



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**INJERTO DE METACRILATO DE METILO Y 2-(DIETILAMINO)
ETILMETACRILATO EN PELÍCULAS DE POLITETRAFLUOROETILENO
MEDIANTE RADIACIÓN IONIZANTE**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

PRESENTA:

YEEIMI AYLIN ESQUIVEL LOZANO



Ciudad Universitaria, CDMX

2019



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: Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero
VOCAL: Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua
SECRETARIO: Dr. Emilio Bucio Carrillo
1er. SUPLENTE: Dr. Juan Manuel Germán Acacio
2° SUPLENTE: Dr. Miguel Ángel Zuñiga Pérez

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

ASESOR DEL TEMA

DR. EMILIO BUCIO CARRILLO

SUPERVISOR TÉCNICO

DR. FELIPE LÓPEZ SAUCEDO

SUSTENTANTE

YEEIMI AYLIN ESQUIVEL LOZANO

Agradecimientos

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN201617 por la financiación del proyecto.

A la DGAPA-UNAM por la beca recibida.

Al Dr. Emilio Bucio Carrillo por recibirme en su grupo de trabajo, por todo el apoyo, ayuda y confianza durante mi estancia en el laboratorio.

Al Dr. Felipe López Saucedo por la asistencia técnica y asesoría durante todo el desarrollo del proyecto.

A la Dra. Guillermina Burrillo por la enseñanza brindada y a cada uno de mis compañeros que forman parte del laboratorio de macromoléculas, en especial a Lorena, Marlene, Ema y Jessica, por sus consejos y amistad.

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

A Martín Cruz por la asistencia técnica en cómputo.

A mi familia por todo su apoyo, paciencia y por siempre impulsarme a seguir adelante con lo que me gusta y no rendirme cuando las cosas se complican. Por todos sus consejos y por enseñarme a trabajar duro para cumplir con tus metas.

A mi gran amigo Freddy, por todos los años de amistad a pesar de la distancia, por las risas y los gratos recuerdos que compartimos.

A los amigos que hice en la Facultad de Química, en especial a Emmanuel, Pamela, Carlo y Deusdedy, por todos los momentos de alegría, enseñanza y también los malos ratos porque de ellos aprendimos.

Gracias

Dedicatoria

Para mis padres Elva y Miguel Ángel por todo su amor incondicional y a mis hermanos Miguel y Fátima porque con ellos todo es más fácil. Este logro también es suyo.

A Belen, Mariana y Gabriel, mis amigos del alma, por estar a mi lado en este camino compartiendo momentos inolvidables, por no dejarme caer e impulsarme a ser mejor cada día.

Contenido

Capítulo 1	1
1.1 Introducción	1
1.2 Resumen.....	4
1.3 Objetivo	5
1.3.1 Objetivos particulares	5
Capítulo 2. Antecedente	6
2.1 Polímeros	6
2.2 Interacciones moleculares en polímeros.....	7
2.3 Síntesis de polímeros.....	7
2.3.1 Polimerización por radicales libres.....	8
2.3.2 Polimerización por condensación	9
2.3.3 Polimerización aniónica	10
2.3.4 Polimerización catiónica	11
2.4 Copolímeros.....	11
2.4.1 Copolímeros aleatorios	12
2.4.2 Copolímeros de bloque.....	12
2.4.3 Copolímeros de injerto.....	12
2.5 Comportamiento térmico de polímeros	13
2.5.1 Termofijos	13
2.5.2 Termoplásticos.....	13
2.5.3 Elastómeros.....	14
2.6 Polímeros inteligentes.....	14
2.7 Caracterización de polímeros	15
2.7.1 Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)	15

2.7.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	16
2.7.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	16
2.7.4 Ángulo de contacto	17
2.8 Biomateriales	18
2.8.1 Biomateriales poliméricos	18
2.9 Radiación	19
2.9.1 Radiación alfa (α).....	20
2.9.2 Radiación beta (β)	20
2.9.3 Radiación gamma (γ).....	21
2.10 Fuentes de radiación gamma ^{60}Co	21
2.11 Método de preirradiación oxidativa	22
2.12 Método de radiación directa	22
2.13 Nanopartículas de Zn.....	23
Capítulo 3. Desarrollo experimental	24
3.1 Materiales	24
3.2 Síntesis de (PTFE- <i>g</i> -MMA)- <i>g</i> -DEAEMA.....	25
3.2.1 PTFE- <i>g</i> -MMA por el método de preirradiación oxidativa	25
3.2.2 (PTFE- <i>g</i> -MMA)- <i>g</i> -DEAEMA por irradiación directa.....	26
3.3 Cinética de injerto por efecto del disolvente.....	27
3.4 Cinética de injerto por efecto de la concentración.....	28
3.5 Cinética de injerto por efecto de la dosis	28
3.6 Cinética de injerto por efecto del grado de injerto de MMA.....	28
3.7 Carga de nanopartículas de Zn.....	28
3.7.1 Método 1: Variación en la concentración de ZnCl_2	28

3.7.2 Método 2: Variación en el porcentaje de injerto de las películas de PTFE modificadas.....	29
3.8 FTIR-ATR.....	29
3.9 DSC	29
3.10 TGA.....	29
3.11 Ángulo de contacto	30
3.12 Hinchamiento	30
3.13 Determinación del pH crítico	31
Capítulo 4. Resultados y análisis de resultados.....	32
4.1 Síntesis de PTFE- <i>g</i> -MMA por preirradiación oxidativa.....	32
4.1.1 Efecto del tiempo de reacción en el porcentaje de injerto.....	35
4.2 Síntesis de (PTFE- <i>g</i> -MMA)- <i>g</i> -DEAEMA por irradiación directa	37
4.2.1 Efecto del disolvente en el porcentaje de injerto.....	39
4.2.2 Efecto de la concentración en el porcentaje de injerto.....	40
4.2.3 Efecto de la dosis absorbida en el porcentaje de injerto.....	43
4.2.4 Efecto del grado de injerto de MMA en el porcentaje de injerto.....	44
4.3 Ángulo de contacto	45
4.4 Hinchamiento límite.....	46
4.5 Determinación de pH crítico.....	48
4.6 Análisis FTIR-ATR	50
4.7 Análisis DSC	51
4.8 Análisis TGA	52
4.9 Carga de nanopartículas de Zn.....	54
4.9.1 Método 1: Variación en la concentración de ZnCl ₂	54
4.9.2 Método 2: Variación en el porcentaje de injerto de las películas de PTFE modificadas.....	54

4.10 Ángulo de contacto	55
4.10.1 Método 1: Variación en la concentración de ZnCl ₂	55
4.10.2 Método 2: Variación en el porcentaje de injerto de las películas de PTFE modificadas	56
Capítulo 5. Conclusiones	57
Capítulo 6. Continuación	59
Capítulo 7. Bibliografía	60

Capítulo 1

1.1 Introducción

En los últimos años el diseño y fabricación de biomateriales se ha incrementado, también, el número de publicaciones científicas ha aumentado de manera exponencial desde la primera publicación registrada en 1972 (Osorio-Delgado et al., 2017). Existen diversos tipos de biomateriales, cada uno con sus respectivas ventajas. Dentro de los biomateriales podemos encontrar del tipo metálicos que son fuertes, pero pueden corroerse; cerámicos son altamente biocompatibles, pero son materiales frágiles; los biomateriales compuestos al igual que los metálicos son fuertes, pueden ser a la medida sin embargo su construcción presenta cierto grado de dificultad; y finalmente los materiales poliméricos presentan una elaboración sencilla, alta biocompatibilidad, por lo que son muy utilizados en múltiples procedimientos médicos (Meléndez-Ortiz, Alvarez-Lorenzo, Concheiro, Jiménez-Páez, & Bucio, 2016), su desventaja es que con el tiempo pueden llegar a deformarse, además de presentar cierta hidrofobicidad que favorece el crecimiento de algunas bacterias oportunistas (Park & Lakes, 2007).

La modificación de materiales poliméricos implica un cambio en sus propiedades, mejorándolas o añadiendo nuevas por la incorporación de diferentes grupos a la matriz. Dichos cambios pueden aprovecharse para ampliar los usos del material en cuestión, por ejemplo proporcionando una aplicación en el campo de la medicina como biomateriales (Nemani et al., 2018). Día a día la investigación en este campo aumenta y se desarrollan nuevas técnicas para el diseño de estos materiales. Una de las técnicas más prometedoras es el uso de la radiación ionizante para la modificación superficial de materiales poliméricos (Chapiro, 1962).

El politetrafluoroetileno, PTFE, mejor conocido como teflón® es uno de los más importantes fluoropolímeros que existen. Las características que presenta este material lo hacen el candidato perfecto para distintas aplicaciones, desde

revestimientos de cables hasta aplicaciones médicas en catéteres epidurales, debido a su alta estabilidad térmica, hidrofobicidad, alta resistencia química, entre otras (Lochab & Singh, 2004).

A pesar de ser prácticamente químicamente inerte y que funcionalizar al PTFE resulta complicado, se ha encontrado que la modificación de este material puede llevarse a cabo mediante el uso de radiación gamma para la síntesis de copolímeros de injerto, de hecho desde el año 1962 existen reportes de copolímeros de injerto de PTFE realizados por Chapiro (Dargaville, George, Hill, & Whittaker, 2003).

El biopolímero metacrilato de metilo poli(MMA) ha sido utilizado en diversas aplicaciones médicas como en implantes dentales, cementos óseos, implantes rinoplásticos y craneoplastía, por mencionar algunas (Teo et al., 2016). Al igual que el poli(MMA), el (2-dietilamino) etilmetacrilato poli(DEAEMA), se ha utilizado para aplicaciones médicas en entornos donde hay cambios de pH, este polímero tiene una respuesta entre de pH=6-8 (Abdalla et al., 2019). El poli(DEAEMA) al igual que otros polímeros pH-responsivos, cambia su conformación al entrar en contacto en un medio a un pH determinado y de esta forma es capaz de liberar el fármaco de manera controlada (Chen et al., 2017).

En el presente trabajo se modificaron películas de PTFE injertando los monómeros MMA y DEAEMA mediante radiación gamma para sintetizar copolímeros de injerto correspondientes. Se realizaron estudios sobre las variables que influyen en el porcentaje de injerto, tal como dosis, concentración de monómero y disolvente. El poli(DEAEMA) al incorporarse sobre la matriz polimérica (PTFE) forma un polímero inteligente con respuesta al pH (Kocak, Tuncer, & Bütün, 2017). Una vez que se obtuvieron las películas modificadas y se encontraron las condiciones para lograr injertos adecuados, se estudió la respuesta al pH y su comportamiento hidrofílico mediante pruebas de hinchamiento y ángulo de contacto, además de conocer la estabilidad térmica de las muestras mediante análisis térmicos. Finalmente se cargaron partículas de óxido de zinc en las películas modificadas

debido a su prometedor uso como antimicrobiano en dispositivos biomédicos (Mishra, Mishra, Ekielski, Talegaonkar, & Vaidya, 2017).

1.2 Resumen

El presente proyecto consiste en la modificación superficial de películas de PTFE por medio de una reacción polimérica del tipo radicalaria con los monómeros MMA y DEAEMA, empleando radiación ionizante gamma. Una fuente de energía poco explorada, pero capaz de llevar reacciones de injerto vía radicalaria entre los monómeros metacrílicos y la película de PTFE.

Para lograr dichos injertos se realizan dos métodos, preirradiación oxidativa e irradiación directa. El primer método permite injertar el MMA, para ello se irradia la película de PTFE y después se adiciona una disolución que contiene el MMA, estudiando así los efectos en el grado de injerto del tiempo de reacción, disolvente, concentración de monómero y dosis. En el segundo paso se irradian conjuntamente la disolución de DEAEMA y la película que ya contiene el primer injerto.

El porcentaje de injerto será determinante en las propiedades físicas y químicas de los productos. La caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA); así como análisis de espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), pruebas de hinchamiento y ángulo de contacto.

La modificación superficial del PTFE implica un cambio en la reactividad, dichos cambios pueden aprovecharse en aplicaciones como en biomateriales creando una superficie antimicrobiana con nanopartículas de óxido de zinc.

1.3 Objetivo

Modificar películas de politetrafluoroetileno (PTFE) con metacrilato de metilo (MMA) y 2-(dietilamino) etilmetacrilato (DEAEMA) mediante radiación gamma.

1.3.1 Objetivos particulares

- Estudiar los efectos de disolvente, concentración, dosis y grado de injerto de MMA en la síntesis de los copolímeros de injerto.
- Analizar las películas de PTFE modificadas mediante técnicas espectroscópicas como FTIR-ATR, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido.
- Estudiar las propiedades superficiales de las películas modificadas por medio de pruebas de hinchamiento límite y ángulo de contacto.
- Estudiar los efectos pH-respuesta de las películas de PTFE modificadas para la aplicación como biomaterial.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Polímeros

Un polímero es una macromolécula compuesta de repetidas unidades o también llamadas monómeros. La palabra polímero proviene del griego “poly” (muchos) y “meros” (partes). En la Figura 1 se observa el monómero de estireno y también el polímero derivado llamado poliestireno, que se obtiene después de una reacción de polimerización.

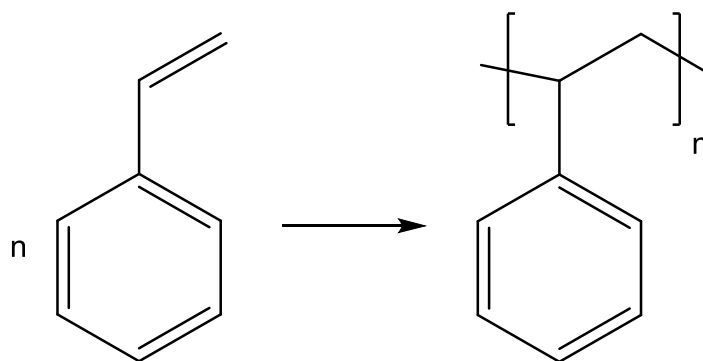


Figura 1. Unidad monomérica de estireno (izquierda) y poliestireno (derecha).

Los polímeros en la vida cotidiana no son ajenos, ya que muchos materiales están constituidos en parte o totalmente por polímeros; por ejemplo, ventanas de vidrio, algodón, botellas de plástico, ropa, el recubrimiento de cables, juguetes y la lista se extiende ampliamente. Cada ejemplo mencionado presenta propiedades distintas entre sí, desde la apariencia física hasta la resistencia mecánica o térmica, lo que repercute en diversas aplicaciones también.

Las propiedades y clasificación de los polímeros en general dependen de los monómeros que contengan. Dentro de la literatura se encuentran diversas clasificaciones de los polímeros, como ya se dijo una de ellas es por la composición de monómeros, por el tipo de reacción y por sus propiedades (Carreher, 2013).

2.2 Interacciones moleculares en polímeros

Las cadenas poliméricas pueden interactuar entre sí a través de fuerzas secundarias o débiles como la de Van der Waals, fuerzas de dispersión de London, o puentes de hidrógeno (Mark, 1942). Todas estas interacciones pueden estar presentes en un solo polímero, pero en distintas regiones.

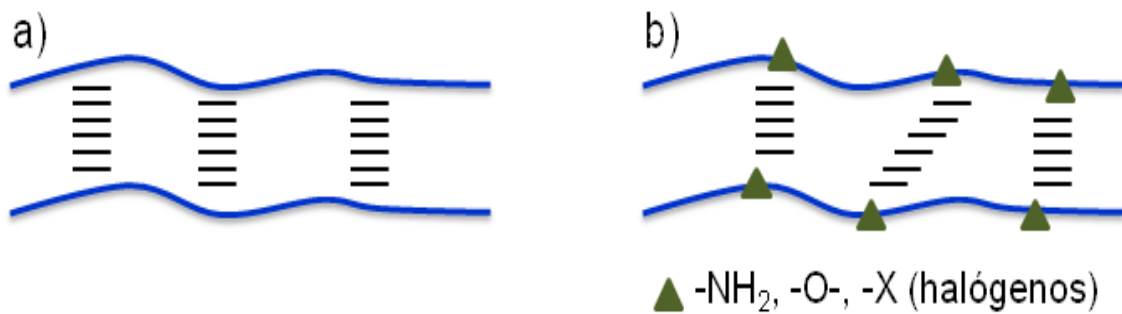


Figura 2. Interacciones en cadenas poliméricas a) polímero lineal b) polímero con átomos electronegativos.

Por ejemplo, polímeros que son lineales y en sus cadenas no contienen grupos polares, presentan propiedades mecánicas pobres porque las interacciones presentes solo son del tipo van der Waals, pero cuando se tienen átomos con alta electronegatividad y grupos que contienen hidrógenos, estos pueden interactuar sí formando puentes o enlaces de hidrógeno, originando que las propiedades mecánicas sean superiores o mejores, como se puede observar en la Figura 2, estas interacciones pueden dar paso a entrelazamientos entre las cadenas (Harris, 1981).

