al PP y PP-g-GMA, pero ninguna de las muestras mostró hinchamiento en agua, ya que carecen de grupos hidrofílicos en su estructura.



**Gráfica 9.** Hinchamiento obtenido para los copolímeros con un porcentaje de injerto alrededor del 70%, después de haber reaccionado con etilendiamina, hidrazina y dietilentriamina.



**Gráfica 10.** Hinchamiento obtenido para los copolímeros con un porcentaje de injerto alrededor del 100%, después de haber reaccionado con etilendiamina, hidrazina y dietilentriamina.

En las gráficas 9 y 10, podemos observar que el porcentaje de hinchamiento aumenta al aumentar el porcentaje de injerto de GMA ya que existen más grupos amino incorporados. Además, el mayor hinchamiento lo presentan las películas modificadas con DETA, esto se debe a que presentan 3 grupos aminos en su estructura. Después siguen las películas con EDA y  $N_2H_4$ , las cuales contienen 2 grupos amino; sin embargo, las películas con EDA presentan un mayor hinchamiento debido a que se obtuvo rendimiento alrededor de 90% cuando fueron funcionalizadas, mientras que en las películas con  $N_2H_4$  se obtuvo un porcentaje de rendimiento mucho menor (60 y 73%).



#### 6.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

**Gráfica 11.** Termograma TGA obtenido para la película virgen de polipropileno, el homopolímero (poli(glicidil metacrilato) y el copolímero de injerto PP-g-GMA.

En la gráfica 11 se muestran los termogramas de cada uno de los sistemas estudiados a partir del análisis termogravimétrico, en ella podemos notar que tanto la curva correspondiente a la descomposición de la matriz polimérica (PP), así como la curva obtenida para el poli(glicidil metacrilato) presentan una sola caída, lo cual significa que dichos materiales se descomponen en un solo paso, a diferencia de la curva que corresponde al PP-g-GMA, en la cual se pueden observar dos pasos de descomposición.

El polipropileno es el material que presenta la mayor resistencia térmica, este comienza a perder peso aproximadamente a los 428°C y su temperatura de descomposición es de 460°C. Por otra parte, el poli(glicidil metacrilato) comienza



perder peso aproximadamente en 260°C, la temperatura de descomposición del homopolímero se presenta a una temperatura de 313°C. En el caso de del PP-g-GMA, se puede ver que disminuye la resistencia térmica del material. Como se mencionó anteriormente, la descomposición se lleva a cabo en dos pasos; el primero de ellos ocurre a 310°C, correspondiente a la descomposición del poli(glicidil metacrilato) injertado, el segundo se debe a la descomposición de la matriz polimérica, que en este caso se da a una temperatura de 450°C. La disminución de la resistencia a la temperatura en el material modificado, se debe a la introducción del glicidil metacrilato en la estructura, el cual es térmicamente menos resistente comparado con el polipropileno.

**Gráfica 12.** Termograma TGA obtenido para la el copolímero de injerto PP-g-GMA, PP-g-GEDA, PP-g-GN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y PP-g-GDETA.

En la gráfica 12 se presentan las curvas obtenidas para el PP-g-GEDA, PP-g-GN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y PP-g-GDETA, también se presenta la curva del PP-g-GMA con la finalidad de hacer una comparación entre esta curva y su posterior modificación.



Se puede observar que en las curvas de las películas funcionalizadas se presenta un solo paso de descomposición; en el caso del PP-g-GEDA, este comienza a perder peso a los 250°C aproximadamente y se descompone a 440°C. En la curva del PP-g-GN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, la muestra comienza a perder peso en 370°C aproximadamente y se descompone en 445°C; finalmente, la curva correspondiente al PP-g-GDETA muestra que comienza a perder peso a los 240°C y la descomposición ocurre a 442°C. Comparando estos resultados con la curva obtenida para el PP-g-GMA, al utilizar hidrazina, aumenta la resistencia térmica del material.