2.3 Síntesis de polímeros

La obtención de polímeros se puede realizar por diversas vías, cada una presenta características y condiciones distintas. En los tipos de polimerización se debe tener en cuenta la naturaleza de los monómeros y dentro de estas podemos encontrar cuatro que son:

- Radicales libres
- Condensación

- Aniónica
- Catiónica

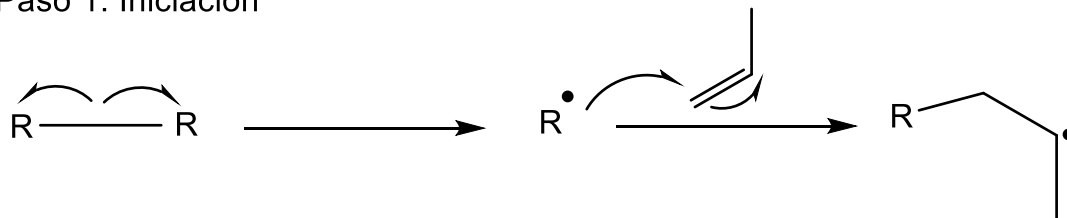
2.3.1 Polimerización por radicales libres

La síntesis de polímeros por medio de radicales libres es una de las más utilizadas dada la disponibilidad y alta variedad de monómeros que pueden ser polimerizados por esta técnica. El mecanismo es muy sencillo, consiste en una etapa de iniciación, seguida de la propagación y terminación. Para que la reacción en cadena comience, se requiere de una sustancia que inicie dicha reacción, es decir, que pueda formar radicales libres para que reaccionen con los sitios activos del monómero y a su vez, vuelva a formar radicales. Existen dos tipos de iniciadores, estos pueden ser químicos (como los peróxidos) o físicos (como la radiación).

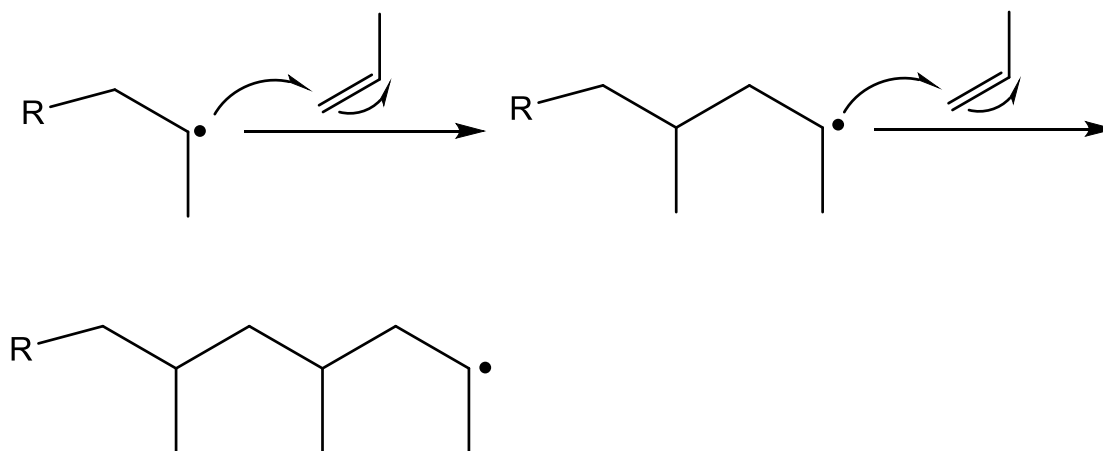
Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un iniciador químico, por ejemplo, peróxido de benzoílo (PBO), este se debe agregar en poca cantidad y se requiere que el sistema de reacción se lleve a temperaturas entre 70 y 80 °C, para que ocurra la ruptura homolítica, dando paso a la primera etapa de la reacción en cadena. El producto final tendrá rastros del iniciador y es necesario tener esto en cuenta.

En la Figura 3 se explica detalladamente el mecanismo de reacción. Paso 1: Iniciación, hay una ruptura homolítica en el iniciador formando un radical libre, enseguida este radical libre ataca a una molécula del monómero vinílico formando de nuevo un radical libre. Paso 2: Propagación, el radical formado en el paso anterior ataca a otra molécula de monómero generando más radicales libres e iniciando una reacción en cadena o una propagación, las cadenas van creciendo de tamaños diferentes. Paso 3: Terminación, finalmente la reacción termina cuando dos cadenas activas se unen (Barsbay & Güven, 2018).

Paso 1. Iniciación



Paso 2. Propagación



Paso 3. Terminación

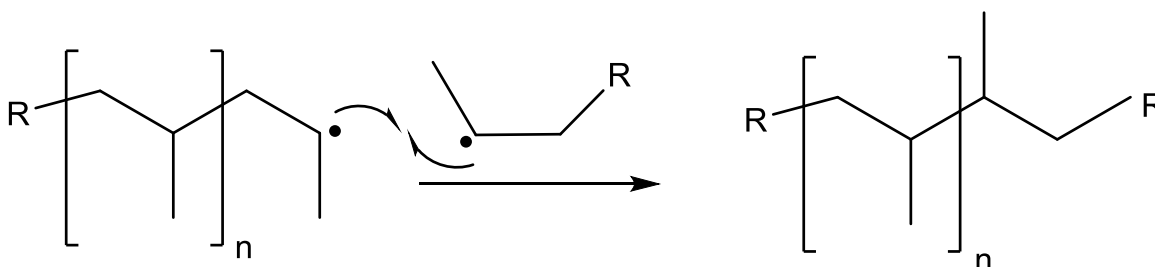


Figura 3. Mecanismo de reacción de una polimerización radicalaria.

2.3.2 Polimerización por condensación

En este tipo de síntesis se requiere que el o los monómeros contengan al menos dos grupos reactivos para que la reacción proceda, como lo son grupos $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ (Fakirov, 2019). La estructura final del producto dependerá del

número de grupos reactivos, cuando se tienen más de dos grupos reactivos el polímero presentará un entrecruzamiento de sus cadenas, mientras que en el caso donde sólo se tienen dos sitios reactivos el polímero final será lineal. Durante el proceso de reacción se produce la eliminación de una molécula de bajo peso molecular, por ejemplo, agua, metanol o cloruro de hidrógeno, como se puede observar en la Figura 4. Generalmente la polimerización por condensación requiere que se aplique calor para que proceda (Kariduraganavar, Kittur, & Kamble, 2014).

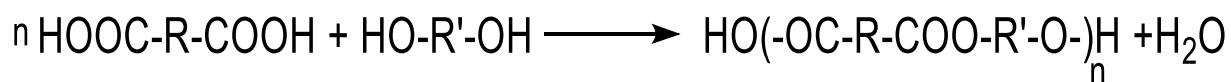


Figura 4. Reacción general de una policondensación.

2.3.3 Polimerización aniónica

Al igual que la polimerización radicalaria, la polimerización aniónica sigue las etapas de iniciación, propagación y terminación. A este tipo de polimerización también se le conoce como “*polimerización viviente*” debido a que la reacción puede seguir en curso hasta que el monómero se termine o al agregar un grupo que detenga la reacción como agua o algún ácido. En la Figura 5 se ejemplifica una reacción de polimerización aniónica, la cual es iniciada por un grupo nucleófilo que ataca al monómero vinílico; como paso final se agrega un grupo X para que la polimerización se detenga.

El monómero debe contener un grupo electroatractor que estabilice carbaniones. Para que el proceso de polimerización pueda llevarse a cabo, es necesario que se cumplan ciertas condiciones como lo son: bajas temperaturas, sin grupos ácidos y una atmósfera inerte.

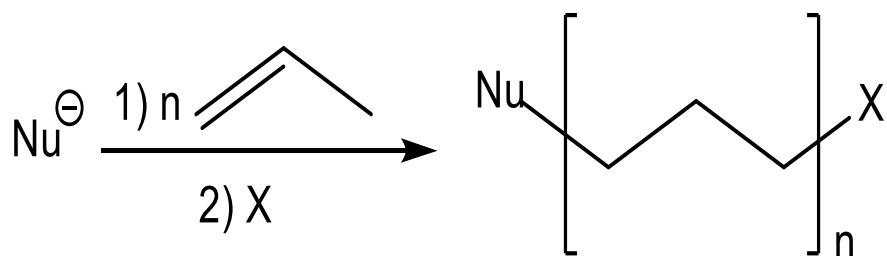


Figura 5. Reacción general de una polimerización aniónica.

2.3.4 Polimerización catiónica

La polimerización catiónica ofrece una alta selectividad con monómeros que contienen en su estructura grupos funcionales electrodonadores que sean capaces de estabilizar los carbocationes generados durante el proceso de polimerización. El medio de reacción debe ser ácido y libre de agua y oxígeno. El mecanismo de reacción es el mismo descrito para la polimerización radicalaria y aniónica (Koltzenburg, Maskos, & Nuyken, 2017).

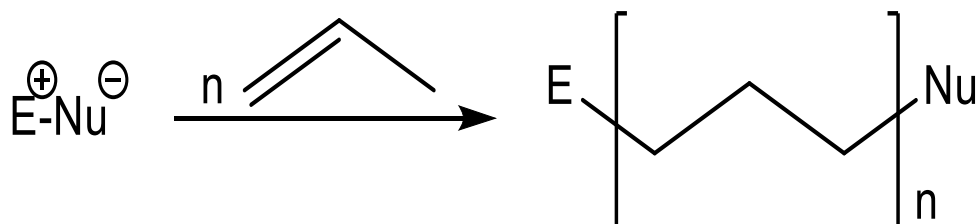


Figura 6. Reacción general de una polimerización catiónica.

A diferencia de la polimerización aniónica, en la polimerización catiónica la reacción inicia con un ataque del enlace vinílico hacia el grupo electrófilo. La terminación puede ocurrir como en una reacción por radicales libres cuando dos cadenas activas se unen o cuando el nucleófilo reacciona con el carbocatión formado, como se esquematiza en la Figura 6.

2.4 Copolímeros

Como se habló en el apartado 2.1, los monómeros que componen a una macromolécula pueden ser iguales o distintos entre sí, en el último caso se les conoce como copolímero y dependiendo del orden de los monómeros recibirán otro tipo de clasificación.

2.4.1 Copolímeros aleatorios

Se presenta cuando en el polímero están presentes dos tipos de monómeros, pero el orden en el que se encuentran en la cadena no está especificado, es decir, no hay orden en ellos (Figura 7a). La polimerización tipo radicalaria puede emplearse para la obtención de este tipo de copolímeros.

2.4.2 Copolímeros de bloque

Al tener dos monómeros distintos en una cadena polimérica, por ejemplo, A y B, el orden de aparición en ella es como lo sugiere el nombre, en bloque. En la Figura 7b se puede observar que, de un lado aparece el monómero A seguido del monómero B, cada uno formando un bloque, la síntesis de estos copolímeros puede llevarse a cabo por medio de una polimerización tipo aniónica (Carey, 2006).

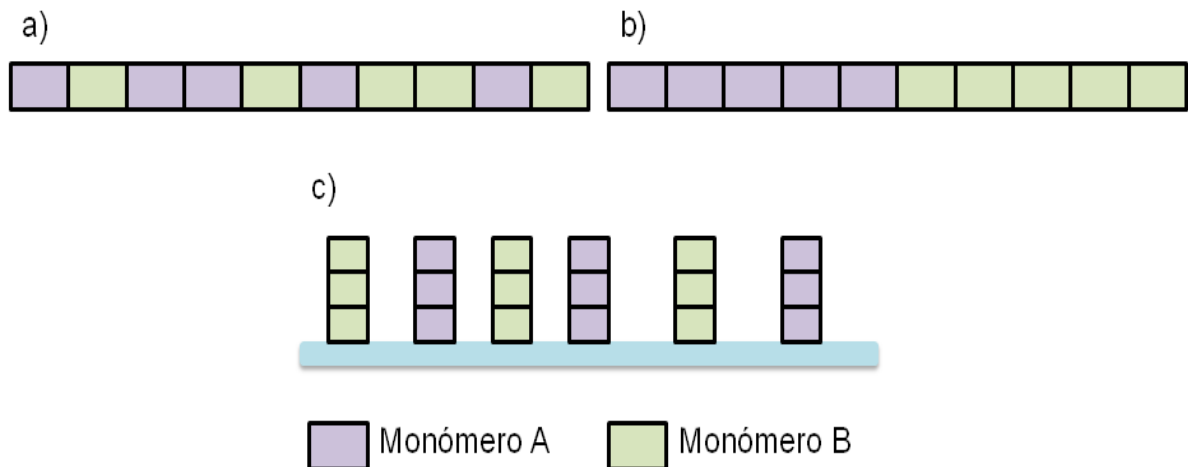


Figura 7. a) Copolímero aleatorio. b) Copolímero de bloque. c) Copolímero de injerto.

2.4.3 Copolímeros de injerto

Los copolímeros de injerto tienen una matriz principal, a la cual se unen cadenas de un mismo monómero o distintos monómeros (Figura 7c). Para obtener copolímeros de injerto se puede realizar una reacción por radicales libres empleando un iniciador químico, siguiendo el mismo mecanismo descrito para polimerización por radicales libres (Rudin & Choi, 2013).

Esta clase de copolímeros presentan una gran ventaja respecto a otros materiales, ya que se pueden integrar a la matriz polimérica grupos funcionales con características particulares que se conservan en la estructura final. De esta forma es posible modificar materiales ya existentes con la finalidad de mejorar sus propiedades o proporcionar nuevas (Nemani et al., 2018).

Una alternativa para la obtención de copolímeros de injerto es el uso de la radiación, específicamente radiación ionizante del tipo gamma. Cuando la radiación gamma interacciona con la materia, produce en ella diversos efectos, el más importante es la formación de especies radicales que dan inicio a la reacción de polimerización, importante en la formación de un copolímero de injerto (Nasef & Güven, 2012). El uso de la radiación gamma para la síntesis de este tipo de materiales presenta ventajas respecto a la polimerización radicalaria con un iniciador químico, ya que no se requieren altas temperaturas y no se generan residuos ajenos a los del monómero injertado.

2.5 Comportamiento térmico de polímeros

El comportamiento que presentan los polímeros frente a la temperatura es un factor importante para sus posibles aplicaciones. Dentro de esta clasificación se encuentran tres tipos de polímeros.

2.5.1 Termofijos

Si se les aplica cierta temperatura a estos polímeros, no se observará cambio alguno y las propiedades mecánicas no se verán modificadas hasta antes de alcanzar la temperatura descomposición (T_d).

2.5.2 Termoplásticos

Son el tipo más común de polímeros, al calentar el material éste se reblandece, pasando de un sólido rígido a un sólido deformable. Existe una temperatura a la cual ocurre este fenómeno, se le conoce como temperatura de transición vítrea (T_g), también los polímeros termoplásticos pueden fundir (T_m), pero esta temperatura solo se presenta en polímeros con cierto grado de cristalinidad.

2.5.3 Elastómeros

Estos polímeros tienen la propiedad de regresar a su forma original después de estirarlos, generalmente los polímeros amorfos presentan este comportamiento más allá de su temperatura de transición vítrea. El valor de su T_g es pequeño, es decir por debajo de la temperatura ambiente.

2.6 Polímeros inteligentes

Los polímeros inteligentes o recientemente también llamados polímeros estímulo responsivos, son conocidos de esta forma porque tienen la propiedad de sufrir cambios en sí mismos cuando entran en contacto con un estímulo externo del ambiente, por ejemplo, pH, temperatura, agentes químicos, entre otros. Los polímeros pasan de un estado hidrofílico a uno hidrofóbico, estos cambios en su estructura son reversibles (Lakshmi, Vasu Naik, Lalitha, & Tripura Sundari, 2017).

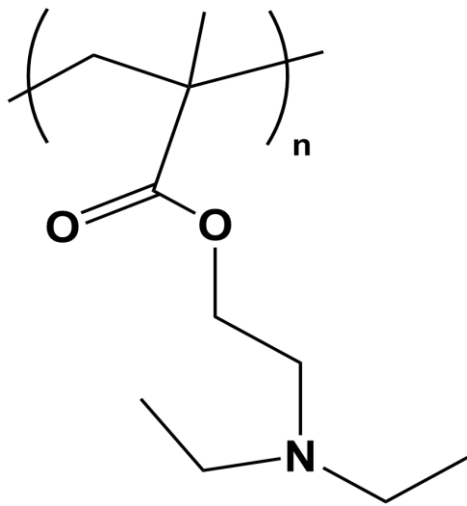


Figura 8. Estructura de poli(DEAEMA).

El pH, como ya se mencionó anteriormente, puede influir en la conformación de un polímero volviéndolo así pH-sensible; concepto directamente relacionado con la estimulo-respuesta. Los polímeros sensibles a pH contienen en su estructura grupos ácidos o básicos como, ácidos carboxílicos o aminas, por ejemplo el poli(DEAEMA); en la Figura 8 se observa la estructura de este polímero que contiene un grupo amino (Kocak et al., 2017). Cuando el polímero contiene grupos básicos y se encuentra en un ambiente en donde el pH es bajo, los grupos

presentes en las cadenas poliméricas adquieren una carga positiva y por lo tanto hay una repulsión electrostática entre ellos, generando un hinchamiento, pero en el caso contrario, cuando el pH es elevado, las cadenas están contraídas y no hay hinchamiento; esta representación se observa en la Figura 9. En los polímeros con grupos ácidos ocurre el efecto inverso, al encontrarse en un ambiente básico las cadenas poliméricas se encuentran hinchadas, pero al disminuir el pH del medio, éstas colapsan contrayéndose en sí mismas (Almeida, Amaral, & Lobão, 2012).

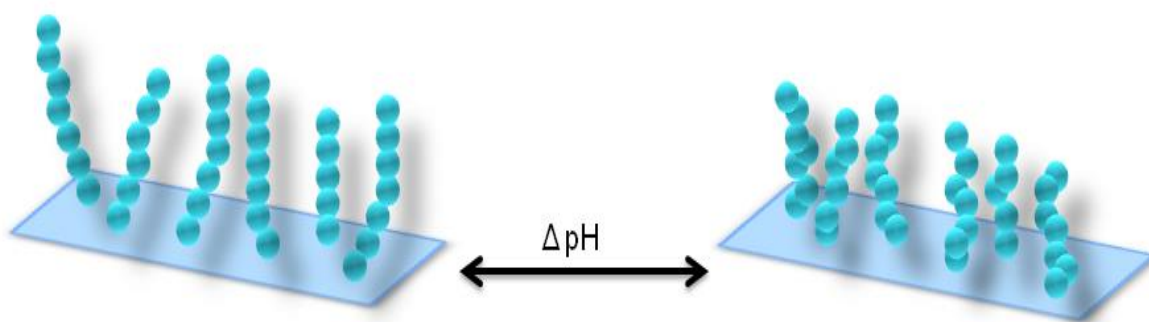


Figura 9. Colapso de las cadenas poliméricas al entrar en contacto con un cambio de pH.

2.7 Caracterización de polímeros

Al diseñar nuevos materiales es necesario conocer su composición y las propiedades que puede ofrecer. Para poder conocer estas propiedades existen diversas técnicas que proporcionan información de ciertos aspectos de las muestras analizadas, un conjunto de técnicas es necesario para conocer el comportamiento del material y darle una posible aplicación.

2.7.1 Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)

Esta técnica tiene como fundamento la interacción de la materia con la radiación electromagnética. El infrarrojo se divide en infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano; la Tabla 1 muestra los valores en número de onda (ν). El más utilizado por la información que proporciona es el infrarrojo medio, en este intervalo se encuentran los grupos funcionales orgánicos (Skoog, Holler, & Nieman, 2008). Al incidir esta radiación (IR medio) en las moléculas orgánicas, se

producen modos vibracionales entre los enlaces, que dependiendo del tipo átomos que conforman este enlace lo harán a una longitud de onda mayor o menor, por lo que es posible llevar a cabo una elucidación a nivel estructural.

Tabla 1. *Regiones del infrarrojo.*

Cercano	12,800 a 4000 cm^{-1}
Medio	4000 a 200 cm^{-1}
Lejano	200 a 10 cm^{-1}

El uso más recurrente de esta espectroscopia es el análisis cualitativo, es decir, sólo se identifican los grupos funcionales presentes y no la cantidad de ellos, aunque también se puede utilizar de manera cuantitativa (Corsetti, McGloin, & Kiefer, 2016). Con la ventaja adicional de que no es una técnica destructiva, después de realizar el análisis es posible recuperar la muestra.

2.7.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis DSC, es una de las técnicas calorimétricas más importante en la caracterización de polímeros. Esta técnica mide la energía calorífica de manera diferencial, para ello en el equipo se colocan una referencia y la muestra, se registra la diferencia de temperatura o flujo de calor entre las dos muestras con un programa de temperatura controlado. Se requiere de 10 a 20 mg de muestra, por lo que resulta muy accesible cuando se tiene muy poca cantidad de producto.

Los datos que proporciona esta técnica son cambios de fase del material, como son temperatura de fusión (T_m), temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de descomposición (T_d). La técnica es generalmente utilizada como un método cualitativo y de comparación, aunque también es posible determinar los valores de entalpía de la muestra.

2.7.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

La información que nos proporciona esta técnica calorimétrica es la pérdida de peso del polímero al aumentar la temperatura, por ejemplo, por la pérdida de

humedad en la muestra. Con este análisis es posible conocer la T_d del polímero, es posible determinar el contenido cuantitativamente de una parte de interés en la muestra.

Para realizar el análisis es necesario conocer el peso inicial de la muestra, que al igual que en el análisis DSC se requiere de muy poca cantidad de muestra, alrededor de 10 mg es suficiente, además se requiere una atmósfera inerte de argón o nitrógeno y control sobre la rampa de calentamiento (N. P. Cheremisinoff, 1996).

2.7.4 Ángulo de contacto

Una manera para conocer el grado de humectabilidad o comportamiento hidrofílico de un material es por medio de la técnica ángulo de contacto, donde como dice su nombre se mide el ángulo formado entre una superficie totalmente llana y una gota de agua, como se observa en la Figura 10. Cuando se tiene ángulo mayor a 90° se dice que el material tiene baja humectabilidad (a), cuando el ángulo es menor a 90° la humectabilidad es alta (b) (Yuan & Lee, 2013).



Figura 10. Representación del comportamiento hidrofóbico de una muestra a) comportamiento hidrofóbico. b) comportamiento hidrofílico.

El ángulo formado entre la muestra y la gota va a depender de los grupos funcionales presentes en el material, dichos grupos interaccionan de diferentes formas con el agua, ya sea de manera atractiva o repulsiva. Moléculas con grupos como $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, son capaces de formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua y por lo tanto hay una afinidad hacia el agua. Sin embargo, existen materiales que tienen un comportamiento contrario, es decir tienen

interacciones de tipo repulsivas con el agua y en consecuencia el ángulo de contacto es mayor (Stamm, 2008).

2.8 Biomateriales

Existen diversas definiciones de biomateriales, una de ellas se refiere a los materiales que pueden ser utilizados en el cuerpo humano o formar parte de él para remplazar alguna parte o ayudar a una función en el cuerpo. El principal objetivo de los biomateriales es ayudar a la salud y mejorar la calidad de vida. Para que un material pueda considerarse biomaterial, debe cumplir ciertos requerimientos como biocompatibilidad, químicamente inerte, no tóxico, entre otras propiedades (Park & Lakes, 2007).

Dentro de los biomateriales se encuentra una clasificación general de ellos: metales, cerámicos y polímeros. El diseño de los biomateriales requiere de un trabajo conjunto entre diversas disciplinas como la Química, Ingeniería, Biología, o Medicina.

2.8.1 Biomateriales poliméricos

Los polímeros juegan un papel importante dentro de los biomateriales, debido a las propiedades mecánicas superiores que brindan, además de su facilidad de fabricación en formas diferentes, como textiles, fibras o películas. Por lo que gran parte de los dispositivos médicos actuales están fabricados con polímeros y de manera continua se sigue trabajando en el desarrollo de nuevos materiales que puedan ampliar sus propiedades.

Los polímeros se pueden combinar con otros materiales para dar como resultado un nuevo material con mejores propiedades. El poli(MMA) (Figura 11) es utilizado en múltiples dispositivos médicos y como cemento óseo o en el campo de la oftalmología en lentes de contacto y corneas artificiales (He & Benson, 2017).

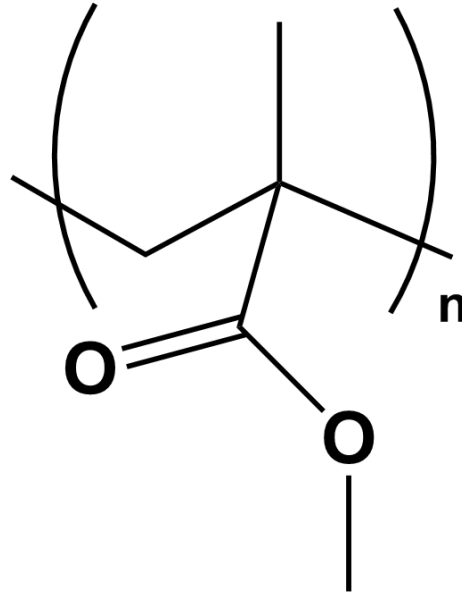


Figura 11. Estructura de poli(MMA).

Las aplicaciones biomédicas de los polímeros son variadas y en la mayoría de las aplicaciones biomédicas destaca su uso. Por ejemplo, existen biopolímeros para la regeneración de tejido o liberación de fármacos; estos últimos incluyen la retención del fármaco en la superficie modificada del polímero (Kohane & Langer, 2008); además se pueden utilizar estos biopolímeros para diversos implantes como dentales, para la nariz u ortopédicos, además de otros dispositivos como catéteres (Teo et al., 2016).

2.9 Radiación

La radiación se encuentra en todo nuestro alrededor, la mayoría de esta no se puede percibir por los sentidos, pero cada día estamos expuestos a ella de diferentes formas y cantidades.

La radiación ionizante de alta energía, como la gamma, proviene del decaimiento de átomos radiactivos. Para llegar a un estado de estabilidad el átomo debe tener un decaimiento, es decir emite partículas que tienen masa, para así llegar a un estado estable.

La radiación se transmite a través de espacio en forma de energía o partículas; existen diferentes tipos de radiación y a continuación, se hablará de cada uno de

ellas. Un átomo radiactivo puede presentar distintos tipos de decaimiento a la vez, o este decaer en etapas hasta que el núcleo alcance la estabilidad. A esto se le conoce como cadena de decaimiento (M. F. L'Annunziata, 2012).

Se han encontrado diversas formas de aprovechar la radiación, por ejemplo en trazadores para las investigaciones de funciones de ciertos elementos, cuantificación de trazas en productos, medición de edades geológicas, en medicina para tratamiento contra cáncer, entre otras más (Navarrete Cabrera, 1993).

2.9.1 Radiación alfa (α)

Es el tipo de radiación con mayor masa y mayor poder ionizante, las partículas alfa o núcleos de helio, contienen dos protones y dos neutrones. Sin embargo al ser partículas muy pesadas, la penetración en los materiales es casi nula, basta una hoja de papel para detenerlas, y por esta misma razón es que la radiación alfa es inofensiva si el cuerpo humano se expone a ella, pero peligrosa si es depositada dentro de él, ya que no podrían salir, el daño al cuerpo podría ser alto porque las partículas alfa pueden inducir la formación de tumores (Chauhan et al., 2012). Por esta misma razón, su poder para producir cambios en la materia es alto; sin embargo, los objetos deben estar lo bastante cerca de la fuente de radiación ya que, estas partículas sólo viajan pocos centímetros a través del aire.

2.9.2 Radiación beta (β)

Dentro de este tipo de radiación podemos encontrar dos casos: i) partículas beta negativas (negatrón) y ii) partículas beta positivas (positrón). En general, las partículas beta son electrones cargados negativa o positivamente, este tipo de radiación tiene una penetración mayor a la radiación alfa (Kónya & Nagy, 2012).

En el caso i) existe inestabilidad en la relación de neutrones-protones en el núcleo, como ya se mencionó. Resulta en la transformación de un neutrón que se encuentra en exceso, en un electrón y un protón. Para el caso ii) es lo contrario en cuanto a la relación protón-neutrón, para que se presente esta forma de decaimiento, debe haber mayor cantidad de protones.

Es común encontrar átomos radiactivos que tienen decaimiento tipo beta y que el producto decaiga en forma de radiación gamma, aunque no siempre ocurre así, sólo ocurre cuando el producto del primer decaimiento es altamente energético (Temuujin, Surenjav, Ruescher, & Vahlbruch, 2019).

2.9.3 Radiación gamma (γ)

Proviene de un átomo radiactivo que contiene en sí mismo mucha energía, misma que lo tiene en un estado excitado, para pasar a un estado estable emite esa energía, la cual se conoce como radiación gamma.

Este tipo de radiación tiene la característica de ser altamente energética y por lo tanto la penetración en el material es profunda a diferencia de las partículas alfa y beta, pero también puede provocar cambios en la materia al interactuar con ella, aunque en comparación con la radiación alfa y beta es la de menor poder de ionización.

La radiación gamma atrae el interés a nivel científico ya que se han encontrado diversas aplicaciones que van desde la esterilización de alimentos o productos biomédicos (Rangel, 2012) hasta síntesis de nanopartículas inorgánicas y de materiales poliméricos (Ali, Meligi, Akl, & Saleh, 2019). Para la síntesis de materiales poliméricos, como los copolímeros de injerto, existen dos métodos que en los apartados siguientes se describen.

2.10 Fuentes de radiación gamma ^{60}Co

El ^{60}Co es un átomo radiactivo utilizado para todas las aplicaciones descritas. En la Figura 12 se muestra el esquema de decaimiento. Como se observa el ^{60}Co no es el responsable de la emisión de la radiación gamma, sino el producto del decaimiento de éste, que es el átomo radiactivo $^{60}\text{Ni}^*$ metaestable. Este átomo tiene en sí mismo, bastante energía que obliga al átomo a estar en un estado excitado, por lo que emite ese exceso de energía (rayos gamma) quedando como un átomo de ^{60}Ni estable. El átomo de ^{60}Co es un ejemplo de decaimiento tipo beta, que después presenta un decaimiento de distinta naturaleza.

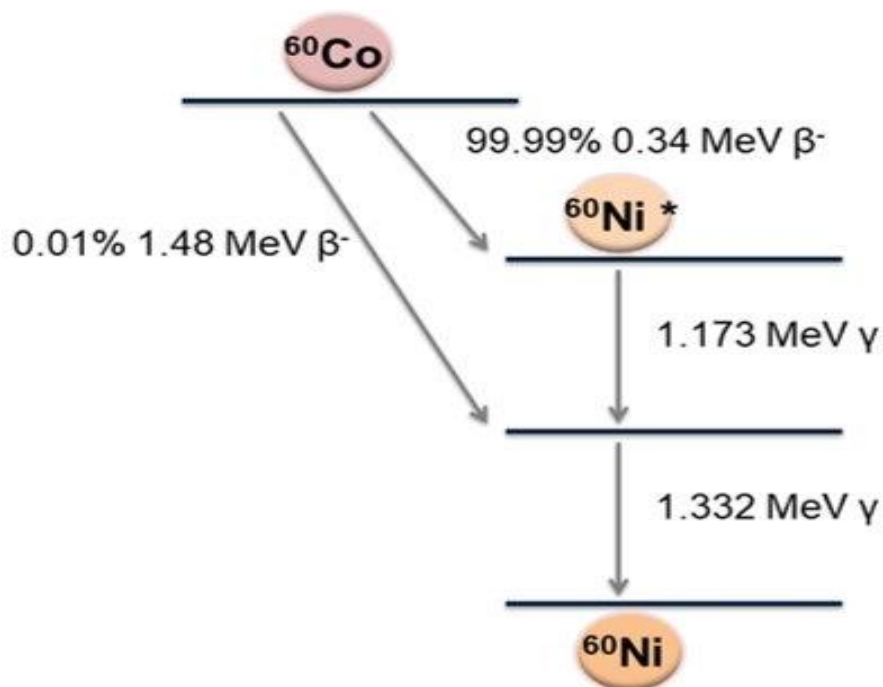


Figura 12. Cadena de decaimiento del radioisótopo de ^{60}Co .

2.11 Método de preirradiación oxidativa

Este método consiste en irradiar la matriz a cierta dosis en condiciones ambientales. La radiación induce la formación de radicales en la muestra, estos radicales formados son estables y reactivos, por lo que van a reaccionar con el oxígeno presente en el aire para formar peróxidos e hidroperóxidos.

Para que el proceso de injerto se lleve a cabo, se añade el monómero a la muestra previamente irradiada y se inicia la descomposición de los enlaces peróxido e hidroperóxido, formando radicales que a su vez van a reaccionar con las moléculas del monómero.

2.12 Método de radiación directa

La matriz polimérica es irradiada junto con el monómero que se desea injertar, en ambos se forman radicales que comienzan a reaccionar entre ellos. La desventaja de este método es la alta formación de homopolímero lo que disminuye la cantidad de injerto sobre la matriz.

Una de las soluciones para eliminar la alta formación de homopolímero es utilizar dosis bajas o añadir un inhibidor de la polimerización (Nasef & Güven, 2012). También se puede disminuir la concentración del monómero, de esta forma los radicales que se formen en el polímero pueden reaccionar con los radicales formados en el monómero (Chapiro, 1977).

2.13 Nanopartículas de Zn

Las nanopartículas de óxido de zinc son un material muy prometedor en el sector farmacéutico, debido a que presentan una alta actividad contra microbios, al inhibir su crecimiento y desarrollo. Por su tamaño, las nanopartículas tienen una gran área superficial en relación a su peso, pero lo que determina la eficiencia en la propiedad antimicrobiana es el ambiente en que actúa, así como la forma y el tamaño de la partícula (Happy Agarwal, Soumya Menon, Venkat Kumar, & Rajeshkumar, 2018).

El zinc es un oligoelemento que se encuentra en el cuerpo humano en cantidades alrededor de 2-3 g, participando en algunas reacciones catalíticas. El óxido de zinc es reconocido por la *Food and Drug Administration* (FDA) como un compuesto no tóxico y seguro. Además de su acción contra microbios, también presentan otras aplicaciones como anticancerígeno, antiinflamatorio, antifúngico e incluso antidiabético (Siddiqi, ur Rahman, Tajuddin, & Husen, 2018).

La forma y tamaño de las nanopartículas depende de la forma de la síntesis. Hay reportes de diversas maneras de obtención de nanopartículas, utilizando diferentes materias primas, tiempo de reacción y/o disolventes.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

En este capítulo se muestra la metodología que se siguió para la obtención de las películas de PTFE modificadas, empleando dos métodos para el injerto de los monómeros MMA y DEAEMA, que fueron el método de preirradiación oxidativa para el primero e irradiación directa para el segundo.

Una vez obtenidos los injertos en la película de PTFE se realizaron análisis para la caracterización de este nuevo material y el PTFE sin modificar, y de esta forma monitorear los cambios en sus propiedades.

Finalmente se procedió a realizar la carga de las nanopartículas de óxido zinc en la superficie modificada, el método empleado se describe en las secciones siguientes, mostrando algunas diferencias con el método hidrotermal (Aneesh, Vanaja, & Jayaraj, 2007) y de co-precipitación (Rao & Basaveswara Rao, 2015) en cuanto al uso de una base fuerte.

3.1 Materiales

El DEAEMA (99% 1500 ppm de inhibidor), MMA (99% ≤ 30 ppm de inhibidor) y el $ZnCl_2$ anhidro (98%) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. Los monómeros se purificaron mediante una destilación a presión reducida, para la eliminación del inhibidor e impurezas como se observa en la Figura 13.

El metanol (99.94%) grado analítico fue adquirido en J. T. Baker. El ácido acético (99.7%) grado analítico se adquirió en REPROQUIFIN Reactivos y Productos Químicos Finos, S.A. de C.V.

La película con un espesor de 0.1 mm, tamaño 300x300 mm de PTFE, proviene de GoodFellow. Esta película se cortó en muestras más pequeñas de medidas 1 x 6 cm y 1 x 5 cm. Dichas películas fueron extraídas con metanol y agitación magnética por 24 h, luego se secaron en una estufa de vacío a 35 °C.