Una representación alternativa de los resultados es tomar la derivada de la curva experimental original para calcular la derivada con respecto al tiempo y trazar nuevamente una gráfica. Este tipo de representación ayuda a ver de una manera más clara los pasos de descomposición en cada muestra.

**Gráfica 13.** Curva derivada de a) PP-g-GMA, b) PP-g-GEDA, c) PP-g-GN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y d) PP-g-GDETA.

En la gráfica 13 (a) podemos observar que en la derivada de la curva original del termograma obtenido para el PP-g-GMA existen tres picos, el primero de ellos en



232°C se atribuye a la ruptura del grupo epóxido del GMA, el segundo que aparecen 337°C corresponde a la despolimerización del glicidil metacrilato y finalmente, el tercero en 460°C es correspondiente a la temperatura de descomposición del polipropileno. Se puede apreciar que el pico asociado a la ruptura del epóxido desaparece en las curvas derivadas b, c y d, correspondientes al material modificado mediante la introducción de los grupos amino, lo que confirma que se llevó a cabo la reacción de apertura.



#### 4.4.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

**Gráfica 14.** Termograma DSC correspondiente a los materiales estudiados. a) Polipropileno, b) PGMA, c) PP-g-GMA.

En la gráfica 14 se presentan los termogramas correspondientes al polipropileno, el PP-g-GMA y las películas modificadas mediante la reacción nucleofílica del grupo epóxido con cada una de las aminas. En la curva a) correspondiente a la película de polipropileno, podemos observar que se presenta una transición térmica a una temperatura de 165°C, la cual corresponde a la temperatura de fusión ( $T_m$ ) del polipropileno. Por otra parte, en la curva b) obtenida para el PGMA se observa una transición térmica en 266°C correspondiente a la  $T_m$  del homopolímero. Finalmente, en la curva c) del PP-g-GMA, se observan dos transiciones endotérmicas, una ocurre a 164°C que corresponde a la  $T_m$  del polipropileno, mientras que la otra aparece a 253°C debido a la presencia del GMA, esta temperatura se puede asociar a la temperatura de fusión del poli(glicidil metacrilato).



**Gráfica 15.** Termograma DSC correspondiente a los materiales estudiados. a) Polipropileno, b) PP-g-GMA, c) PP-g-GEDA, d) PP-g-GN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y e) PP-g-GDETA.

El análisis de calorimetría diferencial de barrido también se efectuó sobre el PP-g-GEDA, PP-g-GN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y el PP-g-GDETA. Los termogramas con los resultados correspondientes se presentan en la gráfica 15, en ella podemos notar que las temperaturas de fusión del material modificado, incluyendo el del PP-g-GMA no varían significativamente con respecto a la temperatura de fusión obtenida para la muestra de polipropileno sin injertar. Además, podemos ver que la transición térmica asociada a la temperatura de fusión del poli(glicidil metacrilato) ya no aparece en las curvas correspondientes a las películas funcionalizadas, debido a que al reaccionar con las aminas se forma un polímero diferente al de partida.