Figura 13. Montaje de sistema de destilación a presión reducida.

3.2 Síntesis de (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA

3.2.1 PTFE-*g*-MMA por el método de preirradiación oxidativa

Las películas de PTFE se pesan y eligen aquellas que son similares, una vez que se pesaron las muestras, se colocan en tubos de vidrio limpios y se unen con otro tubo de menor tamaño y diámetro para hacer la ampolleta. Cuando se obtienen las ampolletas, se irradian en el Gammabeam 651 PT, en presencia de oxígeno, el cual proviene del aire, a una dosis de 2 a 10 kGy, tasa de dosis de 7.3 kGy h⁻¹. Después de irradiar las muestras, se les agregan 8 mL de una disolución de MMA 25% (v/v) preparada en metanol. Después se hacen 5 ciclos de congelamiento con nitrógeno líquido y descongelamiento a temperatura ambiente, para eliminar el oxígeno presente dentro de la ampolleta. Las ampolletas se sellan al vacío utilizando un soplete. Luego de realizar este paso, se colocan en un baño maría a 70 °C a diferentes tiempos de reacción 16 y 20 h. Cuando el tiempo de reacción termina, las ampolletas se retiran del baño maría y se abren. Inmediatamente las películas se sacan de las ampolletas y se extraen con metanol durante 24 h con agitación constante para eliminar el homopolímero formado. En la Figura 14 se esquematiza el proceso general para el método de preirradiación oxidativa.

Las películas se secan en una estufa de vacío a 35 °C por 24h y después se miden los pesos finales para obtener el porcentaje de injerto de acuerdo con la Ecuación 1:

$$\text{Injerto (\%)} = \frac{W_f - W_i}{W_i} * 100 \dots \text{Ecuación 1}$$

En donde W_f es el peso final de la muestra y W_i es el peso inicial.

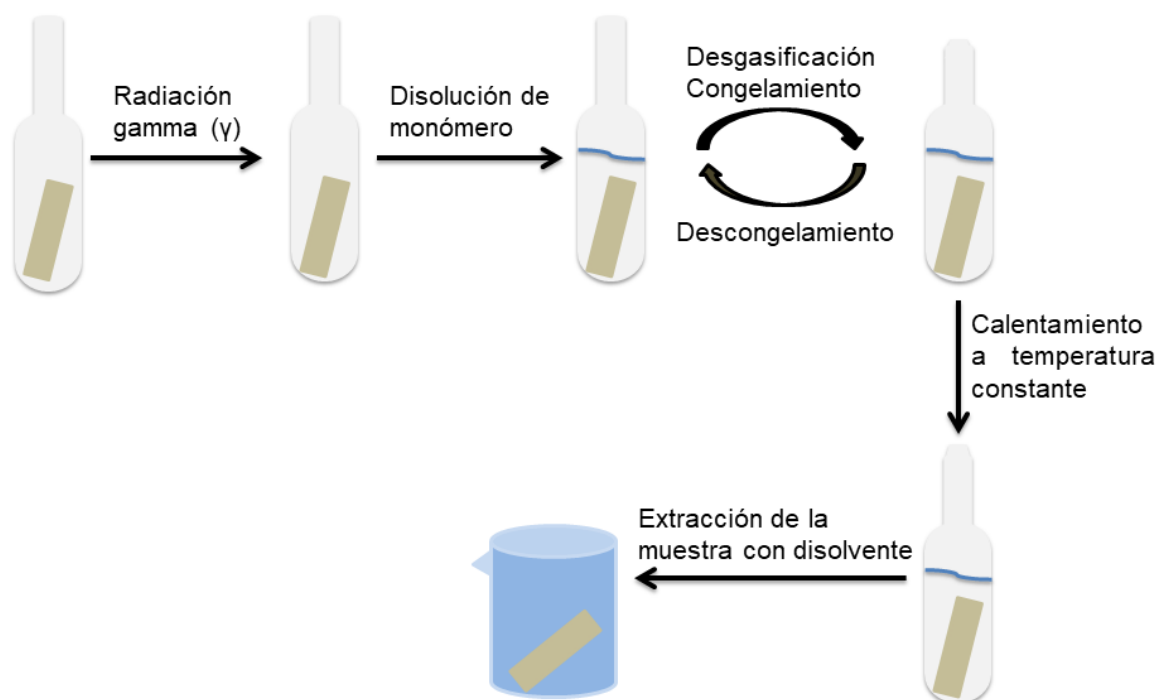


Figura 14. Procedimiento general del método preirradiación oxidativa.

3.2.2 (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA por irradiación directa

La película de PTFE-*g*-MMA de 5 x 1 cm se corta en trozos de 1 x 1 cm y se pesan de la misma manera que en el paso anterior, buscando pesos muy parecidos. Una vez pesadas las muestras, se colocan en los tubos de vidrio, que se unen con tubos de vidrio más pequeño y de menor diámetro. Cuando las ampollas se encuentran listas, se prepara una disolución de DEAEMA con metanol a diferentes concentraciones, de 20 a 100% (v/v) y se agregan 6 mL a cada ampollita en orden creciente de concentración. Después para la eliminación del oxígeno se alternan ciclos de congelamiento y descongelamiento con

nitrógeno líquido 5 veces en cada ampolleta. Luego de hacer los ciclos correspondientes, las ampolletas se sellan y posteriormente se irradian. Las dosis de irradiación fueron de 10 y 20 kGy, con una tasa de dosis de 7.3 kGy h^{-1} . En la Figura 15 se presenta el proceso seguido para la irradiación directa. Después de irradiar las ampolletas con las muestras, éstas se abren y extraen con disolvente, como en el apartado anterior.

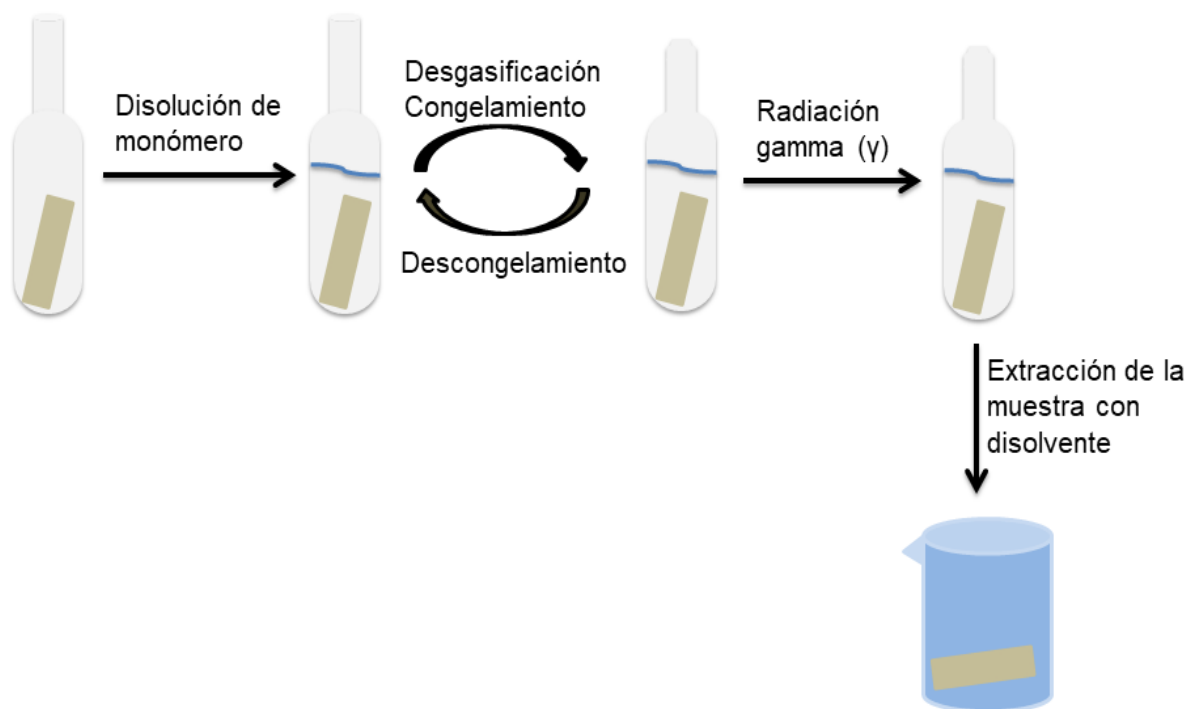


Figura 15. Procedimiento general para el método irradiación directa.

3.3 Cinética de injerto por efecto del disolvente

En este paso experimental se emplean películas de PTFE-g-MMA con el mismo porcentaje de injerto, se mantuvieron constantes los parámetros de dosis, concentración del monómero, variando únicamente el disolvente. A cada ampolleta se le agrega un disolvente los cuales son: metanol, isopropanol, hexano, acetona y tolueno. El proceso de preparación de las ampolletas es el mismo que se describió en el apartado anterior.

3.4 Cinética de injerto por efecto de la concentración

Los parámetros constantes en este experimento son la dosis, el disolvente, porcentaje de injerto de MMA y la variable es la concentración del monómero. Se preparan disoluciones de DEAEMA con metanol con las siguientes concentraciones: 5, 25, 50, 75 y 100% (v/v). Después se adicionan 6 mL de cada una de ellas a las ampollitas y se preparan de la misma manera que en experimentos anteriores.

3.5 Cinética de injerto por efecto de la dosis

Las películas de PTFE-*g*-MMA se colocan en ampollitas de vidrio, se adicionan 6 mL de una disolución de DEAEMA con concentración %(v/v) preparada con metanol. Después de desgacificar las ampollitas con los ciclos de congelamiento y descongelamiento con nitrógeno líquido, se irradian a diferentes dosis entre 4 y 20 kGy.

3.6 Cinética de injerto por efecto del grado de injerto de MMA

Las películas empleadas en este experimento contienen diferentes porcentajes de injerto de MMA, siendo esta la variable. Las películas se colocan dentro de las ampollitas de vidrio, se les adiciona 6 mL de la disolución preparada del monómero y después de prepararlas se irradian a una dosis de 10 kGy.

3.7 Carga de nanopartículas de Zn

3.7.1 Método 1: Variación en la concentración de ZnCl₂

Consiste en preparar disoluciones de ZnCl₂ con concentraciones de 1000 y 100 mg/mL con agua destilada y aciduladas con ácido acético concentrado. Una vez preparadas las disoluciones las muestras (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA con mismo porcentaje de injerto se sumergen en ellas e introducen en un baño maría a 80 °C por 24 h. Después las muestras se extraen con agua destilada y se secan a 40 °C por 24 h en una estufa de vacío. Luego las muestras se pesan para registrar su

peso final y conocer la cantidad de nanopartículas de óxido de zinc en ellas mediante la Ecuación 1.

3.7.2 Método 2: Variación en el porcentaje de injerto de las películas de PTFE modificadas

En el segundo se seleccionan muestras (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA con diferentes porcentajes de injerto. Se prepara una disolución con concentración de 500 mg/mL de ZnCl₂ con agua destilada. Una vez preparada la disolución las muestras se sumergen en ellas e introducen en un baño maría a 80 °C por 24 h. Terminando el tiempo de reacción las muestras se dejan en reposo por 10 días, después las muestras se secan a 40 °C por 24 h en una estufa de vacío. Luego las muestras se pesan para registrar su peso final y conocer la cantidad de nanopartículas de óxido de zinc como se mencionó anteriormente.

3.8 FTIR-ATR

El análisis espectroscópico infrarrojo se realiza en el intervalo de 600 a 4000 cm⁻¹ con un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT) con 16 escaneos. Las muestras analizadas se lavan y secan previamente para eliminar el agua e impurezas.

3.9 DSC

Se pesan de 10 a 30 mg de muestra seca y después se sella; el análisis se realiza bajo atmosfera inerte de nitrógeno con una rampa de calentamiento de 10° C/min con un equipo DSC 2010 (TA Instruments, New Castle, DE) de 25 a 400 °C.

3.10 TGA

La cantidad de muestra pesada dentro de una micro balanza de platino, fue de aproximadamente 5 mg, el análisis se realizó bajo una atmosfera inerte de nitrógeno con una rampa de calentamiento de 10° C/min, teniendo una temperatura inicial de 25 °C hasta 800 °C con un equipo TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE).

3.11 Ángulo de contacto

Se analizaron muestras con diferente porcentaje de injerto de ambos monómeros, la muestra sin modificar y además muestras que contienen distintos porcentajes de partículas de zinc. Las muestras PTFE, PTFE-*g*-MMA, (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA y (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA/Zn se secan en estufa de vacío a 35° C por 24 horas, después se pegan en vidrios con cinta adhesiva para aplanar la superficie.

Para determinar el grado de hidrofobicidad de las muestras una gota de agua se deja caer en forma vertical a la superficie, como se muestra en la Figura 16 y se toma el tiempo para hacer mediciones a 1 y 5 minutos en las muestras con injerto, mientras que para las muestras que contienen el zinc las lecturas se toman a 0, 1, 5, 10 y 15 minutos.

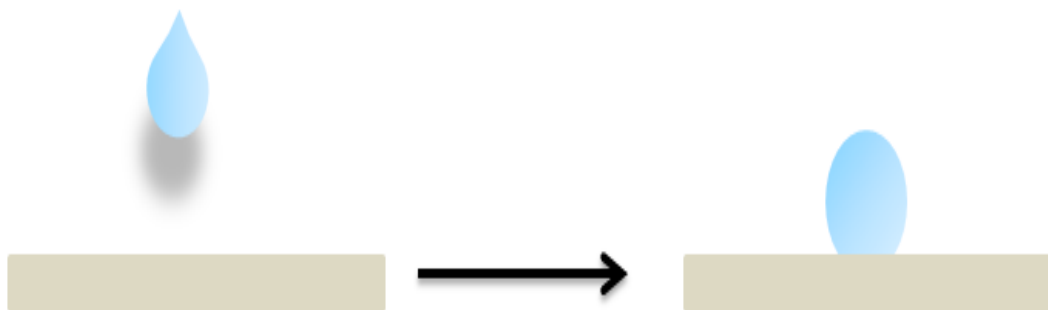


Figura 16. Técnica para la medición del ángulo de contacto.

3.12 Hinchamiento

Cada muestra seca y limpia se pesa, después se coloca en frascos que contienen agua destilada, se monitorea el peso a diferentes intervalos de tiempo hasta las 24 h a temperatura ambiente. El porcentaje de hinchamiento se determina empleando la Ecuación 2.

$$\text{Hinchamiento (\%)} = \frac{W_s - W_i}{W_i} * 100 \dots \text{Ecuación 2}$$

Donde W_s es el peso de la muestra hinchada y W_i es el peso de la muestra seca.

3.13 Determinación del pH crítico

El procedimiento para la determinación es similar al apartado anterior, excepto que las muestras se sumergen en disoluciones de amortiguadoras de fosfatos con un valor de pH=2.2 hasta pH=12.02. De acuerdo al valor del tiempo de hinchamiento límite es el tiempo que la muestra se deja en cada disolución. Al terminar este tiempo la muestra se pesa para registrar el cambio de peso, después se introduce en el siguiente buffer y el proceso se repite. Al terminar cada muestra se lava con agua destilada. Las muestras analizadas son las mismas que en el apartado anterior.

El porcentaje de hinchamiento en cada *buffer* se obtuvo con la Ecuación 3:

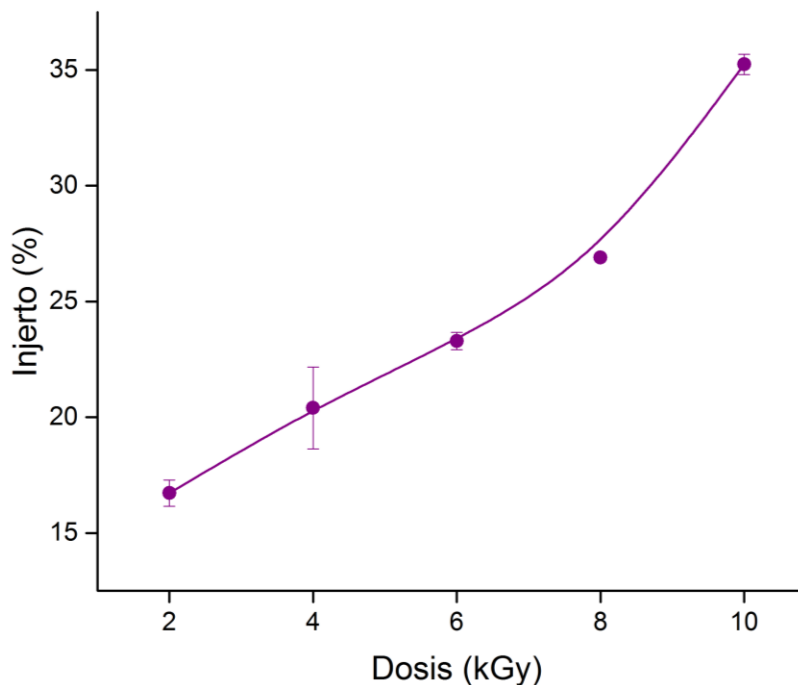
$$H\% = \frac{P_h - P_i}{P_i} * 100 \dots \text{Ecuación 3}$$

Donde P_h es el peso de hinchamiento y P_i es el peso inicial de la muestra, respectivamente.

Capítulo 4. Resultados y análisis de resultados

4.1 Síntesis de PTFE-*g*-MMA por preirradiación oxidativa

Para el injerto de MMA en la película de PTFE se empleó el método de preirradiación oxidativa. El estudio sobre el efecto de la dosis se realizó en el intervalo de 2 a 10 kGy (Gráfica 1), donde se obtuvieron resultados positivos como se observa en la Tabla 2 (López-Saucedo et al., 2019).



Gráfica 1. Síntesis de PTFE-*g*-MMA en función de la dosis absorbida, (25 % v/v en metanol, 70 °C, 16 h).

Utilizar estas condiciones de reacción dio como resultado porcentajes de injerto adecuados, pero las películas se vuelven frágiles cuando se irradian a 10 kGy o más. Por lo que para los experimentos posteriores se usaron películas irradiadas a menor dosis, para poder tener un mejor manejo sobre ellas.

Cuando la película se irradia en presencia de oxígeno, hay formación de radicales libres, en el caso de método preirradiación oxidativa hay una formación de peróxidos e hidroperóxidos en la película de PTFE, de hecho, a dosis menores a 2 kGy hay formación de radicales libres en la película. Debido a esto distintos parámetros se modifican respecto a los iniciales, como lo es su estructura química y sus propiedades mecánicas. A mayor dosis de irradiación la película se vuelve rígida y disminuye su resistencia a la ruptura, es por eso que, aplicar dosis menores es la mejor opción para conservar el comportamiento mecánico del PTFE (Mohammadian-Kohol, Asgari, & Shakur, 2018). Los radicales formados en la película son muy reactivos y reaccionan rápidamente con el oxígeno del aire, formando las especies antes mencionadas; cuando se someten a un baño de agua a temperatura de 70 °C se lleva a cabo la ruptura homolítica de los enlaces peróxido e hidroperóxido formando nuevamente radicales libres, que a su vez reaccionan con el grupo vinilo del MMA. Dando origen a una reacción en cadena y a la formación del injerto del MMA sobre el PTFE, como se puede observar en el siguiente mecanismo de reacción propuesto en la Figura 17. Se propone que la terminación sucede por la extracción de un hidrógeno, posiblemente del disolvente.

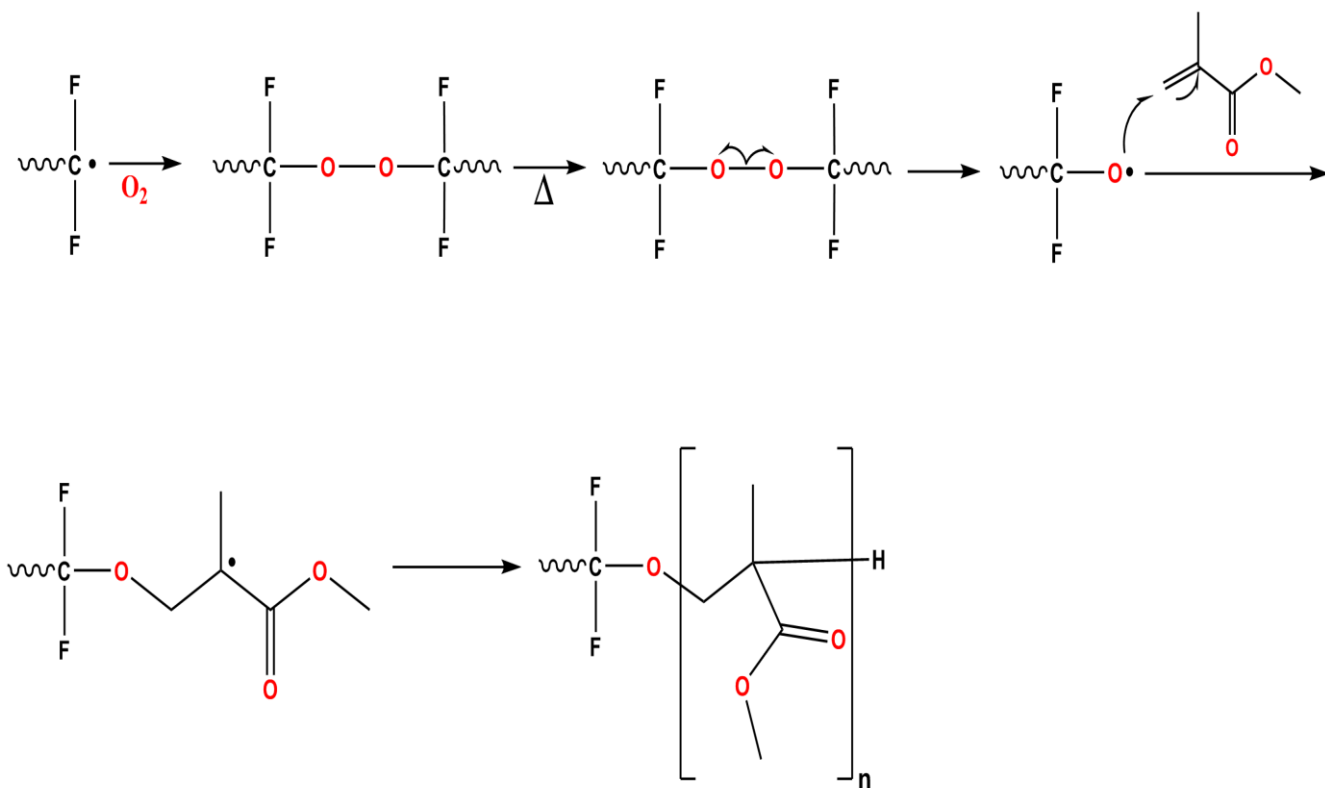


Figura 17. Propuesta de mecanismo de reacción para la obtención de PTFE-g-MMA.

Tabla 2. Resultados del injerto de MMA en PTFE por preirradiación oxidativa.

Dosis (kGy)	Injerto (%)
2	17 (0.6)
4	20 (2)
6	23 (0.4)
8	27 (0.0)
10	35 (0.4)

En la Grafica 1 se observa una tendencia, en la cual, el porcentaje de injerto incrementa al aumentar la dosis de irradiación. Sí hay una mayor dosis absorbida en las películas de PTFE hay una mayor probabilidad de formación de radicales libres, que posteriormente reaccionaran con el MMA.

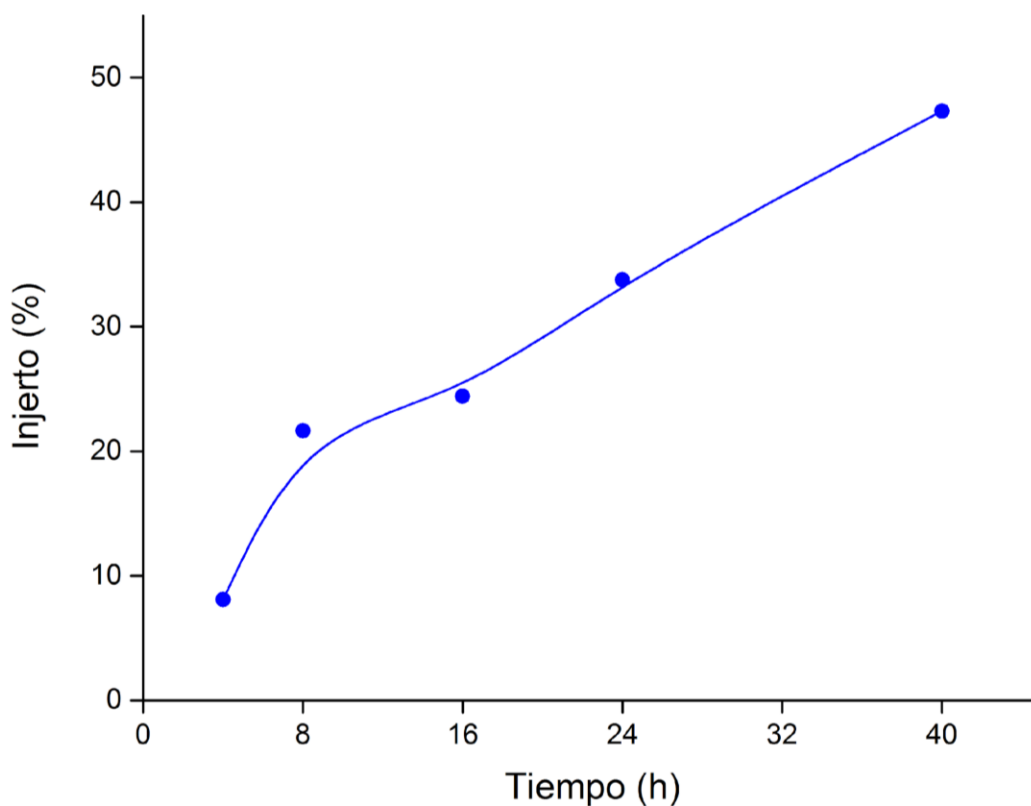
4.1.1 Efecto del tiempo de reacción en el porcentaje de injerto

En la Gráfica 2 se observa que a medida que el tiempo es mayor, el porcentaje de injerto también lo es; a tiempos entre 8 y 16 h la diferencia en el injerto no es muy significativa, a 40 h se presenta el máximo porcentaje de injerto, sin embargo, el tiempo es demasiado largo y la película se vuelve frágil con porcentajes de injerto tan grandes. Así que tener tiempos de reacción de 16 h es conveniente.

Tabla 3. *Porcentajes de injerto obtenidos respecto al tiempo de reacción.*

Tiempo (h)	Injerto (%)
4	8
8	22
16	24
24	34
40	47

El tiempo de reacción es un factor importante pues los grados de injerto obtenidos son diferentes en función de esta variable. En la Tabla 3 se observan los resultados obtenidos, cuando el tiempo de reacción es corto la reacción de copolimerización no se ve favorecida, es probable que no todos los enlaces peróxido e hidroperóxido se rompan homolíticamente. A una temperatura de 70 °C sí hay una descomposición de los peróxidos presentes, además hay un incremento en la energía cinética de las moléculas, ocasionando que haya más colisiones efectivas entre ellas. Por lo tanto, un mayor tiempo de reacción favorece las colisiones de las especies y por ende el porcentaje de injerto en la película de PTFE.



Gráfica 2. Síntesis de PTFE-g-MMA en función del tiempo de reacción (25 % v/v en metanol, 70 °C, 5 kGy).

En la Figura 18 se muestra a la izquierda una fotografía de una película de PTFE de 6 x 1 cm sin modificar y a la derecha una película modificada PTFE-g-MMA. Es evidente que hubo un incremento del área de la película por el injerto, aumentando aproximadamente 1 cm de largo y 0.5 cm de ancho. El injerto de MMA en las películas de PTFE no solo se lleva a cabo en la superficie de la película, sino en masa, ya que el largo de las películas incrementa después de la reacción de polimerización.

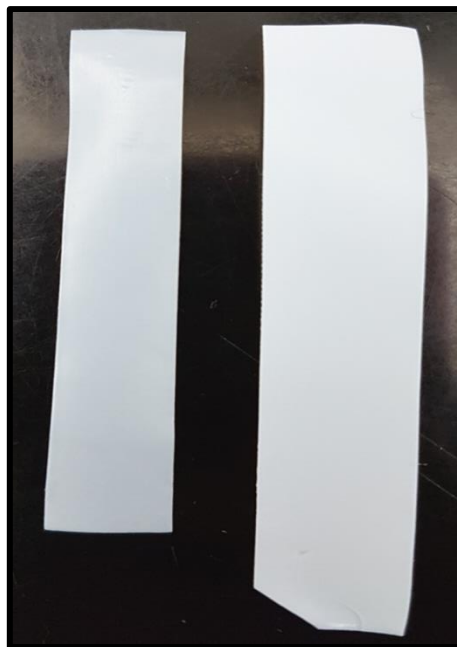


Figura 18. Películas de PTFE antes de modificar (izquierda) y después de modificar (derecha) con 45% de injerto.

4.2 Síntesis de (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA por irradiación directa

Para realizar estas cinéticas de reacción se utilizaron muestras previamente sintetizadas de PTFE-*g*-MMA como se explicó en el apartado anterior. Las variables que se analizaron para el injerto de DEAEMA en las películas, son: disolvente, concentración de monómero, dosis absorbida y grado de injerto de MMA. Cada una de ellas se explicará detalladamente a continuación.

En la Figura 19 se ilustra un mecanismo de reacción propuesto para el injerto de DEAEMA; al irradiar simultáneamente las películas de PTFE-*g*-MMA y el monómero DEAEMA, se genera un radical terciario en la estructura de PMMA y otro radical en el monómero, se propone que ambos radicales reaccionen iniciando la polimerización y la reacción en cadena terminando con un átomo de hidrógeno proveniente del medio.

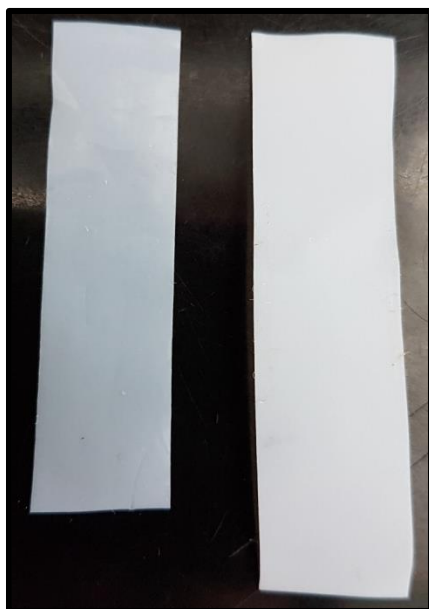


Figura 20. Película de PTFE sin modificar (izquierda) y después de modificar (derecha) con 10% de injerto.

4.2.1 Efecto del disolvente en el porcentaje de injerto

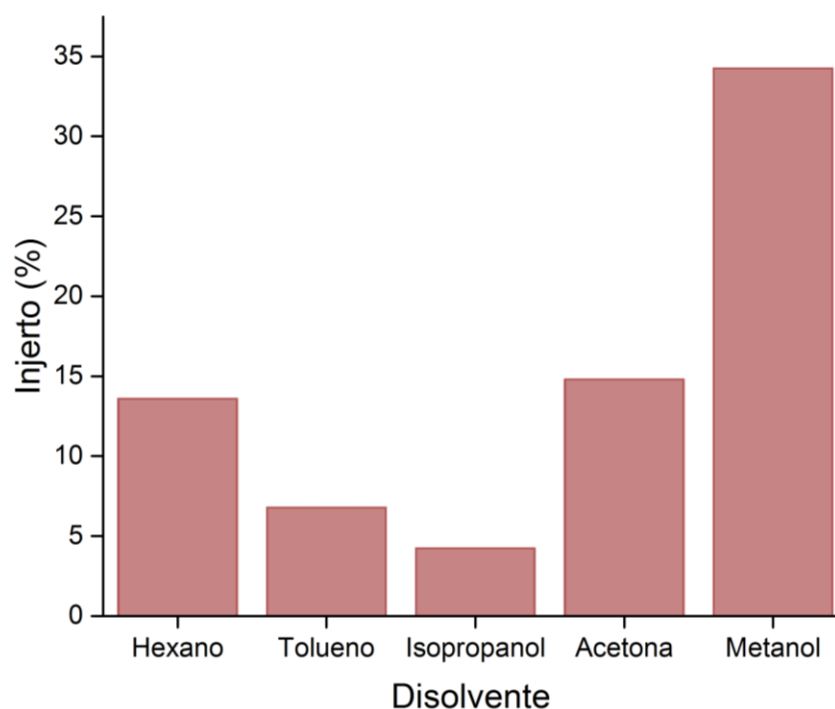
El porcentaje de injerto incrementa (Tabla 4) cuando el disolvente empleado es más polar; el uso de agua como disolvente supondría mejores resultados, sin embargo, el DEAEMA no es soluble en este disolvente y no es posible llevar a cabo la reacción.

Tabla 4. *Influencia del disolvente en el porcentaje de injerto.*

Disolvente	Injerto (%)
Metanol	34
Isopropanol	4
Tolueno	7
Acetona	15
Hexano	14

Como se puede observar en la Grafica 3, la diferencia en el porcentaje de injerto empleando metanol es mayor respecto a todos los demás. El metanol favorece la

reacción de injerto sobre la película debido posiblemente a que la difusión del monómero es buena en este disolvente, ya que el PTFE al ser un material prácticamente inerte no hincha con ningún disolvente empleado, aunque la película final muestra degradación, producto de la irradiación.



Gráfica 3. Síntesis de (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA con distintos disolventes (50 % v/v, 20 kGy, MMA 28 ± 3%).

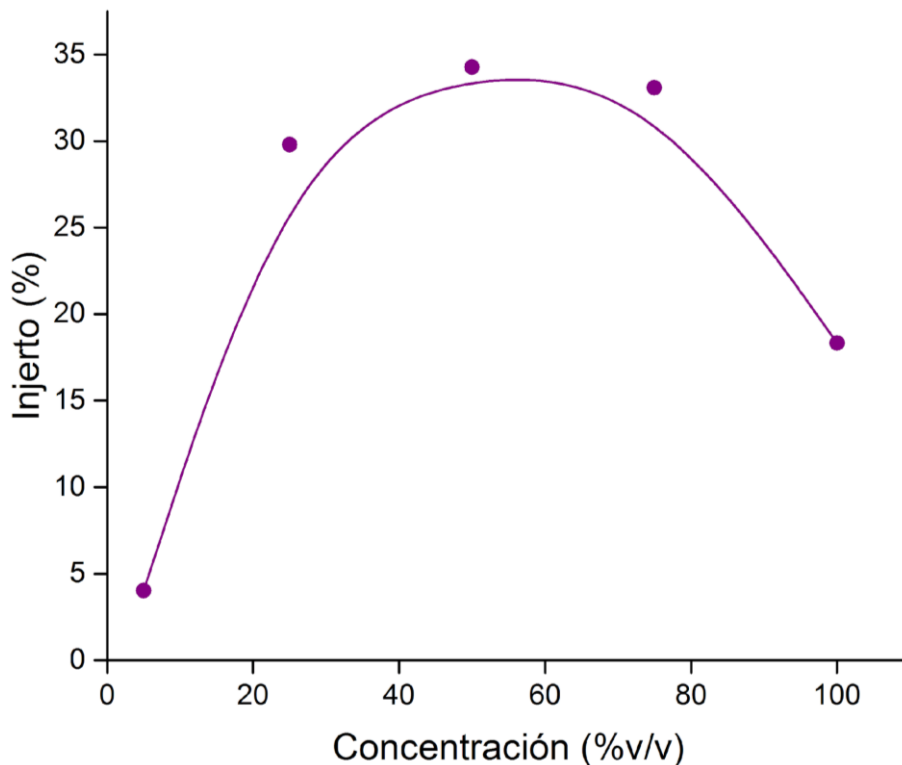
Al irradiar la muestra se generan radicales libres en ambos, que dependiendo del disolvente puede favorecer la homopolimerización, este fue el caso de los disolventes hexano, tolueno, isopropanol y acetona, y es por ello que el porcentaje de injerto en la película es menor en todos estos.