## 7. Conclusiones

---

- ✓ Se logró sintetizar el PP-g-GMA mediante radiación gamma utilizando el método de preirradiación oxidativa y el método directo. Con el método de preirradiación oxidativa se obtuvieron injertos desde 9% hasta 600%, mientras que en el método directo se obtuvo un injerto mínimo de 26% y un máximo de 216%.
- ✓ Un factor importante en la obtención del injerto fue el disolvente, ya que al efectuar el método de preirradiación oxidativa utilizando metanol no se obtuvieron injertos, esto se debe a que el GMA se homopolimeriza, lo cual desfavorece la copolimerización de injerto. Por otra parte, al llevar a cabo la síntesis del PP-g-GMA por método directo, se obtienen mayores porcentajes de injerto utilizando tolueno.
- ✓ Se obtuvieron las condiciones en ambos métodos, la relación óptima de disolvente/monómero (GMA) fue de 70:30 %v/v, utilizando una dosis de 20 kGy. En el método de preirradiación oxidativa la temperatura más efectiva fue de 70 °C y el tiempo de reacción fue de 6 horas. De acuerdo a los resultados obtenidos es recomendable utilizar el método directo para efectuar la síntesis del PP-g-GMA.
- ✓ Fue posible obtener películas ricas en aminos efectuando la reacción de apertura del grupo epóxido con etilendiamina, hidrazina y dietilentriamina, los mejores resultados se obtuvieron utilizando películas con un injerto alto entre 60% y 100%, una temperatura de 80°C y un tiempo de reacción de 48 horas.
- ✓ Las películas modificadas presentaron una mayor hidrofiliidad debido a la presencia de los grupos amino. Los ángulos de contacto más bajos que se obtuvieron fueron de 79° y 69° para el PP-g-GN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y el PP-g-GDETA, respectivamente.
- ✓ El mayor hinchamiento lo presentaron las películas modificadas con DETA obteniendo un porcentaje de hinchamiento alrededor de 26%, seguido por las películas con EDA y N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> con un porcentaje de hinchamiento de 20% y 15%, respectivamente.





## 8. Referencias

---

- Abiona, A.A., Osinkolu, A.G. (2010). Gamma-irradiation induced property modification of polypropylene. *International Journal of Physical Science*, 5, 960-967.
- Adamson, A. W. (1979). *Química Física*. Barcelona, España: Ed. Reverté.
- Battacharya, A., Misra, B.N. (2004). Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications. *Progress in Polymer science*, 29, 767-814.
- Benaglia, M., Alberti A., Giorgini, L., Magnoni, F., Tozzi S. (2013). Poly (glycidyl methacrylate): a highly versatile polymeric building block for post-polymerization modifications. *Polymer Chemistry*, 4, 124-132.
- Billmeyer, F.W. (1984). *Textbook of polymer science* (3ra ed.). New York: Ed. Wiley.
- Bilmeyer, F.W. (1975). *Ciencia de los polímeros*. Barcelona, España. Ed. Reverté.
- Bruice, P. Y. (2004). *Organic Chemistry* (4a ed). México: Ed. Pearson Educación de México.
- Callister, W. D, Jr (1996). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales* (Vol. 2). Barcelona, España: Ed. Reverté.
- Carey, F.A., Giuliano, R. M. (2006). *Organic Chemistry* (8th Ed.). New York: Ed. Mc. Graw Hill.
- Chapiro, A. (1962). *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. London: Ed. John Wiley&Sons, Inc.
- Contreras- García, A., Ramírez- Jiménez A., Bucio E. (2013). Cap. 12 Grafting Polymerization Induced by Gamma- Rays. *Gamma Rays: Technology, Applications, and Health Implications* (pp. 287-319). New York: Nova Science Publishers, Inc.



- Drobny, J. J. (2013). Ionizing radiation and polymers. Principles, technology and applications. MA, USA: Ed. Elsevier Inc. Durst, H.D., Gokel, G. W. (1985). Química orgánica experimental. Barcelona España: Ed. Reverté.
- Durst, H.D., Gokel, G. W. (1985). Química orgánica experimental. Barcelona España: Ed. Reverté.
- El-Rehim, H.A.ABD, Ali, A.M.I., Nowier, H.G., Hegazy, E.A., Aly, H.F. (1996). Ionic membranes obtained by radiation-induced graft copolymerization, I-preparation Vol 3. Proceedings of the sixth conference of nuclear sciences and applications Vol 1-4, 227-238.
- Frank, H.P. (1968). Polypropilene: Polymer monographs (Vol. 2). New York: Gordon and Breach Science Publishers.
- García, M. Injerto de glicidil metacrilato y ácido acrílico sobre hilo de sutura de polipropileno mediante radiación gamma. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Geissman, T. A. (1973). Principios de Química Orgánica (2a Ed.). Barcelona, España: Ed. Reverté.
- González, S.G., Rabin, L.C. (2011). Para entender las radiaciones. Montevideo, Uruguay: Ed. DIRAC.
- Groutas, W. C., (2000). Mecanismos de reacción en Química Orgánica. México, Ed. McGraw-Hill Interamericana Editores, S.A. de C.V.
- Haines, P. J. (2002). Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, Roy. Society of Chemistry. Cambridge.
- Lewis, S.W., Lim, K.F. (2013). Spectroscopy: Basic Principles. Elsevier Ltd. Vol 3, 635-640.
- Llorente Uceta, M.A., Horta Zubiaga, A. Técnicas de caracterización de polímeros. UNED, 1991.
- Mc Murry, J., Química Orgánica, 5ª. Edición, México, Ed. International Thomson Editores, S.A. de C.V., 2001.



- Muñoz-Muñoz, Franklin, Contreras-García, Ángel, Burillo, Guillermina, Bucio, Emilio (2015). Cap. 12 Radiación gamma para el diseño de sistemas inteligentes en liberación controlada de fármacos e ingeniería de tejidos (pp- 485-515). Universidad de Coímbra.
- Nasef, M.M., Hegazy, E. A. (2004). Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films. *Progress in Polymer Science*, 29, 499-561.
- Navarrete, M., Cabrera, L. (1993). *Introducción al estudio de los radioisótopos* (2da ed.). México, D.F.: Ed. UNAM.
- Noel, S., Liberelle, B., Robitaille, L., De Crescenzo, G. (2011). Quantification of Primary Amine Groups Available for Subsequent Biofunctionalization of Polymer Surfaces. *Bioconjugate Chemistry*, 22(8), 1690-1699.
- Odian, G. (2004). *Principles of polymerization* (4a Ed.). U.S.A.: Ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Ratner, B. D., Hoffman., Shoen F.J., Lemons, J.E. (1996). *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. U.S.A.: Ed. Academic Press.
- Rodríguez, E., Villegas, E. (2012). Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico. *Métodos y materiales*, 25-32.
- Safrany, A. (2002). Preparation of patterned surfaces and microspheres using radiation processing techniques (IAEA-TECDOC-1324). Radiation synthesis and modification of polymers for biomedical applications. International Atomic Energy Agency (IAEA), 179.
- Scaffaro, R., Botta, L. (2014). Cap. 5 Nanofilled Thermoplastic- Thermoplastic Polymer Blends. *Nanostructured Polymer Blends* (pp. 133-160). UK: Ed. Elsevier Inc.
- Shanmugaraj, A. M., Rhee K. Y., Ryu S. H. (2006). Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 854-859.



- Shard, A.G., Whittle J D., Beck, A. J., Brookes, P. N., Bullet, N.A., Talib, R.A., Mistry, A., Barton D., Mc Arthur, L. S. (2004). Examination of unsaturation in plasma of allylamine and propylamine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 12472-12480.
- Sokker, H.H., Badawy, S. M., Zayed, E. M., Eldien, F. A., Farag, A. M. (2009). Radiation-induced grafting of glycidyl methacrylate onto cotton fabric waste and its modification for anchoring hazardous wastes from their solutions. *Journal of HarzardousMaterials*, 168, 137-144.
- Suriñach, S., Baró, S., Bordas S., Clavaguera, N., Clavaguera-Mora, M.T. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 31, 11-17.
- Terlingen, Johannes GA, et al. Introduction of amine groups on poly (ethylene) by plasma immobilization of a preadsorbed layer of decylamine hydrochloride. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* 4.3 (1993): 165-181.
- Tiwari, A., Uzun, L. (2015). *Advanced Functional Materials*. Hoboken, New Jersey: Ed. Wiley.
- Wade, L.G. Jr., *Química Orgánica*, 5ª. Edición, México, Ed. Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. de C.V., 2004.
- Yuan, Y., Lee, T.R. (2013). Cap. 1 Contact Angle and Wetting Properties. *Surface Science Techniques* (pp. 3-34). Berlín, Alemania: Ed. Springer.