4.2.2 Efecto de la concentración en el porcentaje de injerto

En este caso se preparan disoluciones de DEAEMA a distintas concentraciones usando metanol como disolvente, de acuerdo a los resultados obtenidos anteriormente. En la Gráfica 4 se observan los resultados obtenidos, al

incrementar la concentración del monómero el porcentaje de injerto aumenta igualmente, aunque al llegar a una concentración del 100% el injerto decrece significativamente.

En la Tabla 5 se encuentran los valores obtenidos de injerto; se esperaba que al tener una concentración mayor del monómero el porcentaje de injerto incrementase, porque el número de moléculas en disolución es mayor y el número de colisiones también sería mayor para dar lugar al injerto sobre la película; sin embargo, la disolución de concentración de 100% de DEAEMA no contiene disolvente alguno, por lo que no hay una difusión de monómero, hay poca interacción entre las moléculas de monómero y la película de PTFE-*g*-MMA y bastante interacción entre las mismas moléculas del monómero y por ello se forman cadenas de homopolímero. El papel que juega el disolvente en este caso es importante, pues se considera que puede actuar como un inhibidor de la homopolimerización.



Gráfica 4. Síntesis de (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA en función de la concentración de DEAEMA (metanol, 20 kGy, MMA $33 \pm 2\%$).

Trabajar con altas concentraciones de DEAEMA resulta inconveniente, ya que, además de favorecer la homopolimerización, las muestras difícilmente logran aislarse del homopolímero, llegan a cuartearse e inclusive romperse al momento de sacarlas de las ampollitas. A concentraciones de 75% de monómero se observan estos efectos.

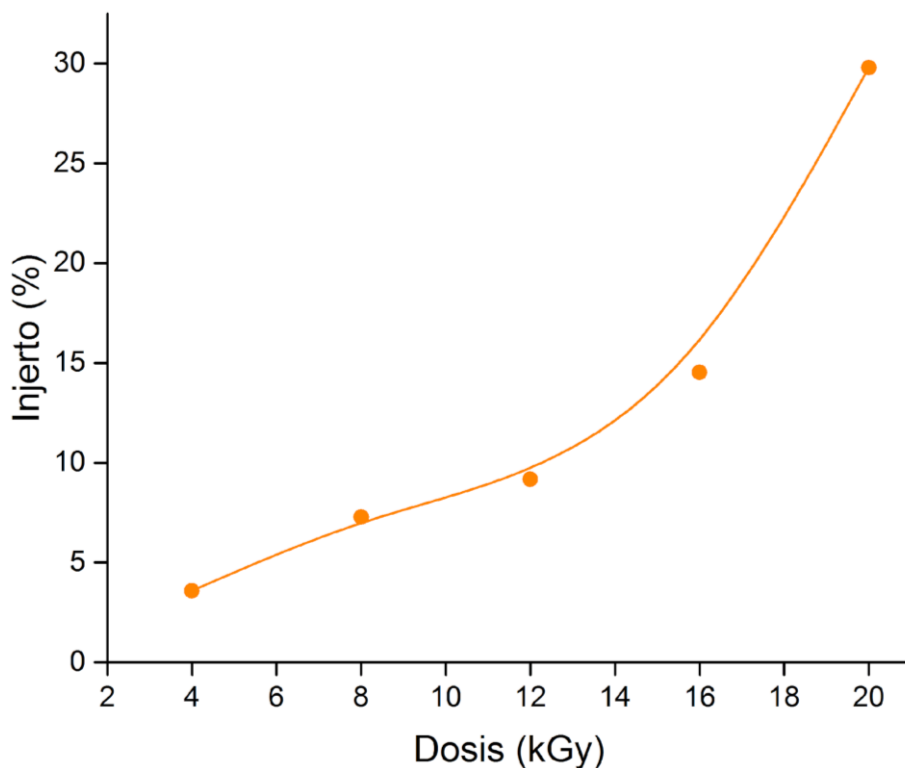
Tabla 5. Porcentajes de injerto obtenidos a diferentes concentraciones del monómero DEAEMA.

DEAEMA (% v/v)	Injerto (%)
5	4
25	30
50	34
75	33
100	18

4.2.3 Efecto de la dosis absorbida en el porcentaje de injerto

El efecto de la dosis de irradiación aplicada a las muestras, es uno de los factores que tienen mayor impacto en la apariencia del producto, no solo por el porcentaje de injerto, sino también en las propiedades estructurales y mecánicas de las películas.

Como ya se explicó anteriormente, cuando la radiación interactúa con la materia ésta sufre algunos cambios uno de los cuales es la formación de radicales libres. Para estas muestras, se aplicó el método directo, cuando las películas se irradian a una mayor dosis la formación de radicales libres tanto en la película como en el monómero es mayor y esto produce un aumento en el porcentaje de injerto, en la Gráfica 5 se observa este comportamiento. El mayor porcentaje de injerto se obtiene al aplicar una dosis de 20 kGy.



Gráfica 5. Síntesis de (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA en función de la dosis absorbida (50 % v/v en metanol, 35.2 ± 1.2).

A dosis pequeñas el aumento en el porcentaje de injerto no es tan significativo, en cambio, al llegar a una dosis de 20 kGy, el aumento es más notable, como se observa en la Tabla 6; sin embargo, las películas que reciben esta cantidad de dosis sufren cambios mayores en sus propiedades mecánicas, haciéndolas poco funcionales para su aplicación. Por lo tanto, utilizar dosis menores proporciona mejores resultados.

Tabla 6. *Relación entre la dosis absorbida y el porcentaje de injerto.*

Dosis (kGy)	Injerto (%)
4	4
8	7
12	9
16	15
20	30

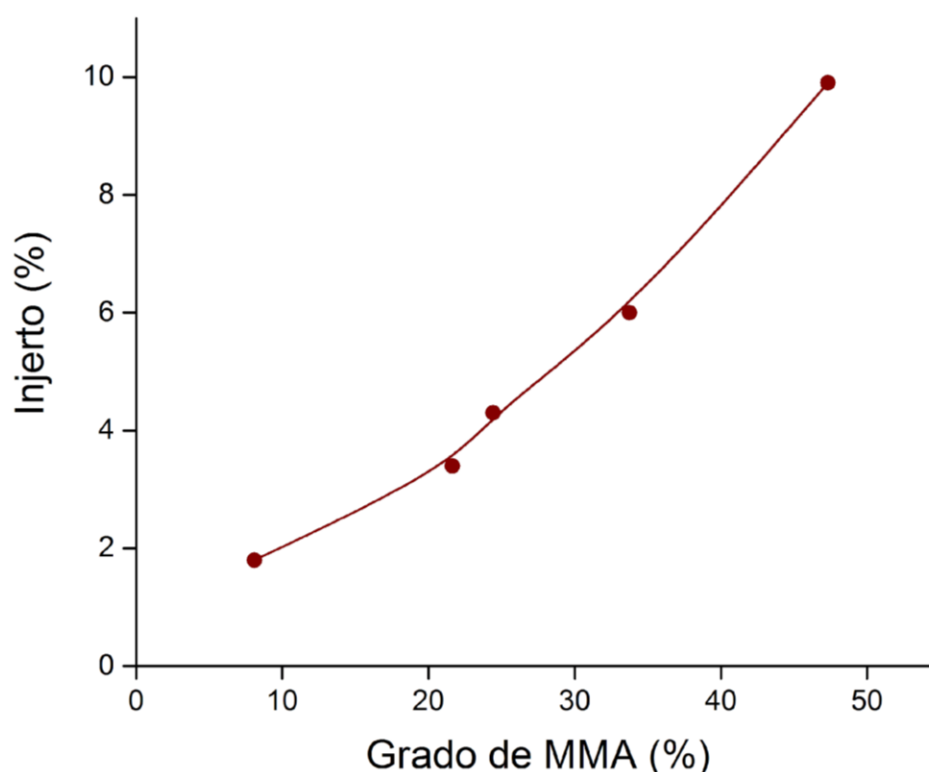
4.2.4 Efecto del grado de injerto de MMA en el porcentaje de injerto

La influencia del porcentaje de injerto de MMA del primer injerto, en el porcentaje de injerto del DEAEMA se observa en la Grafica 6, se aprecia que en efecto hay un aumento en el porcentaje de injerto cuando hay un mayor grado de MMA en las muestras.

Tabla 7. *Porcentaje de injerto de DEAEMA en función del porcentaje de injerto de MMA.*

MMA (%)	Injerto (%)
8	2
22	3
24	4
34	6
47	10

En una superficie de la película de PTFE en donde la cantidad de MMA es poca, la cantidad de DEAEMA que se puede injertar es baja y esto se refleja en los valores mostrados en la Tabla 7. En trabajos previos se ha reportado que el MMA es un monómero adecuado para injertar en películas de PTFE y además tiene la característica de preparar la superficie de la misma para un segundo injerto cuando el monómero es poco reactivo (López-Saucedo et al., 2019); en este caso se vuelve la superficie más reactiva para lograr el injerto de las cadenas de DEAEMA debido a que no es posible injertar directamente este monómero en la superficie de la películas de PTFE.



Gráfica 6. Síntesis de (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA en función del porcentaje de MMA (50 % v/v en metanol, 10 kGy).

4.3 Ángulo de contacto

A continuación, se muestran fotografías tomadas para cada muestra en la determinación del ángulo de contacto a los 5 minutos después de caer la gota de

agua. La determinación para cada muestra se hizo por triplicado sobre toda la superficie de la muestra esto para saber si el injerto en la película es homogéneo.

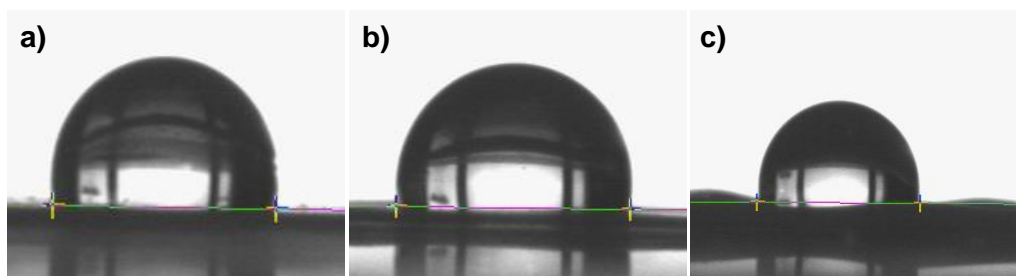


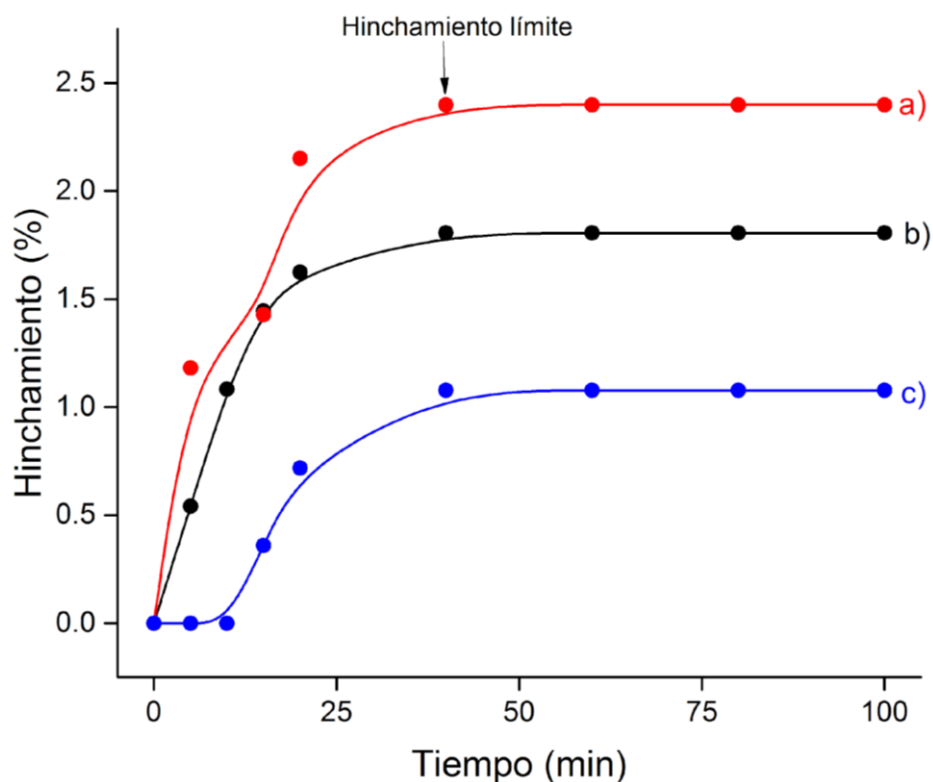
Figura 21. Mediciones de ángulo de contacto en diferentes películas modificadas.
a) Película de PTFE sin modificar 106.7 ± 0.45 °. b) PTFE-*g*-MMA Injerto 49% 100.6 ± 0.43 °. c) (PTFE-*g*-MMA_{49%})-*g*-DEAEMA Injerto 24% 96.7 ± 0.38 °.

El PTFE es un material hidrofóbico tal y como se observa en la Figura 21a), en la Figura 21b) que corresponde a la película injertada con MMA el comportamiento es distinto a la película sin modificar, hay una ligera disminución en el ángulo de contacto, debido a que el poli(MMA) contiene grupos polares que pueden formar puentes de hidrógeno con el agua, sin embargo, también es un material hidrofóbico y es por ello que no hay un cambio notable en el valor del ángulo de contacto. Un comportamiento distinto se observa en la Figura 21c), el comportamiento de la película modificada adquiere un comportamiento más hidrofílico respecto al PTFE por la incorporación de DEAEMA en la matriz polimérica; tanto las cadenas de MMA como de DEAEMA, son capaces de interactuar con el agua, lo que lleva a una disminución mayor en el ángulo de contacto, aumentando la humectabilidad de la muestra. Además, los resultados obtenidos a lo largo de la superficie son bastante parecidos entre sí, lo que asegura que el injerto es homogéneo.

4.4 Hinchamiento límite

El hinchamiento que presentan los materiales en distintos disolventes depende de las interacciones que existan y del comportamiento del material, si es hidrofílico o hidrofóbico. En la Grafica 7 se muestran los resultados obtenidos para las

muestras injertadas con MMA y DEAEMA / MMA únicamente, usando como disolvente agua.



Gráfica 7. a) (PTFE-*g*-MMA_{49%})-*g*-DEAEMA 22% de injerto b) (PTFE-*g*-MMA_{49%})-*g*-DEAEMA 14% de injerto c) PTFE-*g*-MMA 55% de injerto.

El mayor porcentaje de hinchamiento corresponde a la muestra que tiene el mayor porcentaje de injerto de DEAEMA (Gráfica 7a), este polímero contiene un grupo amino, el cual puede formar puentes de hidrógeno al interactuar el átomo de nitrógeno con las moléculas de agua. El mismo caso se observa en la Gráfica 7b), aunque el porcentaje de injerto de DEAEMA es menor, sigue presentando un hinchamiento considerable. En cuanto a la Gráfica 7c) no presenta un cambio realmente significativo, a pesar de que el MMA tiene en su estructura un grupo carbonilo que es capaz de formar puentes de hidrógeno, pero las repulsiones entre las cadenas alquílicas son mayores, dando como resultado un hinchamiento casi nulo.

El hinchamiento límite de una muestra se presenta cuando, a partir de este punto el porcentaje de hinchamiento es constante y ya no hay cambios significativos con el paso del tiempo, es decir se alcanza máximo hinchamiento de la muestra en un tiempo determinado. Es importante conocer este parámetro para conocer el comportamiento del material modificado y además para análisis siguientes.

Los resultados en este análisis muestran relación con los obtenidos para las pruebas de ángulo de contacto, los cuales indican que el material mantiene un comportamiento hidrofóbico, pero menor al de PTFE, la interacción con agua no es favorecida como se refleja en las pruebas de hinchamiento al no presentar grandes porcentajes de hinchamiento en las películas modificadas.

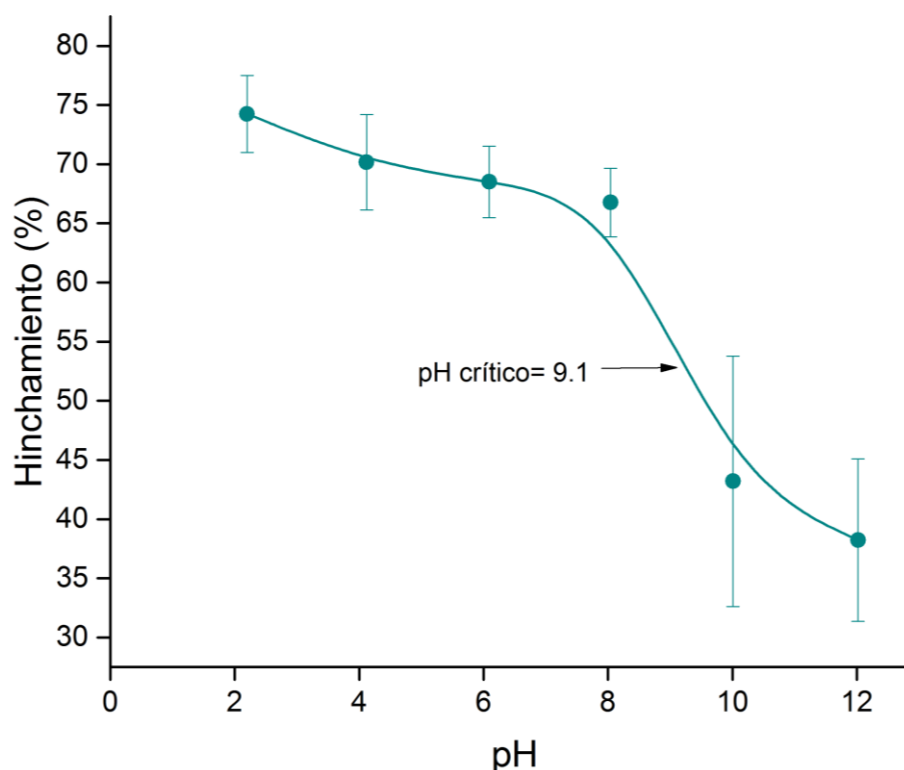
4.5 Determinación de pH crítico

Los resultados obtenidos para la película modificada se muestran en la Tabla 8, a valores bajos de pH, el hinchamiento es mayor y a medida que éste aumenta el hinchamiento disminuye. Cuando el medio es muy ácido el grupo amino presente en las cadenas poliméricas se encuentra protonado y por lo tanto hay una repulsión entre cadenas, pero cuando el medio es alcalino la interacción con el grupo amino es débil por lo que, se encuentra desprotonado, y consecuentemente con hinchamientos bajos.

Tabla 8. Cambio del hinchamiento respecto al cambio de pH.

pH	Hinchamiento (%)
2.2	74 (3)
4.12	70 (4)
6.09	69 (3)
8.04	67 (3)
10.01	43 (10)
12.02	38 (7)

El valor de pH crítico es un indicador de un cambio abrupto en el material, como se puede ver en la Gráfica 8, el valor máximo de hinchamiento se encuentra a pH=2, siguiendo la tendencia de ir disminuyendo un poco cuando el pH va aumentando, pero al llegar a un valor de pH=9.1 (pH crítico) la tendencia se pierde habiendo un cambio drástico en el hinchamiento que ahora disminuye considerablemente. La determinación del pH crítico se realizó con el programa Origin Pro 2015 64Bit® con la función Boltzmann.



Gráfica 8. Determinación de pH crítico de la muestra modificada (PTFE-*g*-MMA_{49%})-*g*-DEAEMA 29% de injerto.

El pK_a reportado para el PDEAEMA es de 7.5 (Darabi, Shirin-Abadi, Jessop, & Cunningham, 2015), el valor de pH crítico de las películas modificadas se encuentra aproximadamente dos unidades por encima del valor del pK_a . Es necesario tomar en cuenta todas las interacciones que pudieran estar presentes en las cadenas poliméricas. Si bien, las principales interacciones son electrostáticas debido a la protonación y desprotonación del átomo de nitrógeno

de la amina, lo que conlleva al hinchamiento de las películas; también están presentes interacciones hidrofóbicas por la presencia de cadenas alifáticas; está reportado que este tipo de interacciones provocan un desplazamiento en el pH crítico, ya que se requiere un mayor grado de protonación y desprotonación para disminuir las interacciones hidrofóbicas (Rogel-Hernández, Licea-Claverie, Cornejo-Bravo, & Arndt, 2003).

4.6 Análisis FTIR-ATR

La película sin modificar de PTFE (Figura 22a) tiene dos señales características atribuidas al estiramiento del enlace CF_2 en 1200 y 1145 cm^{-1} . En la película PTFE-*g*-MMA se observan señales correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico de metilos y metilenos en 2995 cm^{-1} , aparecen señales en 1204 y 1146 cm^{-1} que corresponden al estiramiento del enlace C-F, además en 1727 cm^{-1} está presente la señal debida al carbonilo, esta señal indica que el poli(MMA) está presente en la película (Figura 22d). En la película (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA aparecen dos señales debidas al estiramiento del enlace -C-N- alrededor de 1088 - 1066 cm^{-1} que pertenece al grupo amina en el DEAEMA, también presenta señales del enlace carbonilo -C=O en 1725 cm^{-1} , de igual forma se pueden observar señales que corresponden al estiramiento del enlace CF_2 en 1213 y 1149 cm^{-1} traslapándose las señales del enlace -CO- (Figura 22e); estas señales son un indicativo de la presencia de ambos polímeros en la película. El homopolímero poli(MMA) (Figura 22c), presenta señales en 2950 - 2994 cm^{-1} que corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico de C-H de metilos y metilenos, en 1724 cm^{-1} está presente la señal de carbonilo, además hay señales en 1168 y 1264 cm^{-1} que son características del grupo éster presente en el homopolímero. En el homopolímero poli(DEAEMA) en 1146 cm^{-1} se observan las señales correspondientes al estiramiento del enlace -C-N-, también señales que pertenecen a estiramientos C-H metilos y metilenos en 2804 - 2967 cm^{-1} , el carbonilo en 1725 cm^{-1} y las señales características del grupo éster en 1384 cm^{-1} y 1065 cm^{-1} (Figura 22b).

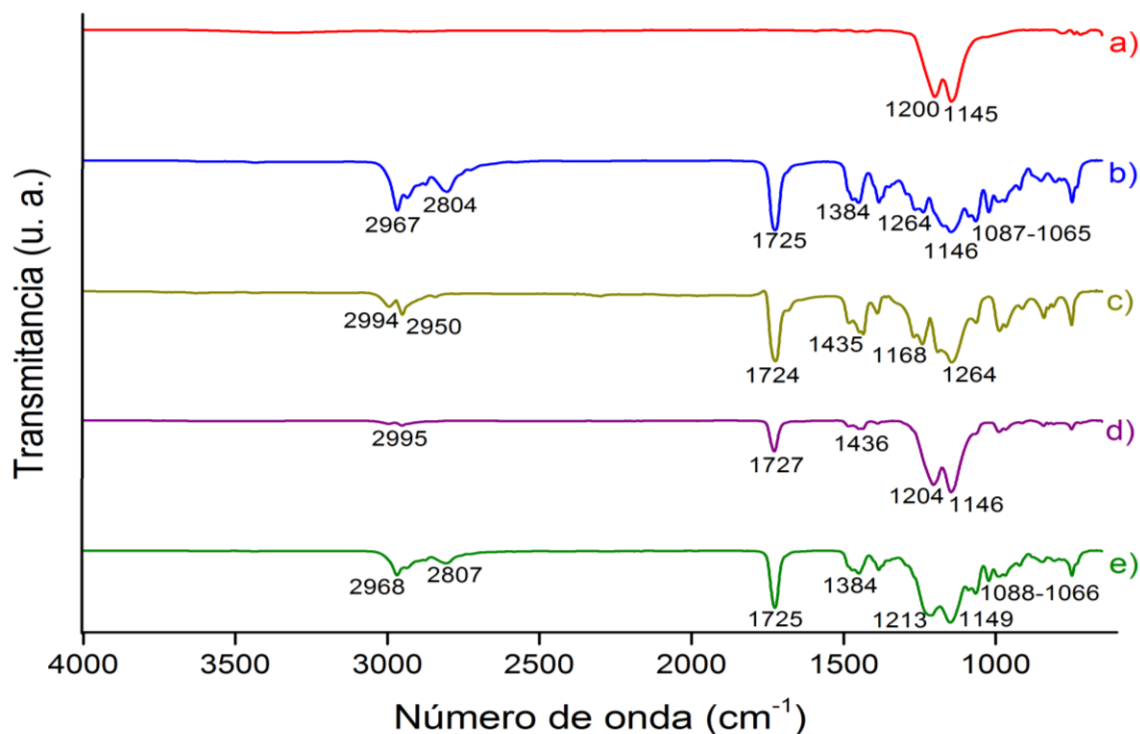


Figura 22. a) PTFE sin modificar b) poli(DEAEMA) c) poli(MMA) d) PTFE-g-MMA 48.5% de injerto e) (PTFE-g-MMA_{49%})-g-DEAEMA 29% de injerto.

4.7 Análisis DSC

El PTFE es conocido por poseer una alta estabilidad térmica y cristalinidad, debido a esto presenta una T_m en 335 °C como se puede observar en la Figura 23a). En la Figura 23d) y 23e) que corresponden a las películas de PTFE con injertos de MMA y DEAEMA sólo se observan temperaturas de fusión (T_m) a 332.3 y 332 °C respectivamente, los valores son menores respecto a la película sin modificar, pero corresponden a PTFE, lo que indica que el material modificado conserva las propiedades térmicas. La Figura 23b) corresponde al homopolímero del DEAEMA y el valor de 358.6 °C se debe a una temperatura de descomposición, la T_g de este polímero se encuentra muy por debajo de la temperatura ambiente, a -129 °C (Jiménez-Morales, Ramos, & Bucio, 2016). Mientras que en la Figura 23c) se observa el homopolímero de MMA en donde se aprecia una T_m en 281.1 °C. Esta temperatura de fusión no se observa en los DSC realizados para las películas injertadas debido a que las cadenas injertadas no son cristalinas si no amorfas.

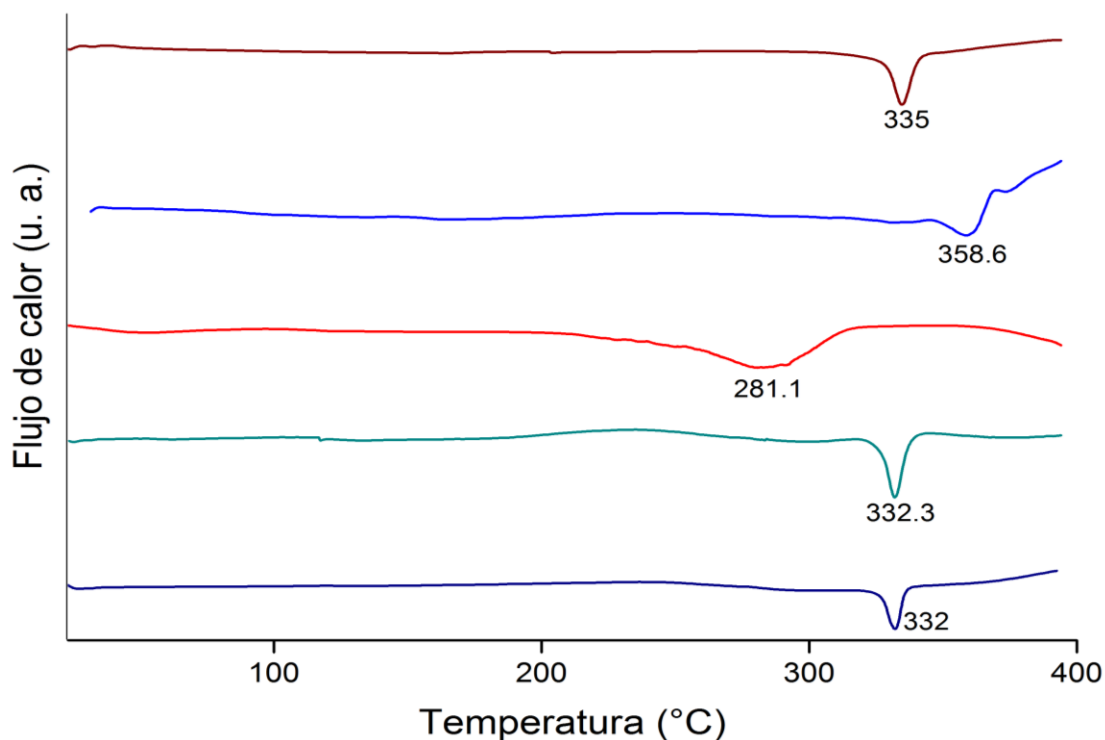


Figura 23. a) PTFE sin modificar b) Poli(DEAEMA) c) Poli(MMA) d) (PTFE-g-MMA_{49%})-g-DEAEMA 22% de injerto e) PTFE-g-MMA 48.5% de injerto.

4.8 Análisis TGA

La estabilidad térmica de las películas es alta como se puede observar en la Figura 24. El PTFE sin modificar (Figura 24a) tiene una temperatura de descomposición (T_d) en 574.1 °C, mientras que las películas (PTFE-g-MMA)-g-DEAEMA y PTFE-g-MMA (Figura 24c y 24e) tienen temperaturas de descomposición mayores, respecto al PTFE; en la Tabla 9 se pueden observar estos valores, entre estas muestras existe una pérdida de masa del 10% a temperaturas muy cercanas entre sí.

El análisis del homopolímero de DEAEMA se observa en la Figura 24 d) y muestra una estabilidad térmica alta, cercana a los 400 °C. Las películas de PTFE injertadas con uno o ambos monómeros siguen conservando la estabilidad térmica de la matriz polimérica, es decir, del PTFE e inclusive presentan un mejor

comportamiento, ya que las temperaturas de descomposición de las películas injertadas son mayores respecto a la T_d del PTFE.

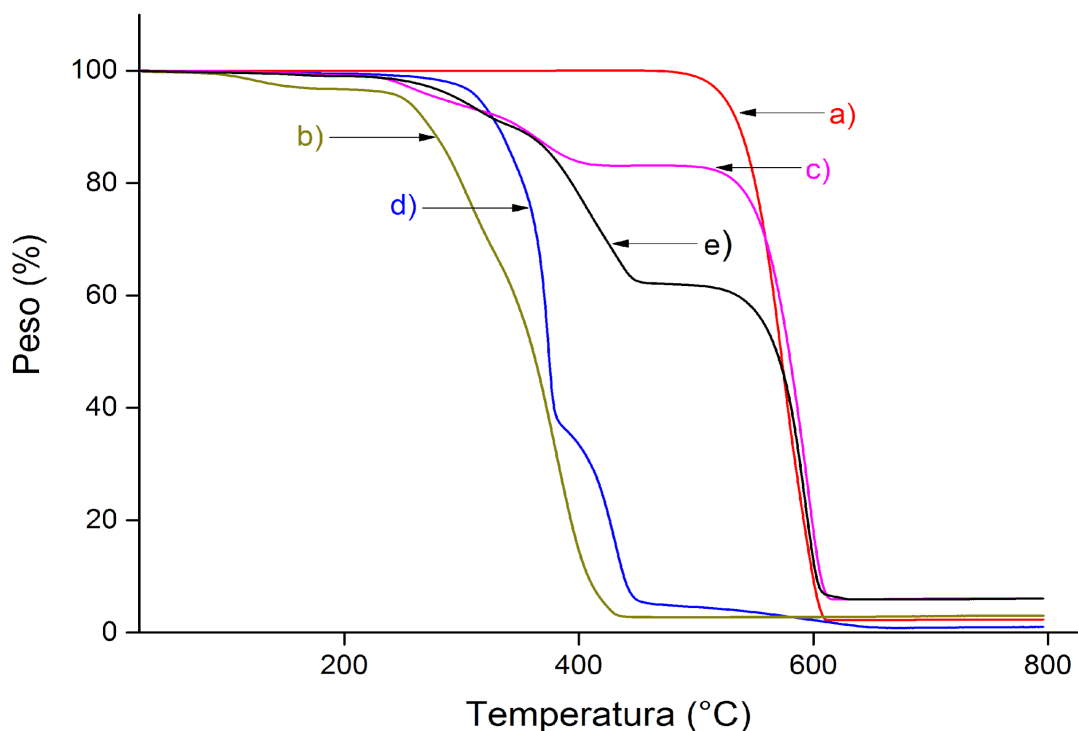


Figura 24. a) PTFE sin modificar b) poli(MMA) c) (PTFE-*g*-MMA_{49%})-*g*-DEAEMA 22% d) poli(DEAEMA) e) PTFE-*g*-MMA 49%

Tabla 9. Datos obtenidos de los termogramas realizados a las películas.

Muestra	Temperatura T_d (°C)	Temperatura 10% pérdida (°C)
a)	574.1	536.7
b)	380.7	272.8
c)	595.1	349.4
d)	373.4	331.1
e)	585.9	342.9

4.9 Carga de nanopartículas de Zn

De acuerdo a la literatura la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc puede llevarse a cabo sin utilizar disolventes orgánicos (Kolodziejczak-Radzimska & Jesionowski, 2014) a temperaturas por debajo de los 100 °C, sin que se requiera agregar algún agente precursor (Rao & Basaveswara Rao, 2015).

4.9.1 Método 1: Variación en la concentración de ZnCl₂

La carga de las nanopartículas de óxido de zinc se hizo en una película de (PTFE-*g*-MMA_{17%})-*g*-DEAEMA con 8% de injerto. En la Tabla 10 se observa que el valor más alto de nanopartículas cargadas en la muestra es del 4%, que se obtuvo a partir de la disolución más concentrada. Los átomos de nitrógeno son capaces de coordinarse con el metal

Tabla 10. *Porcentaje de nanopartículas de óxido de zinc obtenidos a concentraciones distintas.*

Concentración ZnCl ₂ (mg/mL)	Nanopartículas de ZnO (%)
1000	4
100	2

4.9.2 Método 2: Variación en el porcentaje de injerto de las películas de PTFE modificadas

Las películas seleccionadas fueron: (PTFE-*g*-MMA_{21%})-*g*-DEAEMA con 10% de injerto y (PTFE-*g*-MMA_{48%})-*g*-DEAEMA con 29% de injerto. En la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos para este método con una disolución con concentración 500 mg/mL. El mayor porcentaje de nanopartículas de óxido de zinc se obtiene cuando la película modificada contiene un mayor porcentaje de injerto de DEAEMA.

Tabla 11. *Porcentaje de nanopartículas de óxido de zinc obtenidos con porcentajes de injerto distintos.*

Injerto DEAEMA (%)	Nanopartículas de ZnO (%)
10	16
29	20

Ambos métodos pueden cargar nanopartículas de óxido de zinc en las películas modificadas, pero hay una diferencia notable en cuanto a la efectividad, ya que en el método 2 se obtienen porcentajes mucho más altos respecto al método 1, aún cuando el porcentaje de DEAEMA es bajo. Esto puede deberse a la formación de los hidróxidos de zinc favorecida en el método 2, donde el pH es neutro, y debido a que estos compuestos favorecen la formación de las nanopartículas de ZnO (Aneesh et al., 2007). En cambio, en el método 1 el medio es ligeramente ácido lo que se puede inhibir la formación de hidróxido de zinc y por ende la formación de las nanopartículas.

4.10 Ángulo de contacto

4.10.1 Método 1: Variación en la concentración de ZnCl₂

Las películas con nanopartículas de óxido de zinc también fueron sometidas a pruebas de ángulo de contacto para determinar el comportamiento hidrofílico se modifica al introducir las partículas.

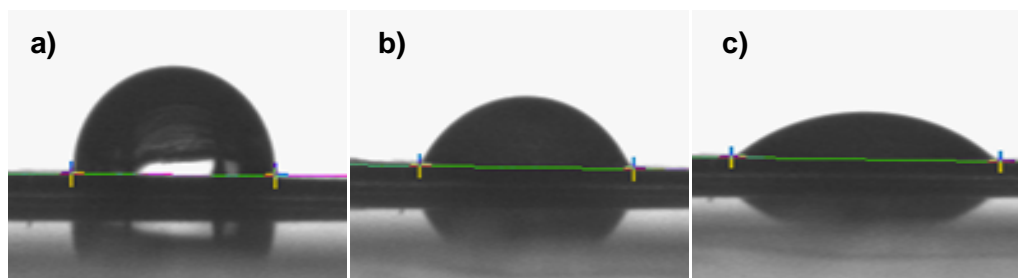


Figura 25. Mediciones de ángulo de contacto (PTFE-*g*-MMA_{17%})-*g*-DEAEMA con 8% de injerto con 4 % de nanopartículas de óxido de zinc. a) $92.2 \pm 0.23^\circ$ a los 0 min. b) $65.1 \pm 1.58^\circ$ a los 5 min. c) $48.5 \pm 0.32^\circ$ a los 10 min.

De acuerdo con las imágenes de la Figura 25 hay un cambio más notable y rápido en la hidrofiliidad de las películas modificadas.

4.10.2 Método 2: Variación en el porcentaje de injerto de las películas de PTFE modificadas

En la Figura 26 se muestra el resultado de la medición de ángulo de contacto en la película que contiene un 16% de nanopartículas de óxido de zinc, es importante notar que, a tiempo cero el comportamiento de la película es altamente hidrofílico, es decir, al caer la gota inmediatamente humecta la superficie a comparación de la película del método 1 en donde al tiempo cero se obtiene un ángulo de contacto que indica una superficie hidrofóbica, esto puede deberse a la cantidad de nanopartículas de ZnO presentes en cada película.

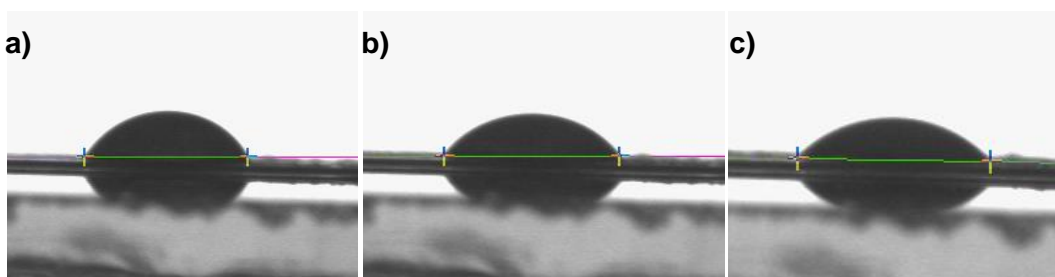


Figura 26. Mediciones de ángulo de contacto (PTFE-*g*-MMA_{21%})-*g*-DEAEMA con 10% de injerto con 16% de nanopartículas de óxido de zinc. a) 59.2 ± 1.50 a los 0 min. b) 52.3 ± 0.21 a los 5 min. c) 42.7 ± 0.20 a los 15 min.

Capítulo 5. Conclusiones

- La modificación de películas de PTFE se llevó a cabo por medio del uso de radiación gamma ionizante obteniendo porcentajes de injertos adecuados para el posterior manejo de las películas, ya que hay un cambio evidente en las propiedades respecto a la película sin modificar.
- El injerto de MMA en la película de PTFE es necesario para poder realizar el segundo injerto de DEAEMA.
- Las mejores condiciones de reacción para obtener (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA son: concentración de monómero del 50-60% v/v en metanol, dosis de 10 kGy y porcentajes de injerto de MMA alrededor de 20 y 30% que se obtienen al irradiar la película de PTFE a bajas dosis, estas condiciones generan injertos entre 8 y 10%.
- Por medio de la técnica de caracterización FTIR-ATR empleada se confirma la presencia de MMA y DEAEMA en la película de PTFE por la aparición de señales de carbonilo en 1727 y 1725 cm^{-1} y señales que corresponden al enlace C-N- en 1088-1066 cm^{-1} . Las técnicas térmicas indican una alta estabilidad térmica, debido a que tienen una temperatura de descomposición de 595.1 °C para la película (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA la y una T_m de 332.3 °C, por lo tanto las películas modificadas siguen conservando las propiedades térmicas del PTFE. Las pruebas de ángulo de contacto muestran un aumento en la hidrofiliidad de las películas modificadas, al tener un ángulo de contacto de 96.7 ± 0.38 °.
- El poli(DEAEMA) tiene la propiedad de pH sensibilidad, la cual se conserva después de injertarlo en la película PTFE-*g*-MMA, el valor crítico en el cual se presenta un cambio en la estructura del material modificado es pH=9.1, debido a la presencia del poli(MMA) y las cadenas alifáticas de los dos polímeros.

- La presencia de poli(DEAEMA) en la película de PTFE hace que se inmovilicen nanopartículas de óxido de zinc en ella, modificando aún más el comportamiento hidrofílico de las películas. Además el pH y la cantidad de DEAEMA son factores que influyen en la carga de nanopartículas de óxido de zinc en las películas modificadas.

Capítulo 6. Continuación

La caracterización de las nanopartículas de óxido de zinc sintetizadas en las películas de (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA se realizará en trabajos posteriores para así obtener mayor información sobre su forma y tamaño.

El polímero (PTFE-*g*-MMA)-*g*-DEAEMA es sensible a los cambios en el pH, por lo que se debería estudiar este comportamiento en la inmovilización de partículas en las cadenas del polímero.

Adicionalmente es necesario realizar los estudios microbiológicos que confirmen las potenciales propiedades antimicrobianas, así como realizar los ensayos de biocompatibilidad correspondientes. Además es necesario crear un metodología que ayude a manipular el tamaño y forma de la partícula inmovilizada, ya que la efectividad depende de esto (Happy Agarwal et al., 2018).

Capítulo 7. Bibliografía

- Abdalla, I., Xu, J., Wang, D., Tong, H., Sun, B., Ding, B., ... Zhu, M. (2019). Investigation of pH-responsive block glycopolymers with different structures for the delivery of doxorubicin. *RSC Advances*, 9(4), 1814–1821.
- Ali, I., Meligi, G. A., Akl, M. R., & Saleh, T. A. (2019). Influence of γ -ray irradiation doses on physicochemical properties of silver polystyrene polyvinyl pyrrolidone nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 226, 250–256.
- Almeida, H., Amaral, M. H., & Lobão, P. (2012). Temperature and pH stimuli-responsive polymers and their applications in controlled and selfregulated drug delivery. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 2(6), 01-10.
- Aneesh, P. M., Vanaja, K. A., & Jayaraj, M. K. (2007). Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method. *Nanophotonic Materials IV*, 6639(2007), 66390J.
- Barsbay, M., & Güven, O. (2018). Nanostructuring of polymers by controlling of ionizing radiation-induced free radical polymerization, copolymerization, grafting and crosslinking by RAFT mechanism. *Radiation Physics and Chemistry*.
- Carey, F. A. (2006). *Química Orgánica (Sexta)*. McGraw-Hill Interamericana.
- Carreher, C. E. (2013). *Introduction to Polymer Chemistry (Tercera)*.
- Chapiro, A. (1962). *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. Francia: John Wiley & Sons, Inc.
- Chapiro, A. (1977). Radiation induced grafting. *Radiation Physics and Chemistry (1977)*, 9(1), 55–67.
- Chauhan, V., Howland, M., Kutzner, B., McNamee, J. P., Bellier, P. V, & Wilkins, R. C. (2012). Biological effects of alpha particle radiation exposure on human monocytic cells. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 215(3), 339–344.

- Chen, Q., Li, S., Feng, Z., Wang, M., Cai, C., Wang, J., & Zhang, L. (2017). Poly(2-(diethylamino)ethyl methacrylate)-based, pH-responsive, copolymeric mixed micelles for targeting anticancer drug control release. *International Journal of Nanomedicine*, 12, 6857–6870.
- Cheremisinoff, N. P. (1996). 2 - Thermal analysis. In N. P. B. T.-P. C. Cheremisinoff (Ed.), *Polymer Characterization* (pp. 17–24). Westwood, NJ: William Andrew Publishing.
- Corsetti, S., McGloin, D., & Kiefer, J. (2016). Comparison of Raman and IR spectroscopy for quantitative analysis of gasoline/ethanol blends. *Fuel*, 166, 488–494.
- Darabi, A., Shirin-Abadi, A. R., Jessop, P. G., & Cunningham, M. F. (2015). Nitroxide-mediated polymerization of 2-(diethylamino)ethyl methacrylate (DEAEMA) in water. *Macromolecules*, 48(1), 72–80.
- Dargaville, T. R., George, G. A., Hill, D. J. T., & Whittaker, A. K. (2003). High energy radiation grafting of fluoropolymers. *Progress in Polymer Science*, 28(9), 1355–1376.
- Fakirov, S. (2019). Condensation polymers: Their chemical peculiarities offer great opportunities. *Progress in Polymer Science*, 89, 1–18.
- Happy Agarwal, Soumya Menon, Venkat Kumar, S., & Rajeshkumar, S. (2018). Mechanistic study on antibacterial action of zinc oxide nanoparticles synthesized using green route. *Chemico-Biological Interactions*, 286, 60–70.
- Harris, F. W. (1981). Introduction to polymer chemistry. *Journal of Chemical Education*, 58(11), 837.
- He, W., & Benson, R. (2017). 8 - Polymeric Biomaterials. In M. B. T.-A. P. E. H. (Second E. Kutz (Ed.), *Plastics Design Library* (pp. 145–164). William Andrew Publishing.
- Jiménez-Morales, A., Ramos, A., & Bucio, E. (2016). *Synthesis of temperature and pH-sensitive graft copolymer containing 2-(diethylamino)ethyl methacrylate and N-vinylcaprolactam onto silicone rubber*. *Open Journal of Polymer Chemistry* (Vol. 06).
- Kariduraganavar, M. Y., Kittur, A. A., & Kamble, R. R. (2014). Chapter 1 -

Polymer synthesis and processing. In S. G. Kumbar, C. T. Laurencin, & M. B. T.-N. and S. B. P. Deng (Eds.), *Natural and synthetic biomedical polymers* (pp. 1–31). Oxford: Elsevier.

- Kocak, G., Tuncer, C., & Bütün, V. (2017). pH-Responsive polymers. *Polymer Chemistry*, 8(1), 144–176.
- Kohane, D. S., & Langer, R. (2008). Polymeric biomaterials in tissue engineering. *Pediatric Research*, 63, 487. Retrieved from <https://doi.org/10.1203/01.pdr.0000305937.26105.e7>
- Kolodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). Zinc oxide-from synthesis to application: A review. *Materials*, 7(4), 2833–2881.
- Koltzenburg, S., Maskos, M., & Nuyken, O. (2017). *Polymer chemistry*. Springer Nature.
- Kónya, J., & Nagy, N. M. (2012). 4 - Radioactive Decay. In J. Kónya & N. M. B. T.-N. and R. Nagy (Eds.) (pp. 49–82). Oxford: Elsevier.
- L'Annunziata, M. F. (2012). Chapter 1 - Radiation physics and radionuclide decay. In M. F. B. T.-H. of R. A. (Third E. L'Annunziata (Ed.), *Handbook of radioactivity analysis* (Third Edit, pp. 1–162). Amsterdam: Academic Press.
- Lakshmi, K. N. S. V., Vasu Naik, V., Lalitha, K., & Tripura Sundari, G. R. B. (2017). An overview of smart characteristics of smart polymers. *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6(6), 650–663.
- Lochab, J., & Singh, V. R. (2004). Acoustic behaviour of plastics for medical applications. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 42(8), 595–599.
- López-Saucedo, F., Flores-Rojas, G. G., Magariños, B., Concheiro, A., Alvarez-Lorenzo, C., & Bucio, E. (2019). Radiation grafting of poly(methyl methacrylate) and poly(vinylimidazole) onto polytetrafluoroethylene films and silver immobilization for antimicrobial performance. *Applied Surface Science*, 473, 951–959.
- Mark, H. (1942). Intermolecular forces and mechanical behavior of high polymers. *Industrial & Engineering Chemistry*, 34(11), 1343–1348.
- Meléndez-Ortiz, H. I., Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A., Jiménez-Páez, V. M., & Bucio, E. (2016). Modification of medical grade PVC with N-

vinylimidazole to obtain bactericidal surface. *Radiation Physics and Chemistry*, 119, 37–43.

- Mishra, P. K., Mishra, H., Ekielski, A., Talegaonkar, S., & Vaidya, B. (2017). Zinc oxide nanoparticles: a promising nanomaterial for biomedical applications. *Drug Discovery Today*, 22(12), 1825–1834.
- Mohammadian-Kohol, M., Asgari, M., & Shakur, H. R. (2018). Effect of gamma irradiation on the structural, mechanical and optical properties of polytetrafluoroethylene sheet. *Radiation Physics and Chemistry*, 145, 11–18.
- Nasef, M. M., & Güven, O. (2012). Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions. *Progress in Polymer Science*, 37(12), 1597–1656.
- Navarrete Cabrera, L. M. (1993). *Introducción al estudio de los radioisótopos* (Segunda Ed).
- Nemani, S. K., Annavarapu, R. K., Mohammadian, B., Raiyan, A., Heil, J., Haque, M. A., ... Sojoudi, H. (2018). Surface modification of polymers: Methods and applications. *Advanced Materials Interfaces*, 5(24), 1801247.
- Osorio-Delgado, M. A., Henao-Tamayo, L. J., Velásquez-Cock, J. A., Cañas-Gutierrez, A. I., Restrepo-Múnera, L. M., Gañán-Rojo, P. F., ... Castro-Herazo, C. I. (2017). Aplicaciones biomédicas de biomateriales poliméricos. *Dyna*, 84(201), 241.
- Park, J., & Lakes, R. S. (2007). 1.1 Definition of Biomaterials. *Biomaterials: An introduction: Third edition*.
- Rangel, J. W. (2012). Aplicación de la irradiación gamma. *ININ-Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares- México*, 5. Retrieved from [http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/Aplicacion de la irradiacion.pdf](http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/Aplicacion_de_la_irradiacion.pdf)
- Rao, N. S., & Basaveswara Rao, M. V. (2015). Structural and optical investigation of ZnO nanopowders synthesized from zinc chloride and zinc nitrate. *American Journal of Materials Science*, 5(3), 66–68.
- Rogel-Hernández, E., Licea-Claveríe, A., Cornejo-Bravo, J. M., & Arndt, K.-

F. (2003). Preparación de hidrogeles anfílicos sensibles a diferentes valores de pH utilizando monómeros ácidos con espaciadores hidrofóbicos . *Revista de La Sociedad Química de México*.

- Rudin, A., & Choi, P. (2013). Chapter 1 - Introductory concepts and definitions. In A. Rudin & P. B. T.-T. E. of P. S. & E. (Third E. Choi (Eds.), *The elements of polymer science & engineering (Third Edition)* (pp. 1–62). Boston: Academic Press.
- Siddiqi, K. S., ur Rahman, A., Tajuddin, & Husen, A. (2018). Properties of zinc oxide nanoparticles and their activity against microbes. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 141.
- Skoog, D., Holler, F., & Nieman, T. (2008). *Principios de analisis instrumental. CENGAGE Learning* (Sexta edic).
- Stamm, M. (2008). *Polymer surfaces and interfaces*. (M. Stamm, Ed.) (Fisrt). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Temuujin, J., Surenjav, E., Ruescher, C. H., & Vahlbruch, J. (2019). Processing and uses of fly ash addressing radioactivity (critical review). *Chemosphere*, 216, 866–882.
- Teo, A. J. T., Mishra, A., Park, I., Kim, Y.-J., Park, W.-T., & Yoon, Y.-J. (2016). Polymeric biomaterials for medical implants and devices. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2(4), 454–472.
- Yuan, Y., & Lee, T. R. (2013). Contact Angle and Wetting Properties BT - Surface Science Techniques. In G. Bracco & B. Holst (Eds.) (pp. 3–34). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.